

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

JOÃO VITOR FERREIRA DUQUE

**UM NOVO PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO TÉRMICO: PRODUÇÃO DE
HIDROCARBONETOS COM ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE POLIETILENO**

Vitória, Outubro de 2013.

JOÃO VITOR FERREIRA DUQUE

**UM NOVO PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO TÉRMICO: PRODUÇÃO DE
HIDROCARBONETOS COM ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE POLIETILENO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Ferreira Martins.

Vitória, Outubro de 2013

JOÃO VITOR FERREIRA DUQUE

**UM NOVO PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO TÉRMICO: PRODUÇÃO DE
HIDROCARBONETOS COM ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE POLIETILENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Márcio Ferreira Martins - Orientador

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando – Examinador interno

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Prof. Dra. Thamy Cristina Hayashi– Examinador externo

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais esta etapa em minha vida.

Aos meus familiares que tanto amo por todo apoio e por toda confiança que depositaram em mim.

Agradeço ao meu orientador por ter sido mais que um professor, um grande amigo que acreditou no desafio e me ajudou a concretizá-lo.

Agradeço aos meus docentes pelo conhecimento que me foi passado, fortalecendo minha habilidade de raciocinar sobre um problema e com isso desenvolver soluções.

Agradeço aos amigos que acreditaram em meu potencial e sempre estiveram do meu lado, torcendo sempre pelo melhor.

RESUMO

É evidente a grandeza da indústria do petróleo e de seus derivados nos dias atuais. Associado a isso está a enorme variedade de produtos consumidos que são produzidos a partir dos mais diversos tipos de plásticos, gerando uma quantidade considerável de impactos ambientais e sócio-econômicos devido ao seu descarte incorreto e irresponsável. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo propor um novo processo de conversão térmica, como alternativa, para transformá-los em um possível combustível. As análises elementares detectaram somente quantidades de carbono e hidrogênio. Nas análises imediatas, devido a não existência de normas para testes padrão, somente foram determinadas as quantidades de umidade e cinzas, sendo o material volátil obtido por diferença. O poder calorífico superior das amostras verificadas foi entre 31 – 49 MJ kg⁻¹. Foram realizados ensaios de Termogravimetria (TG) entre 30 – 700 °C, com três taxas de aquecimento (2, 20 e 100 K min⁻¹) em duas atmosferas, inerte (N₂) e oxidante (ar), e também de Calorimetria diferencial de varredura (CDV) entre 20 – 600 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹. Os resultados mostram concordância com a análise imediata, para cinzas e umidade. Os teores de carbono fixo e material volátil foram determinados através de balanço de massa, confrontando os resultados das análises realizadas. A partir dos dados obtidos nas CDVs, os parâmetros cinéticos de Arrhenius, energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial, para a reação global de pirólise foram calculados. O craqueamento térmico de resíduos de polietileno foi realizado de duas maneiras distintas, por meio do uso de energia elétrica e também através de combustão smoldering, onde uma análise de parâmetros foi realizada. Os produtos recuperados foram analisados e um alto poder calorífico foi encontrado. Devido a grande quantidade de material volátil, o uso de resíduos de materiais plásticos sugere a co-gasificação com material carbonoso para atingir as temperaturas de pirólise e garantir a sustentação energética do processo.

Palavras chave: Análises térmicas, Combustão, Craqueamento, Plásticos, Resíduos.

ABSTRACT

The huge variety of products consumed are produced from various types of plastics, generating a considerable amount of environmental and socioeconomic problems due to their incorrect disposal and irresponsible. In this context, this study proposes a new thermal cracking conversion process, as an alternative, to turn the polyethylene (PE) residue into a noble hydrocarbon. For that, a detailed thermochemical characterization was performed. Elemental analysis detected only amounts of carbon and hydrogen. The proximate analysis, due to lack of standards for this specific waste material, was possible to determine, only, the amount of moisture and ash. Volatile material was obtained by difference, up to 98 wt.%. The PE calorific value was between 31 – 49 MJ kg⁻¹. The thermogravimetry analysis (TGA), between 30 – 700 °C, and at three heating rates (2, 20 e 100 K min⁻¹), and under two atmospheres, inert (N₂) and oxidant (air) was carried out. The results show agreement with proximate analysis for ash and moisture. Also, the TGA reveals that the PE sample can be converted into one to three mechanism steps, depending on the number of recycle and on the type. The differential scanning calorimetry (DSC) was carried out for PE samples and for the product recovery from the process. From the data obtained in the DSC, the Arrhenius kinetic parameters were established for an overall reaction mechanism for PE pyrolysis. The trial for the product shows that almost all quantity produced can be used as fuel. To verify the efficacy of the new process, the cracking of waste polyethylene was also performed in a electric way. The recovered products were analyzed and a high calorific value was found. However, due to the large amount of volatile material, we suggest that the PE co-combustion with a carbonaceous material can reach temperatures enough to convert all PE into a noble hydrocarbon, and ensuring self-sustening process.

Keywords: Thermal analysis, Combustion, Cracking, Plastics, Wastes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cadeia Petroquímica.....	18
Figura 2 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis.....	19
Figura 3 - Unidades repetidas dos materiais poliméricos mais comuns.....	21
Figura 4 - Representação esquemática de estruturas moleculares (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada com ligações cruzadas.....	22
Figura 5 - Principais Resinas Termoplásticas Consumidas no Brasil (2011).	23
Figura 6 - Modelo da molécula de Polietileno.....	24
Figura 7 - Cadeia principal do PEBD e PEAD.....	24
Figura 8 - Processos Utilizados na Produção dos Transformados Plásticos – 2010.	25
Figura 9 - Moldagem por Extrusão.....	26
Figura 10 - Moldagem por Injeção.....	26
Figura 11 - Moldagem por Injeção / Sopros.....	27
Figura 12 - Moldagem por Rotação.....	27
Figura 13 - Consumo Aparente de Transformados Plásticos no Brasil.....	29
Figura 14 - Consumo per capita de resinas termoplásticas no Brasil.....	29
Figura 15 - Consumo per capita de resinas termoplásticas no Brasil e no Mundo – Kg/hab.....	30
Figura 16 - Utilização dos plásticos nos diversos setores.....	30
Figura 17 - Desempenho da indústria brasileira de transformados plásticos.....	31
Figura 18 - Geração de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil (ton/ano).....	32
Figura 19 - Composição Gravimétrica Média do RSU no Brasil.....	33
Figura 20 - Etapas básicas da reciclagem.....	35
Figura 21 - Destinação final dos Resíduos Plásticos na Europa 2006-2011.....	36
Figura 22 - Fluxo da logística reversa aplicado à cadeia de plásticos.....	37
Figura 23 - Etapas do processo da reciclagem mecânica.....	38
Figura 24 - Monitoramento dos índices de Reciclagem Mecânica de plásticos no Brasil.....	38
Figura 25 - Índice de Reciclagem Mecânica de Plástico Pós consumo – Brasil no Contexto Mundial.....	39
Figura 26 - Gráfico de TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).....	46
Figura 27 - Principais tipos de curvas termogravimétricas.....	47
Figura 28 - Comparação entre as curvas TG e DTG.....	48

Figura 29 - Comparação de Curvas TG / DTG. (b), (c) e (d) exibem reações sobrepostas.....	49
Figura 30 - Curva ATD. a) Variação da capacidade calorífica, b) Reação exotérmica e c) Reação endotérmica.	54
Figura 31 - Calorimetria diferencial de varredura para amostras de PEBD.....	56
Figura 32 - Amostra de Polietileno Virgem (5X).	68
Figura 33 - Amostras de resíduos de Polietileno moídos. a) Virgem e b) Reciclado (5X).	69
Figura 34 - Amostra de Polietileno biodegradável (5X).	69
Figura 35 – Equipamento para Análise Elementar - CE Instruments/EA 1110.....	70
Figura 36 - SDT Q600 da TA Instruments.	73
Figura 37 - Análises Termogravimétricas e Derivadas. (Linha) Atmosfera Oxidante, (+) Atmosfera Inerte.	74
Figura 38 - Calorimetria Diferencial de Varredura para amostras de Polietileno.....	78
Figura 39 - Esquema de funcionamento da Bancada Experimental.....	82
Figura 40 – Produtos gasosos, condensado e líquido de resfriamento.....	83
Figura 41 - Redução total média de massa do resíduo de plástico pelo processo de conversão térmica por energia elétrica, para o 1º e 2º ensaio.	85
Figura 42 - Célula de combustão em meio poroso, com sistema de micro amostragem e aquisição de dados.....	87
Figura 43 - Seção transversal do reator (a) Na altura das entradas de ar (b) Na altura da coroa de termopares.	87
Figura 44 - Bancada de testes - Aparato Experimental.....	88
Figura 45 - Evolução da temperatura– Ensaio 1.	90
Figura 46 - Parâmetros 1º Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z e b) velocidade em função de z.	91
Figura 47 - Encolhimento do leito em vários instantes.	91
Figura 48 - Evolução da temperatura – Ensaio 1 e Ensaio 2.	92
Figura 49 - Parâmetros 1º e 2º Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z b) velocidade em função de z.	93
Figura 50 - Evolução da temperatura – Ensaio 2 e Ensaio 4.	94
Figura 51 - Parâmetros 2º e 4º Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z b) velocidade em função de z.	94
Figura 52 - Evolução da temperatura – Ensaio 5 e Ensaio 6.	95

Figura 53 - Parâmetros 5° e 6° Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z b) velocidade em função de z.	96
Figura 54 - Amostra do material sólido pastoso recuperado.	97
Figura 55 - Análise termogravimétrica do material sólido pastoso recuperado.	98
Figura 56 - (a) Grãos de Polietileno Virgem, (b) Grãos de Resíduos de Polietileno, (c) Resíduos de Polietileno Moído.	111
Figura 57 - Esquema Simplificado do Balanço de Energia do Processo.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características e aplicações dos principais tipos de plásticos	20
Tabela 2 - Plásticos constituintes do grupo dos termoplásticos e dos termorrígidos.	21
Tabela 3 - Principais características do PEAD e PEBD.	25
Tabela 4 - Poder calorífico de diversos materiais.....	40
Tabela 5 - Análises Elementar e Imediata do Polietileno - Revisão Bibliográfica.....	44
Tabela 6 - Análises Elementar e Imediata do Polietileno.	72
Tabela 7 - Faixas de temperatura de Pirólise.....	75
Tabela 8 - Faixas de temperatura de Combustão.	76
Tabela 9 - Picos de Temperaturas nos processos de conversão.....	79
Tabela 10 - Poder Calorífico das Amostras de PE	79
Tabela 11 - Parâmetros Cinéticos para Equação Global de Pirólise.....	81
Tabela 12 - Comparação das propriedades físico-químicas do produto obtido e de combustíveis padrões.	84
Tabela 13 - Poder Calorífico Superior de alguns combustíveis.....	84
Tabela 14 - Condições experimentais na célula de combustão.	89
Tabela 15 - Porcentagem de material recuperado durante a combustão.....	96
Tabela 16 - Porcentagem de cinzas.....	97
Tabela 17 - PCS do Polietileno possível de ser utilizado.	111
Tabela 18 - Comparação dos Resultados Experimentais.	115
Tabela 19 - Rendimento energético.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química
ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABS – Terpolímero Acrilonitrilo / Estireno / Butadieno
ASTM - Sociedade Americana de Testes de Materiais
ATD – Análise Térmica Diferencial
BPE – Polietileno Biodegradável
CDV – Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG – Derivada da Análise Termogravimétrica
EPS – Poliestireno Expandido
EVA - Poliacetato de Etileno Vinil
ICTA - Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas
IST - Instituto Superior Técnico de Lisboa
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
PCI – Poder Calorífico Inferior
PCS – Poder Calorífico Superior
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PEMD – Polietileno de Média Densidade
PET – Politeraftalato de Etileno
PLASTIVIDA – Instituto Sócio Ambiental dos Plásticos
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
PU – Poliuretano
PVC – Policloreto de Vinila
RSU – Resíduo Sólido Urbano
TG – Análise Termogravimétrica
VPE – Polietileno Virgem
WRPE – Resíduo de Polietileno Reciclado
WVPE – Resíduo de Polietileno Virgem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Materiais Plásticos	17
2.1.1	Obtenção Dos Materiais Plásticos.....	17
2.1.2	Tipos e Classificações de Materiais Plásticos	19
2.1.3	O Polietileno	23
2.1.4	Processos de Transformação dos Materiais Plásticos	25
2.1.5	A Indústria Do Plástico No Brasil e No Mundo	28
2.1.6	Resíduos de Materiais Plásticos.....	32
2.1.7	Reciclagem.....	34
2.2	Comportamento Termoquímico Dos Materiais Plásticos.....	42
2.2.1	Análise Elementar e Imediata.....	43
2.2.2	Análise Termogravimétrica (TG).....	46
2.2.3	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)	53
2.3	Processos de Conversão Térmica Dos Materiais Plásticos	57
2.3.1	Mecanismos de Degradação e Tecnologias de Conversão Térmica Dos Materiais Plásticos	57
2.3.2	Produtos Obtidos da Conversão Térmica do Polietileno	62
3	CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA	68
3.1	Amostras de Polietileno.....	68
3.2	Análises Termoquímicas.....	70
3.2.1	Análise Elementar e Imediata.....	70
3.2.2	Análise Termogravimétrica (TG).....	72
3.2.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV).....	77
3.2.4	Poder Calorífico.....	79

3.2.5	Parâmetros Cinéticos	80
4	CRAQUEAMENTO TÉRMICO	82
4.1	Bancada Experimental – Por Resistência Elétrica	82
4.2	Reator de Combustão Auto Sustentável	86
5	CONCLUSÕES	99
5.1	Propostas Para Trabalhos Futuros	100
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	APÊNDICE A – Balanço de massa e energia do processo.....	111

1 INTRODUÇÃO

A ênfase à preservação e conservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável é constantemente abordada e discutida em eventos que envolvem diversas nações e organizações. Entre os diversos danos causados ao meio ambiente, um dos responsáveis são os resíduos plásticos. Esses resíduos, em geral, são descartados de maneira indevida no meio ambiente e levam muito tempo para sofrerem degradação natural. Além dos danos causados pelo descarte incorreto, se queimados de maneira indiscriminada, podem produzir substâncias tóxicas prejudiciais à saúde humana, a fauna e a flora. Uma possibilidade de reaproveitamento é a valorização desses resíduos para aproveitamento energético.

O grande aumento na quantidade de artefatos plásticos produzidos e consumidos no Brasil tem contribuído para a crescente produção de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), uma vez que uma porcentagem elevada desses resíduos é atribuída aos plásticos. Os plásticos são utilizados em vários setores da atividade econômica. No Brasil, as porcentagens mais elevadas de utilização de materiais plásticos situam-se nos setores de embalagens alimentícias, embalagens diversas, construção civil, utilidades domésticas dentre outros. Em 2012, o consumo aparente de transformados plásticos atingiu a marca de 7.127 mil toneladas, onde o polietileno representa o maior volume de polímeros termoplásticos em uso na atualidade, em torno de 43% (Abiplast, 2012).

Apenas 21,7% em massa deste resíduo plástico produzido são mecanicamente reciclados, a maior parte restante é levada aos aterros ou lixões (Plastivida, 2012). Todo este material poderia ser incinerado de maneira controlada, e desta forma reduzir em até 90% a massa do volume aterrado, utilizando seu conteúdo energético para gerar gases combustíveis e energia alternativa.

A palavra reciclagem ganhou destaque a partir do final da década de 1980, quando foi constatado que as fontes de petróleo e de outras matérias-primas não renováveis estavam se esgotando rapidamente, e que havia falta de espaço para a disposição de resíduos e de outros rejeitos na natureza.

Plastics Europe (2012) destaca o crescimento da taxa de reaproveitamento de resíduos de materiais plásticos nos países da Europa quando comparada à destinação final em aterros sanitários. Esse reaproveitamento, que ocorre das mais variadas formas, simboliza uma tendência global de maior preocupação com a destinação final dos RSU gerados, o que acarreta em novos estudos e consequentemente o surgimento de novas tecnologias que proporcionam o desenvolvimento de novas técnicas e procedimentos.

A Reciclagem Termoquímica é um importante método de aproveitamento de resíduos plásticos, consiste na sua decomposição térmica ou química, e o seu objetivo é a recuperação dos componentes químicos individuais que servem como combustível para obtenção de energia e também como matéria-prima, em refinarias ou centrais petroquímicas, para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade.

A recuperação da energia contida nos materiais plásticos através de processos térmicos está sendo investigada em diversas partes do mundo. A energia contida em 1 kg de plástico é equivalente à contida em 1 kg de óleo combustível. Além da economia e da recuperação de energia, com a reciclagem ocorre ainda uma redução de 70 a 90% da massa do material, restando apenas um resíduo inerte esterilizado (CARNEIRO, 2009).

A principal motivação da conversão térmica é o aproveitamento do potencial energético contido nos resíduos plásticos. Esses, quando misturados a outros tipos de resíduos, contribuem para aumentar o Poder Calorífico Inferior (PCI) dos mesmos, valorizando-os energeticamente, e permitindo combustões mais completas e temperaturas mais elevadas.

Independente do processo de conversão térmica que se pretende empregar durante o tratamento de qualquer tipo de resíduo, em particular os de materiais plásticos, o prévio conhecimento de sua composição elementar e imediata e de alguns outros comportamentos termoquímicos básicos (por exemplo: termogravimetria e poder calorífico) é de fundamental importância para se entender os mecanismos envolvidos em cada etapa do processo estudado. Dessa forma, é possível analisar e

interpretar os resultados obtidos, e formular as estratégias para abordar o problema de forma segura e eficaz.

Baseado nas considerações apresentadas os seguintes objetivos geral e específico foram formulados para o presente trabalho:

- Propor um novo processo de conversão térmica para tratamento de resíduos de materiais termoplásticos, para obter um produto mais nobre cujo valor comercial seja superior ao do resíduo, trazendo vantagens econômicas e ambientais.
- Realizar a caracterização termoquímica de resíduos termoplásticos, visando propor um mecanismo para sua conversão térmica,
- Obter um produto leve derivado do craqueamento térmico de resíduos plásticos, capaz de ser posteriormente refinado em combustíveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Plásticos

Os plásticos fazem parte da família dos Polímeros, que são moléculas longas compostas de entidades estruturais denominadas unidades meros, estes caracterizados por uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos que são sucessivamente repetidas ao longo de uma cadeia. "Mero" origina-se da palavra Grega *meros*, que significa parte; conseqüentemente um único mero é denominado monômero; o termo polímero por sua vez foi criado para identificar a união de muitos meros. Em outras palavras, "Mero" denota a unidade repetida numa cadeia polimérica, sendo o "monômero" uma molécula constituída de um único mero.

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais são comuns em plantas e animais. Os sintéticos, tais como os plásticos, são obtidos através de reações químicas. Suas propriedades, como por exemplo, resistência mecânica e temperatura de degradação são determinadas pelo tamanho e pela estrutura de suas moléculas. Outra importante propriedade é a grande maleabilidade, o que os tornam facilmente transformáveis mediante ao emprego de calor e pressão, servindo de matéria prima para fabricação dos mais variados tipos de objetos.

A origem da palavra plástico vem do grego *plastikós*, que significa adequado à moldagem. Eles são produzidos através do processo químico de polimerização, que ocorre em reatores sob determinadas condições de temperatura e pressão, resultando na união química dos monômeros.

2.1.1 Obtenção Dos Materiais Plásticos

Os materiais plásticos são obtidos em sua maioria a partir do petróleo. Depois que ele é extraído, passa por um processo de refino que produz uma série de subprodutos, como a gasolina, óleo diesel, gás liquefeito do petróleo e nafta.

No Brasil, a nafta é a principal matéria-prima na cadeia produtiva do plástico, seguida do gás natural. Inicialmente, ela passa por um processo chamado craqueamento térmico, que resulta nos petroquímicos básicos, tais como eteno, propeno e aromáticos (Abiquim, 2011).

O processo de craqueamento é conhecido como a primeira geração na cadeia petroquímica, Figura 1. Os petroquímicos básicos obtidos, por sua vez, são os insumos para a produção das resinas plásticas, que fazem parte da segunda geração na cadeia. Estas servem para as empresas transformadoras de plásticos, terceira geração, fabricarem embalagens, brinquedos, componentes automotivos, utilidades domésticas, peças para a indústria eletroeletrônica e para a construção civil, dentre uma infinidades de outras aplicações (Braskem, 2009).

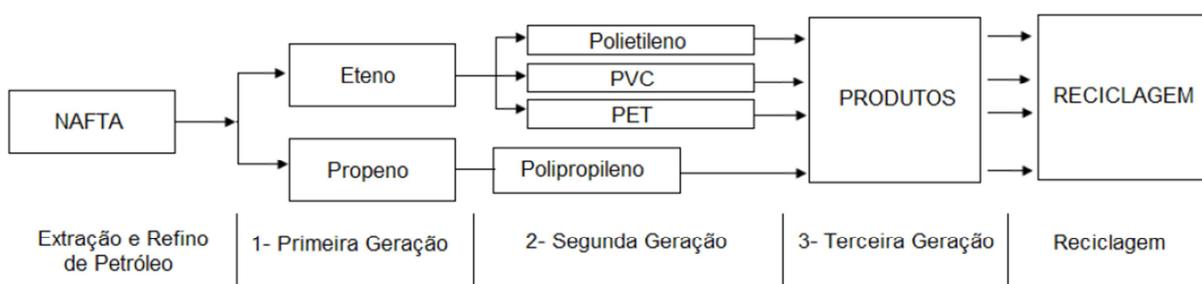


Figura 1 - Cadeia Petroquímica

O crescente consumo de produtos industrializados de todas as espécies e uma maior utilização de plásticos como, sacolas de supermercado, sacolas de feiras e embalagens em geral, evidência uma maior poluição devido ao descarte inadequado destes materiais. Segundo Saraiva (2007), os plásticos derivados de petróleo são inerentemente muito resistentes ao ataque da natureza, sendo duráveis durante todo o seu ciclo de vida. A aproximação entre Universidades e Empresas, desenvolvendo um trabalho conjunto na área de Ciência e Tecnologia de polímeros, tem dado uma nova perspectiva ao segmento.

O desenvolvimento de polímeros a partir de fontes renováveis como milho, mandioca, batata e cana de açúcar, Figura 2, tem aumentado o interesse mundial para a obtenção de materiais biodegradáveis. Estes, se submetidos à condições apropriadas de compostagem, perdem suas propriedades físico-químicas em um

curto espaço de tempo e se decompõem em dióxido de carbono, metano, água, compostos orgânicos e inorgânicos (MÜLLER et al., 2012).

Segundo Brasil (2007) a utilização de plásticos biodegradáveis é uma boa opção para preservar o meio ambiente, porém seu elevado custo diminui a atratividade do mercado. Este tipo de plástico demora no máximo cerca de seis meses para ser degradado, contra os cerca de cem anos do plástico comum. No entanto, eles possuem alguns inconvenientes, pois necessitam de ambiente ótimo para se decompor. Caso não sejam descartados em lugares apropriados, não se biodegradam, podendo ainda gerar resíduos que podem afetar os lençóis freáticos e o próprio solo.

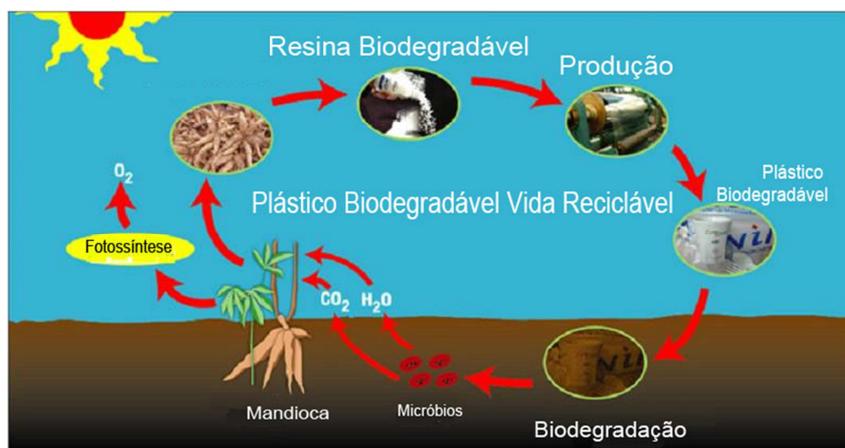


Figura 2 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis. Fonte: Brasil, 2007.

2.1.2 Tipos e Classificações de Materiais Plásticos

Além dos polímeros clássicos produzidos e comercializados há alguns anos, a cada dia novos polímeros surgem oriundos das pesquisas científicas e tecnológicas motivadas por aspectos ambientais e econômicos. A Figura 3 mostra uma listagem das unidades repetidas dos materiais poliméricos mais comuns encontrados no mercado, e a Tabela 1 suas principais características e aplicações. Devido a grande variedade de materiais poliméricos existentes, torna-se necessário selecioná-los em grupos que possuam características comuns, que facilitem a compreensão e o estudo de suas propriedades.

Tabela 1 - Características e aplicações dos principais tipos de plásticos

Tipo de plástico	Características	Exemplos de aplicações
Politeraftalato de etileno (PET)	Transparente, resistente ao calor, impermeável à gases e à umidade.	Garrafas de água e de refrigerantes, embalagens de produtos alimentícios, fibras têxteis, etc.
Poliétileno de alta densidade (PEAD)	Rígido, resistente a produtos químicos e a umidade, permeável a gases, fácil de produzir e de moldar.	Garrafas de leite, água e sucos, garrafas para produtos químicos domésticos, garrafas de álcool, embalagens de iogurte e de manteiga, brinquedos, tanques de combustível, etc.
Policloreto de Vinila (PVC)	Versátil, rígido / flexível, resistente à gordura e a produtos químicos.	Embalagens de alimentos, garrafas para detergentes líquidos, embalagens para aplicações médicas, isolamento de fios e cabos, tubos e conexões para água, calçados, revestimentos, etc.
Poliétileno de Baixa Densidade (PEBD)	Fácil de transformar, impermeável a umidade, flexível, fácil de selar	Embalagens de alimentos, garrafas, sacos industriais, sacos para o lixo, lonas agrícolas, filmes, etc.
Polipropileno (PP)	Resistente a produtos químicos e ao calor, versátil, permeável a umidade e a gordura.	Embalagens para massas e bolachas, recipientes de iogurte e de manteiga, seringas descartáveis, acessórios médico-cirúrgicos, fibras e fios têxteis, peças de automóvel, utilidades domésticas, etc.
Poliestireno (PS)	Transparente ou opaco semi-áspero, vidrado, rígido, frágil, leve e funde à 95°C. Não é resistente a solventes.	Pratos, talheres, copos para água e café descartáveis, embalagens de alimentos, aparelhos de som e televisões, revestimento de frigoríficos, capas de CD's, etc.
Outros	Inclui todas as outras resinas e combinações de várias resinas. Exemplos: poliamidas (PA), copolímeros acrilonitrilo / estireno / butadieno e acrilonitrilo / estireno (ABS/SAN), polimetacrilato de metilo (PMMA), acrílicos, poliuretano (PU) e resinas fenólicas.	

Fonte: Adaptado de COSTA, 2006.

<i>Polímero</i>	<i>Unidade Repetida</i>
Polietileno (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Cloreto de polivinila (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Poli(etileno tereftalato) (PET, um poliéster)	
Polipropileno (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Poliestireno (PS)	

Figura 3 - Unidades repetidas dos materiais poliméricos mais comuns. Fonte: Callister, 2008.

Os materiais poliméricos podem ser agrupados em dois grandes grupos: os termoplásticos e os termorrígidos. A Tabela 2 apresenta uma listagem não exaustiva dos principais polímeros de interesse industrial que integram esses grupos.

Tabela 2 - Plásticos constituintes do grupo dos termoplásticos e dos termorrígidos.

Termoplásticos	Termorrígidos
Politeraftalato de etileno (PET)	Poliuretano (PU)
Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	Resinas alquílicas
Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	Poliâmidas
Policloreto de Vinila (PVC)	Resinas Epoxídicas
Polipropileno (PP)	Poliésteres
Poliestireno (PS)	Resinas fenólicas
Poliestireno Expandido (EPS)	Baquelite
Terpolímero Acrilonitrilo/Estireno/Butadieno (ABS)	Poliacetato de Etileno Vinil (EVA)
Acrílicos	
Acetais	
Policarbonatos	

Fonte: Adaptado de COSTA, 2006

Os polímeros com cadeias lineares, ramificadas ou não, Figura 4, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento mantendo suas propriedades, são denominados termoplásticos. Em geral, eles são menos rígidos e duráveis, no entanto, se submetidos ao aquecimento, voltam à sua forma original, inúmeras vezes. Podem ser submetidos à processos de reciclagem mecânica, tomando a forma de novos produtos, e são facilmente maleáveis para produzir filmes, fibras e embalagens.

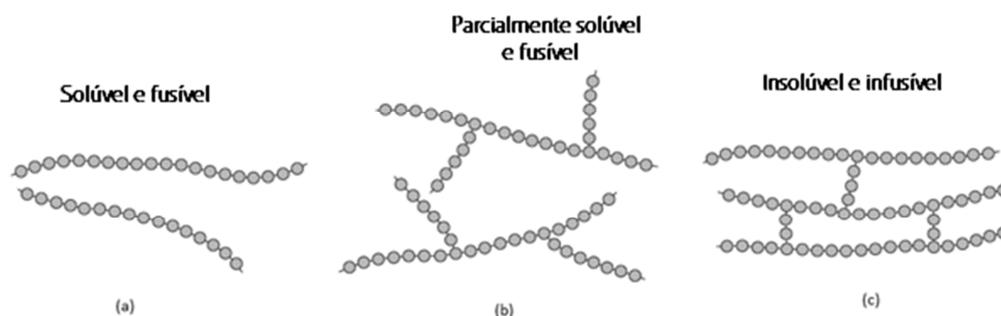


Figura 4 - Representação esquemática de estruturas moleculares (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada com ligações cruzadas. Fonte: Callister, 2008.

Os polímeros termorrígidos, devido à reticulação (ligações cruzadas) existente entre as cadeias poliméricas, são aqueles que não conseguem voltar à sua forma original quando aquecidos, permitem apenas aquecimentos excessivos, o que leva a sua total degradação. Em geral, são rígidos e duráveis, podem ser utilizados na fabricação de peças para automóveis e aeronaves, na fabricação de pneus, dentre outros.

Neste ponto destaca-se outra maneira de classificar os materiais plásticos, de acordo com sua procedência, eles podem ser classificados como virgem ou como reciclados. Os virgens são aqueles oriundos de matérias primas obtidas diretamente das indústrias petroquímicas, e são transformados em produtos e artefatos plásticos pela primeira vez nas indústrias de transformação e enviados aos mercados consumidores na forma dos mais variados tipos de produtos. Por outro lado, o plástico reciclado, é aquele obtido a partir de matéria prima processada derivada de resíduos sólidos urbanos ou de resíduo industrial inerente ao processo de fabricação, ou seja, é o plástico que já foi utilizado e após ser descartado e beneficiado volta ao mercado na forma de outro produto. Os materiais virgens são

considerados “nobres” e se destacam por sua elevada pureza e qualidade, por isso, são mais valorizados que os reciclados, que podem conter algum tipo de contaminação (areia, mistura de tipos de plásticos diferentes) e devem ser utilizados para fins específicos.

2.1.3 O Polietileno

Desenvolvido comercialmente em 1940, os polietilenos representam o maior volume de polímeros termoplásticos em uso na atualidade, em torno de 43%, Figura 5. São encontrados com ampla faixa de propriedades, alguns polietilenos são flexíveis, enquanto outros são rígidos; alguns têm pequena resistência a impactos e outros são virtualmente inquebráveis; alguns têm boa limpidez, ao lado de outros que se apresentam opacos. De forma geral, os polietilenos se caracterizam por sua tenacidade, excelente resistência química, baixo coeficiente de atrito, absorção de umidade praticamente nula e por serem de fácil processamento.

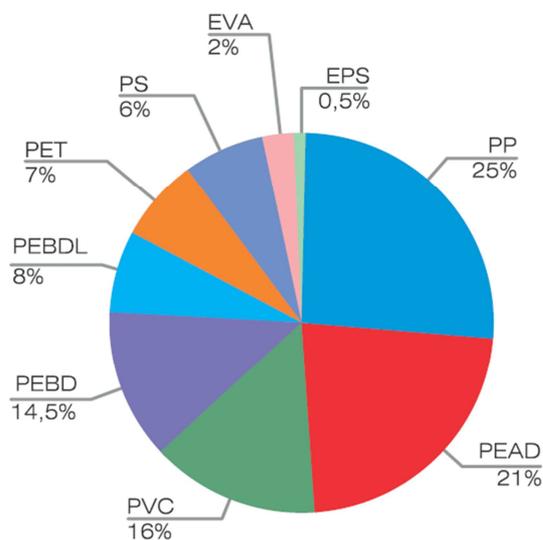


Figura 5 - Principais Resinas Termoplásticas Consumidas no Brasil (2011). Detalhes vide tabela 1.

Fonte: Abiplast, 2011.

Entre todos os polímeros, o Polietileno é o que possui uma das mais simples estruturas, ele é obtido a partir do hidrocarboneto etileno (C_2H_4), que é um gás à temperatura e pressão ambientes. Quando submetido cataliticamente às condições apropriadas de temperatura e pressão, processo conhecido por polimerização, o

etileno se transforma em Polietileno (PE), Figura 6, que por sua vez consiste em um material polimérico sólido. A polimerização pode ser reproduzida de várias formas, o que confere características próprias de densidade, peso molecular e distribuição de peso molecular ao produto obtido, isso explica a grande variedade de processos de transformação e de aplicações dos Polietilenos.

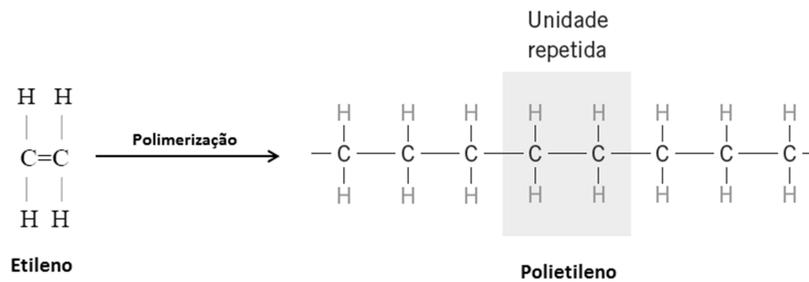


Figura 6 - Modelo da molécula de Polietileno. Fonte: Callister, 2008.

De acordo com a sua densidade, os polietilenos podem ser classificados em três categorias: baixa, média e alta densidade; os de baixa densidade são flexíveis e tenazes; os de média e alta são mais resistentes e mais rígidos; são todos leves, de fácil processamento e de baixo custo; excelente resistência química e propriedades elétricas.

No processo de polimerização a alta pressão obtém-se o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e alguns tipos com média densidade, PEMD, caracterizados por um alto grau de ramificações longas e curtas ao longo da cadeia principal, Figura 7. No processo com baixa pressão produz-se o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e outros PEMD com ramificações em menor número e comprimento (COUTINHO et al., 2003).

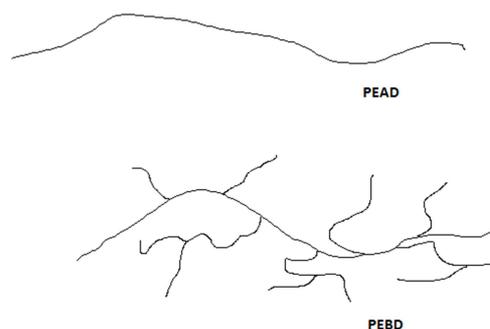


Figura 7 - Cadeia principal do PEBD e PEAD. Fonte: Callister, 2008.

Coutinho et al., (2003) relatam ainda algumas características dos Polietilenos que são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais características do PEAD e PEBD.

	PEBD		PEAD	
Tipo de polimerização	Radicais livres		Coordenação	
Pressão de polimerização, atm	Alta	1.000 - 3.000	Baixa	1 - 30
Temperatura reacional, °C	Alta	100 - 300	Baixa	50 - 100
Tipo de cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade, g/cm ³	Baixa	0,91 - 0,94	Alta	0,94 - 0,97
Cristalinidade, %	Baixa	50 - 70	Alta	até 95
Tm, °C	Baixa	110 - 125	Alta	130 - 135

Fonte: Coutinho et al. 2003. OBS: Tm = temperatura de fusão.

2.1.4 Processos de Transformação dos Materiais Plásticos

As indústrias de transformação de resinas plásticas empregam diversos processos para fabricação dos mais variados tipos de produtos. A Figura 8 mostra uma estimativa dos principais processos utilizados no ano de 2010. A seguir, serão apresentadas as principais técnicas empregadas comercialmente.

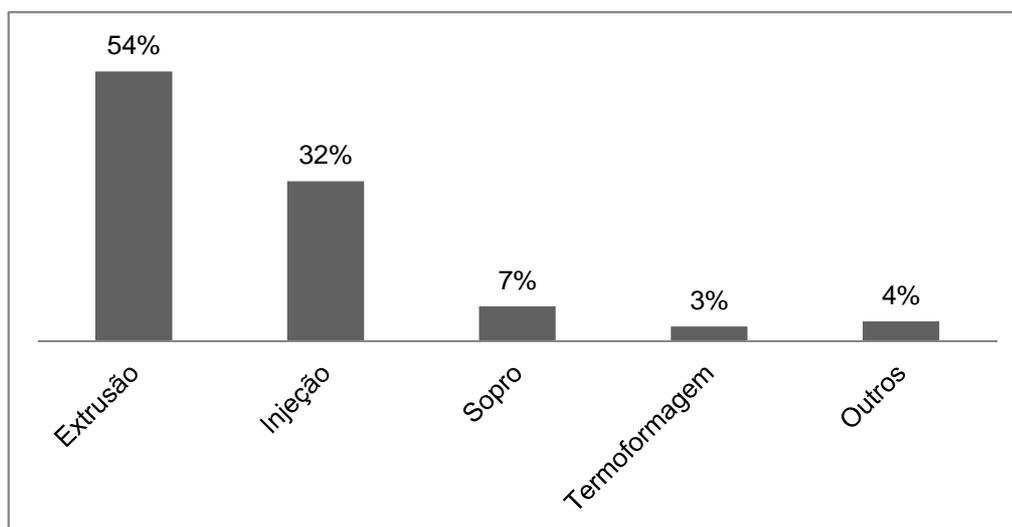


Figura 8 - Processos Utilizados na Produção dos Transformados Plásticos – 2010. Fonte: Adaptado de Abiplast, 2011.

- **Extrusão:** É um dos métodos mais importantes para produção de materiais termoplásticos. Consiste em um processo contínuo, onde os grânulos de matéria prima são aquecidos, acima do ponto de fusão, e misturados mecanicamente em uma longa câmara cilíndrica, e forçados por um parafuso rotativo através de uma pequena abertura de uma matriz, Figura 9. Em seguida, o material é progressivamente resfriado com ar ou água e enrolado ou cortado em tamanho específico. Este método é utilizado para fabricação de filmes plásticos, tubos, placas, grãos, etc.

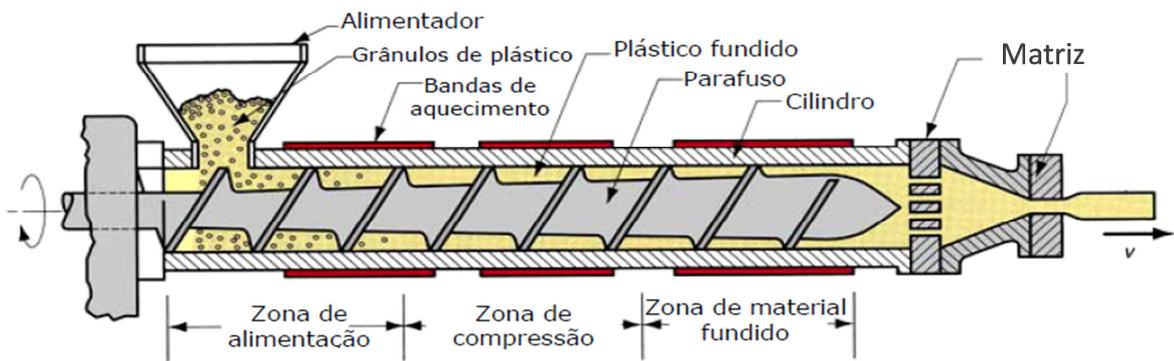


Figura 9 - Moldagem por Extrusão. Fonte: IST.

- **Moldagem por Injeção:** Processo cíclico, onde os grânulos de matéria prima são aquecidos, acima do ponto de fusão, e misturados mecanicamente em uma longa câmara cilíndrica, e forçados por um parafuso rotativo, sob alta pressão, para dentro de um molde relativamente frio onde endurece e toma uma forma final. O molde é então aberto e o artigo moldado é expelido por meio dos pinos ejetores, ar comprimido, prato de arranque ou outros equipamentos auxiliares, Figura 10. Este processo é utilizado para fabricação de recipientes como embalagens de manteiga e iogurte, brinquedos, etc.

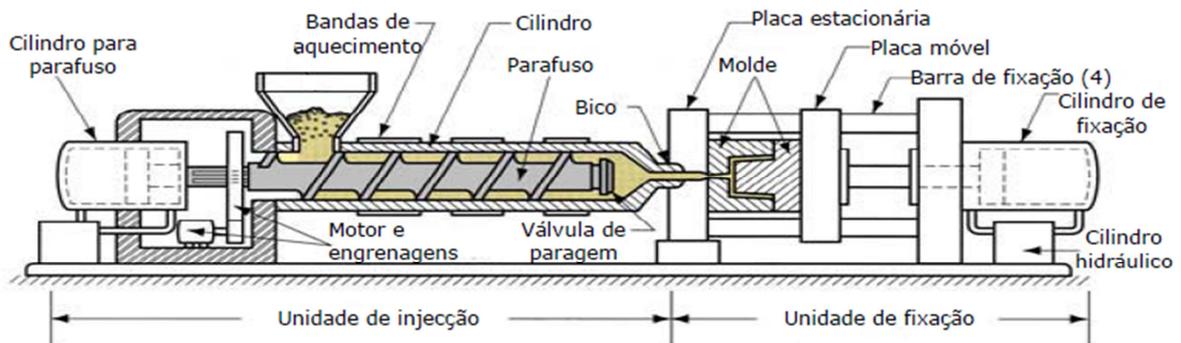


Figura 10 - Moldagem por Injeção. Fonte: IST.

- **Moldagem por Sopros:** Esta técnica é limitada aos termoplásticos e é utilizada juntamente à moldagem por extrusão ou injeção. É um processo no qual se utiliza pressão de ar para expandir um plástico macio na cavidade de um molde. Um cilindro ou um tubo de plástico aquecido, designado por “pré-forma”, é colocado entre as mandíbulas de um molde. O molde é fechado prendendo as extremidades do cilindro e injeta-se ar comprimido que força o plástico contra as paredes do molde, Figura 11. Este método é utilizado para fabricar garrafas plásticas, tanques de combustível, dentre outros.

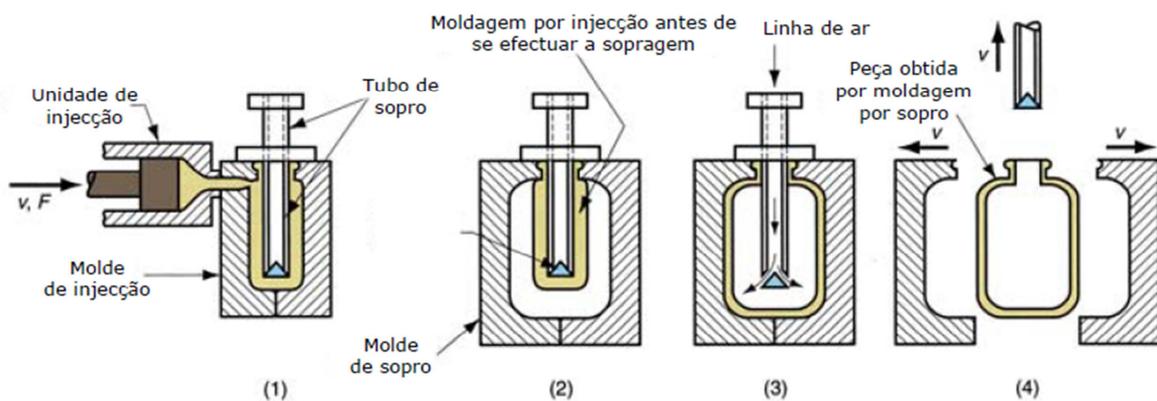


Figura 11 - Moldagem por Injeção / Sopros. Fonte: IST.

- **Moldagem por Rotação:** Os grânulos de resina são aquecidos e resfriados em um molde que pode ser girado em três dimensões. A rotação distribui o plástico igualmente ao longo das paredes do molde, Figura 12. Esta técnica é utilizada para fabricar objetos plásticos grandes e ocos (brinquedos, móveis, equipamentos esportivos, baldes, cestos, latas de lixo, caiaques, etc).

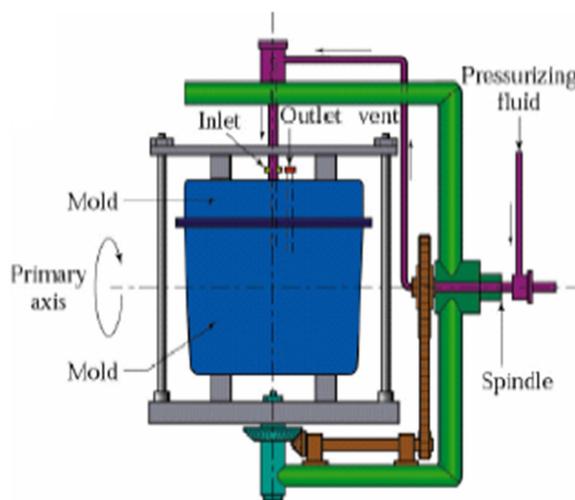


Figura 12 - Moldagem por Rotação. Fonte: IST

Para conferir determinadas propriedades específicas aos plásticos, durante seu processamento, é comum incorporar diversos tipos de aditivos à sua constituição. Destacam-se os corantes e pigmentos, os plastificantes, responsáveis por aumentar sua processabilidade, os estabilizadores, que evitam a sua degradação, os agentes anti-estáticos e os retardantes de chama.

2.1.5 A Indústria Do Plástico No Brasil e No Mundo

Os materiais plásticos são utilizados em grande escala em diversas áreas da indústria. Protótipos de peças antes produzidas com outros materiais, como, metal, vidro ou madeira, têm sido substituídos por outras de plásticos. Esta expansão se deve, principalmente, as suas principais características, que são: baixo custo, peso reduzido, elevada resistência, variedade de formas e cores, além de apresentar, muitas vezes, um desempenho superior ao do material antes utilizado.

No Brasil, o consumo aparente de transformados plásticos pode ser visualizado na Figura 13, enquanto que o consumo per capita pode ser visto na Figura 14. Segundo Abiplast (2012), o setor de transformados plásticos no Brasil é composto por aproximadamente 11.690 empresas, concentradas principalmente na região sul e sudeste, que empregam diretamente 348.000 funcionários. O segmento movimenta mais de R\$ 56 bilhões de reais por ano, sendo o Brasil um dos principais produtores mundiais (2% da produção global).

De acordo com a Plastics Europe (2012) e Biron (2007), o consumo de materiais plásticos está em crescente aumento em todo o mundo. A Figura 15 mostra que o consumo per capita de plástico no Brasil previsto para o ano de 2015 deverá ser o dobro do que era consumido em 2005. A mesma análise também foi feita para alguns outros países.

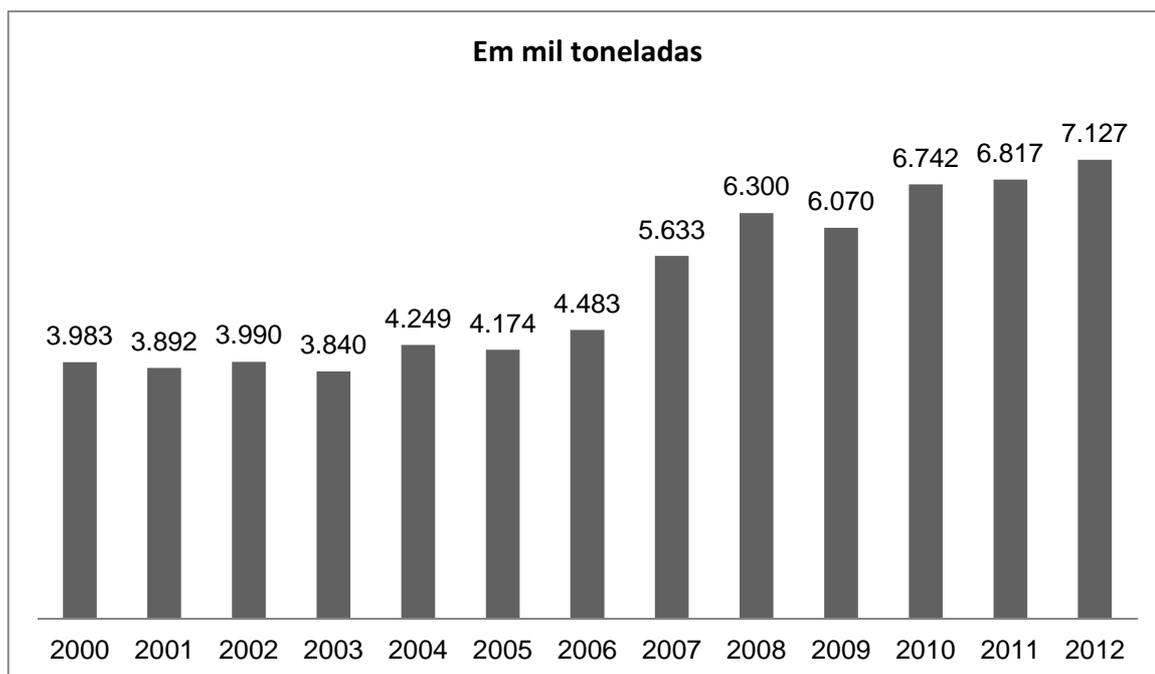


Figura 13 - Consumo Aparente de Transformados Plásticos no Brasil. Fonte: Adaptado de Abiplast, 2012.

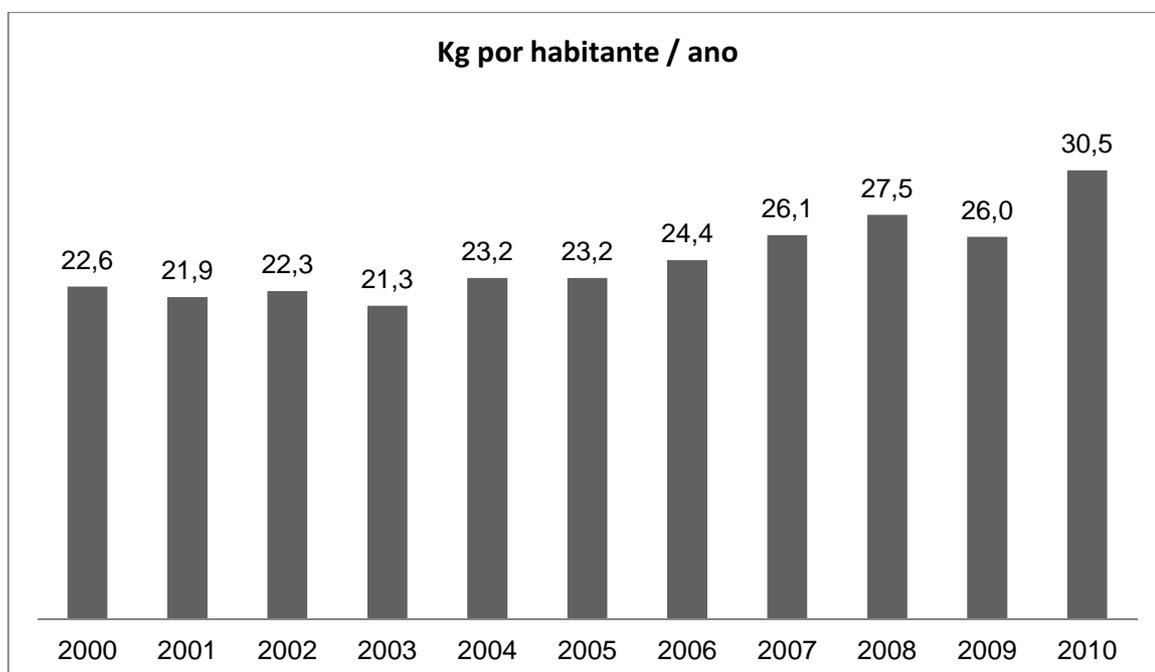


Figura 14 - Consumo per capita de resinas termoplásticas no Brasil. Fonte: Adaptado de Abiplast, 2011.

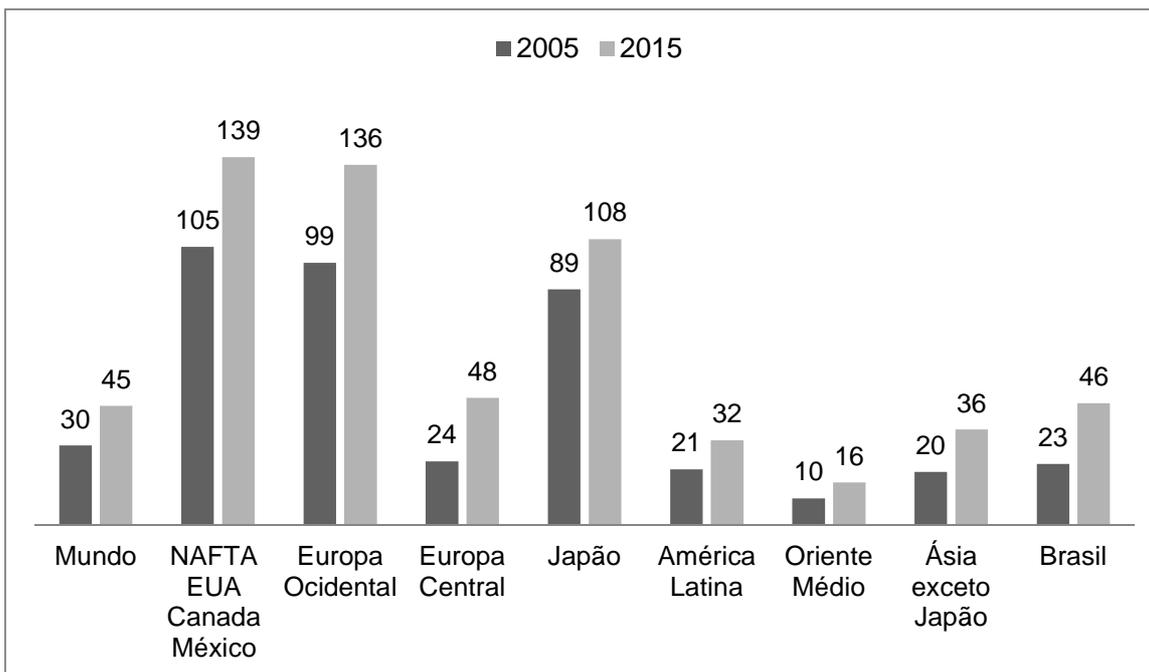


Figura 15 - Consumo per capita de resinas termoplásticas no Brasil e no Mundo – Kg/hab. Fonte: Adaptado de Plastics Europe, 2012.

Os plásticos são utilizados em vários setores de atividade econômica, como se pode verificar na Figura 16. Relativamente ao Brasil, as percentagens mais elevadas de utilização de plásticos situam-se nos setores de embalagens alimentícias, embalagens diversas, construção civil, utilidades domésticas e outros.

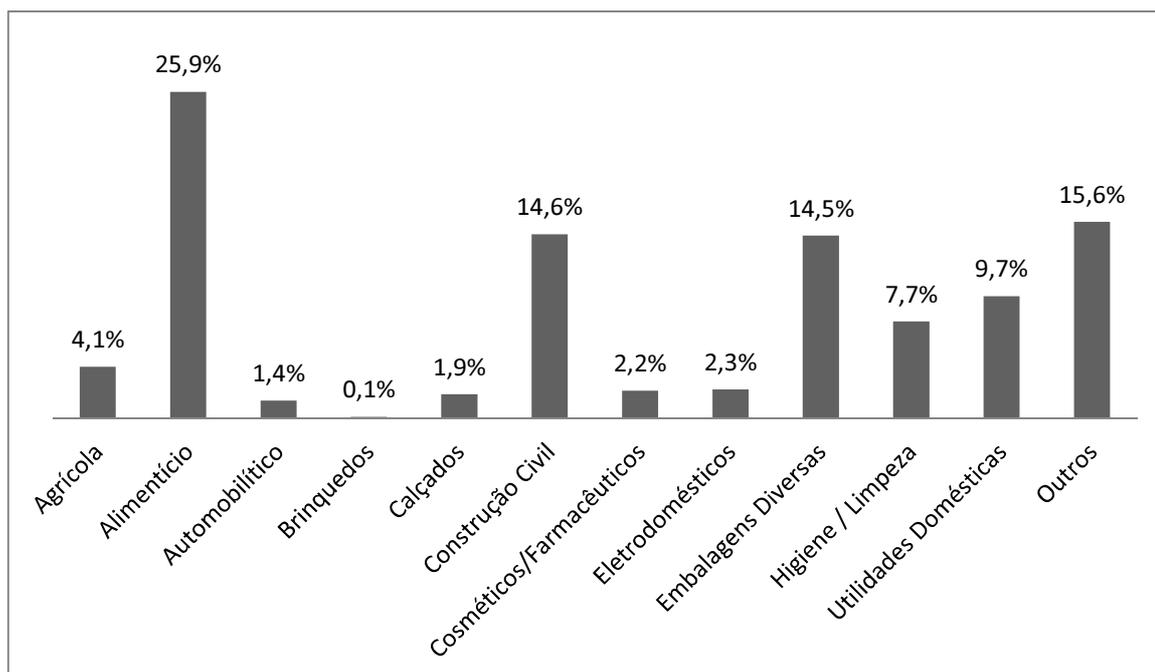


Figura 16 - Utilização dos plásticos nos diversos setores. Fonte: Adaptado de Abiplast, 2011.

Os polímeros mais consumidos atualmente são os Polietilenos (PE), Polipropilenos (PP) e Policloreto de Vinila (PVC), que, devido à sua grande produção e utilização, são chamados de polímeros commodities, Figura 5. Outros tipos, como os poliacrilatos, policarbonatos, poliestirenos e fluorpolímeros, têm tido uso crescente. Vários outros, são produzidos em menor escala, por terem uma aplicação muito específica ou devido ao seu custo ainda ser alto e, por isso, são chamados de plásticos de engenharia ou especialidades (ABIPLAST, 2011).

No que diz respeito a performance da indústria brasileira de transformados plásticos no comércio exterior, pode-se notar que o consumo de materiais importados, principalmente da China, EUA e Alemanha, pelo mercado interno é superior as exportações brasileiras, Figura 17. Sendo a Argentina, Holanda, EUA e Chile os principais destinos dos produtos brasileiros. Pode-se observar também que o déficit no saldo da balança comercial dobrou nos últimos três anos, resultando em uma diferença de R\$ 3,3 bilhões de reais (ABIPLAST, 2011).

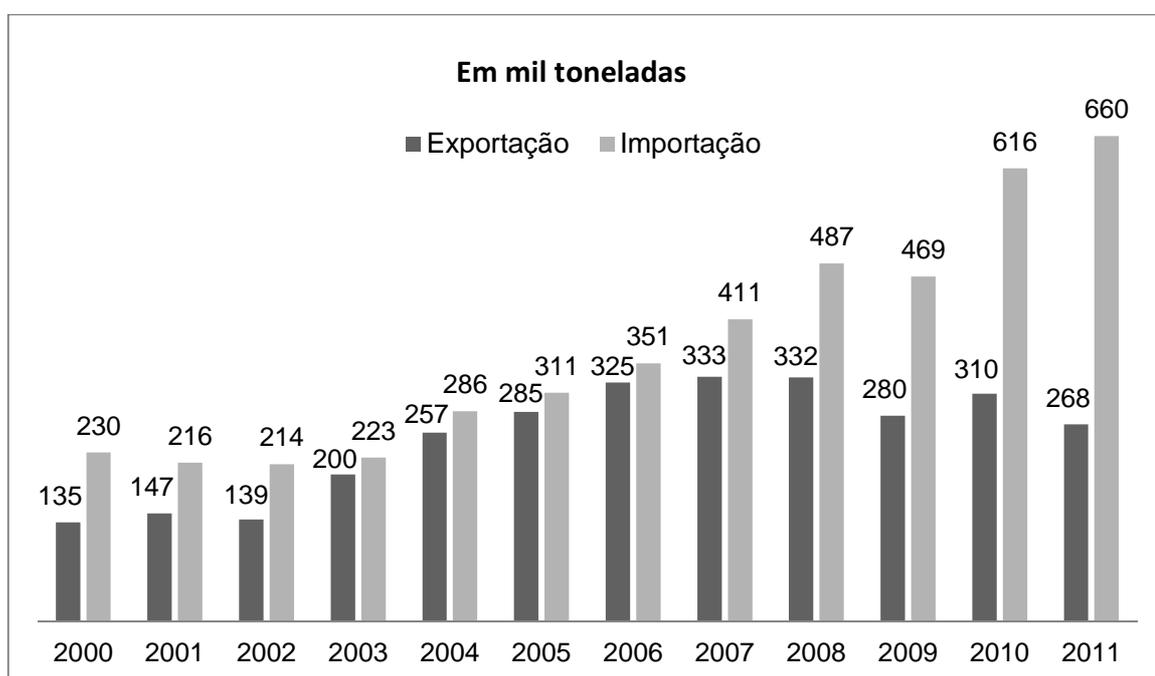


Figura 17 - Desempenho da indústria brasileira de transformados plásticos. Fonte: Adaptado de Abiplast, 2011.

2.1.6 Resíduos de Materiais Plásticos

O grande aumento na quantidade de artefatos plásticos produzidos e consumidos no Brasil tem contribuído para a crescente produção de *Resíduos Sólidos Urbanos* (RSU), uma vez que uma percentagem elevada desses resíduos é atribuída aos resíduos plásticos. De acordo com a Lei Federal nº 12.305/10 (PNRS), os resíduos sólidos urbanos englobam os resíduos domiciliares e os resíduos de limpeza urbana. A comparação entre os dados apresentados na Figura 18 revela um aumento de 1,8% na quantidade total gerada nos anos de 2010 e 2011, superando os índices de crescimento da população urbana registrado para o mesmo período (ABRELPE, 2012).

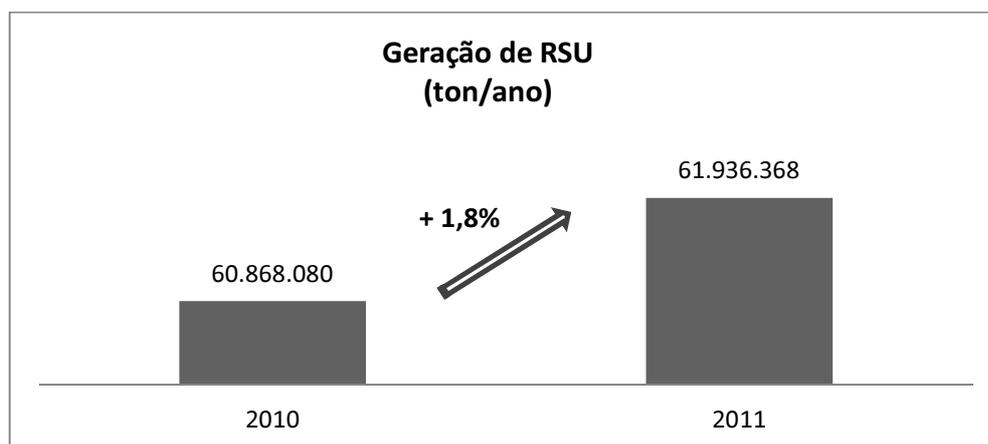


Figura 18 - Geração de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil (ton/ano). Fonte: Adaptado de ABRELPE e IBGE 2010 e 2011.

Para levantar a situação dos índices de recuperação energética de RSU no Brasil, a Plastivida (2012) em parceria com a Abrelpe (2012) desenvolveu um estudo com o objetivo de compor a amostra de recuperação energética de resíduos. A composição gravimétrica média dos RSU coletados no Brasil, Figura 19, permite visualizar, de um modo geral, a participação de diferentes tipos de materiais na sua constituição. No entanto, a composição pode ser bastante diversificada nas diferentes regiões do país, uma vez que está diretamente relacionada com características, hábitos e costumes de consumo e descarte da população local.

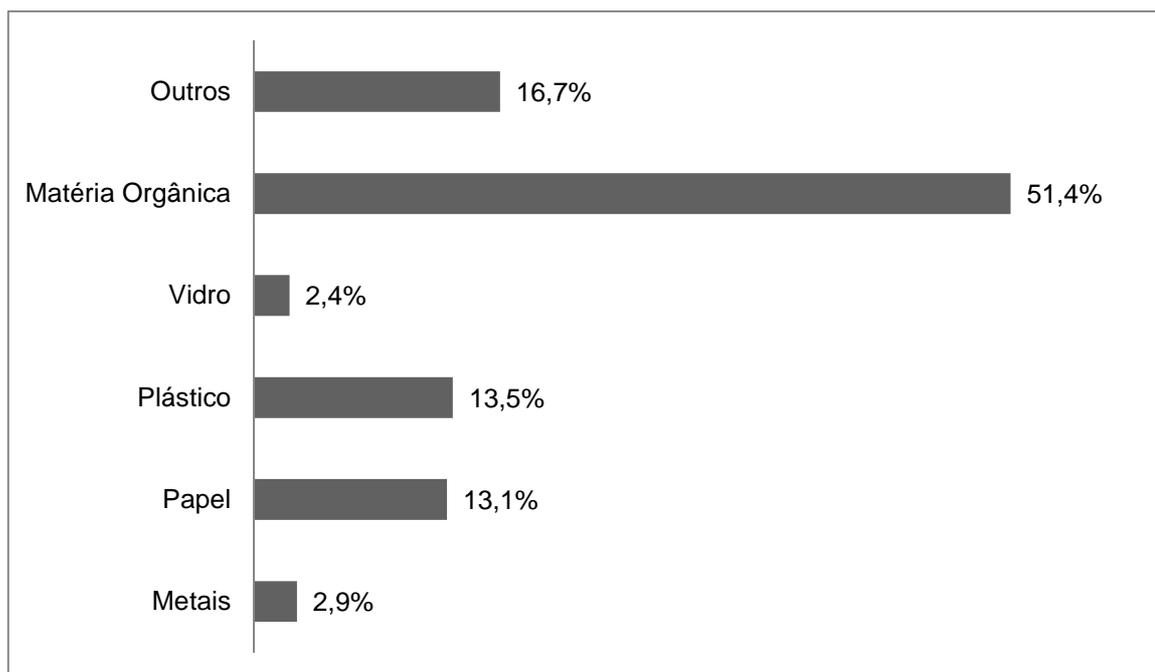


Figura 19 - Composição Gravimétrica Média do RSU no Brasil. Fonte: Abrelpe e Plastivida, 2012.

Estima-se que um pouco mais de oito milhões de toneladas por ano de resíduos plásticos são gerados no Brasil. Apenas 21,7% em massa deste resíduo plástico é mecanicamente reciclado, a maior parte restante é levada aos aterros ou lixões (PLASTIVIDA, 2012). Todo este material poderia ser incinerado de maneira controlada, e desta forma reduzir em até 90% a massa do volume aterrado, e seu conteúdo energético utilizado para gerar gases combustíveis e energia alternativa (LAREX - USP, 2009).

Devido a estruturação de sua cadeia produtiva, os resíduos plásticos causam sérios impactos ao meio ambiente, entre eles o acúmulo de resíduos de difícil degradabilidade. A disposição de plásticos em aterros gera camadas impermeáveis que afetam o fluxo de efluentes, líquidos e gases, no interior do mesmo, prejudicando a decomposição dos materiais biologicamente degradáveis, além de dificultar a compactação dos rejeitos (WASSERMANN, 2006).

O descarte ou a disposição de resíduos acarreta gastos tanto com o seu transporte, quanto com o controle das áreas de depósito, além de sofrer pressão social associada a este tema. Uma solução econômica e ecológica para a destinação de resíduos sólidos é a reciclagem no próprio local onde foi gerado. Os resíduos

plásticos quando descartados de forma indevida no meio ambiente, acarretam problemas desde a poluição visual, entupimento de vias pluviais e poluição de córregos até a mortalidade de espécies em habitats marinhos (SARUWATARU, 2011).

Quanto a sua origem, os resíduos são classificados em pós-consumo ou em pós-industriais (QUEIROZ, 2010). Os primeiros são os descartados pelos consumidores, e representam cerca de 68 %. O restante provém principalmente de refugos industriais, que sequer saem das empresas transformadoras, sendo reutilizados nas atividades produtivas (PLASTIVIDA, 2012).

Depois de separados a recuperação dos resíduos plásticos pode seguir várias vertentes. Cada opção de tratamento acarreta impactos diferentes para aspectos distintos do ambiente. Os destinos possíveis para os resíduos sólidos em geral, no qual se incluem os plásticos são: os centros de reciclagem e os depósitos em aterros sanitários e em lixões, que além de impossibilitarem a recuperação de materiais necessitam de grandes áreas adjacentes aos polos produtores de lixo e são altamente poluentes.

2.1.7 Reciclagem

A palavra *reciclagem* ganhou destaque a partir do final da década de 1980, quando foi constatado que as fontes de petróleo e de outras matérias-primas não renováveis estavam se esgotando rapidamente, e que havia falta de espaço para a disposição de resíduos e de outros rejeitos na natureza.

Reciclagem segundo Duston (1993) é o processo através do qual qualquer produto ou material que tenha servido para os propósitos a que se destinava, e que tenha sido separado do lixo e reintroduzido no processo na forma de um novo produto, se torne igual ou semelhante ao anterior, assumindo ou não características iguais as iniciais.

De acordo com a NBR 15792:2010 reciclagem consiste no reprocessamento, através das etapas de um novo processo de produção, dos resíduos de materiais, para o fim inicial ou para outros fins, mas não incluindo a revalorização energética e a orgânica, ou seja, não inclui a utilização de resíduos para produção de energia através da combustão direta e controlada com recuperação de calor e também a compostagem que visa a produção de compostos orgânicos.

De forma simplificada, a reciclagem pode ser separada em três etapas básicas, Figura 20. A primeira consiste na coleta e separação dos materiais, em seguida ocorre a revalorização dos materiais, etapa que os condiciona para serem transformados em novos produtos, terceira etapa.

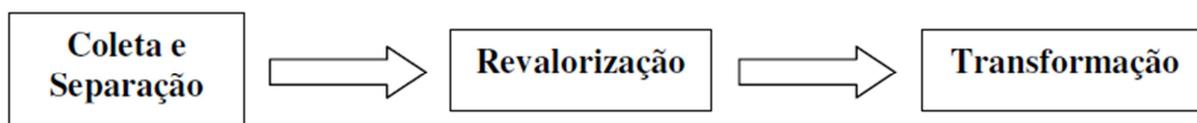


Figura 20 - Etapas básicas da reciclagem. Fonte: SARAIVA, 2007.

Segundo a norma ASTM–D-5033/90, a reciclagem pode ser classificada em quatro tipos. A primária ou pré-consumo é aquela feita nas próprias indústrias de processamento de polímeros, quando as sobras dos mesmos são reutilizadas como matéria-prima. Já reciclagem secundária ou pós-consumo envolve o processamento de resíduos plásticos pós-consumo em novos materiais com características diferentes ou não dos produtos originais. A reciclagem terciária, por meio de processos termoquímicos, converte os resíduos plásticos em matérias-primas que podem dar origem as resinas virgens, ou gases e óleos combustíveis. E por fim a reciclagem quaternária recupera a energia contida nos resíduos plásticos por meio da incineração (SARUWATARU, 2011).

Segundo Costa (2006) a indústria de reciclagem de plásticos no mundo é um setor altamente diversificado e fragmentado, com uma diversidade de empresas que diferem muito em dimensão, tecnologia utilizada e produtos finais. De modo geral, as diferentes legislações referentes a cada país e o estilo de vida de seus habitantes contribuem para as diferentes tendências verificadas. O fato dos preços das matérias-primas serem muito variados, associados a qualidade imprevisível e a

quantidade pequena de material coletado, são os grandes obstáculos ao desenvolvimento e expansão da indústria de reciclagem de plástico no Brasil e no mundo.

A Figura 21, segundo Plastics Europe (2012), ilustra o crescimento da taxa de reaproveitamento de resíduos de materiais plásticos nos países da Europa quando comparada à destinação final em aterros sanitários. Esse reaproveitamento, que ocorre das mais variadas formas, simboliza uma tendência global de maior preocupação com a destinação final dos RSU gerados, o que acarreta em novos estudos e conseqüentemente o surgimento de novas tecnologias que proporcionam o desenvolvimento de novas técnicas e procedimentos.

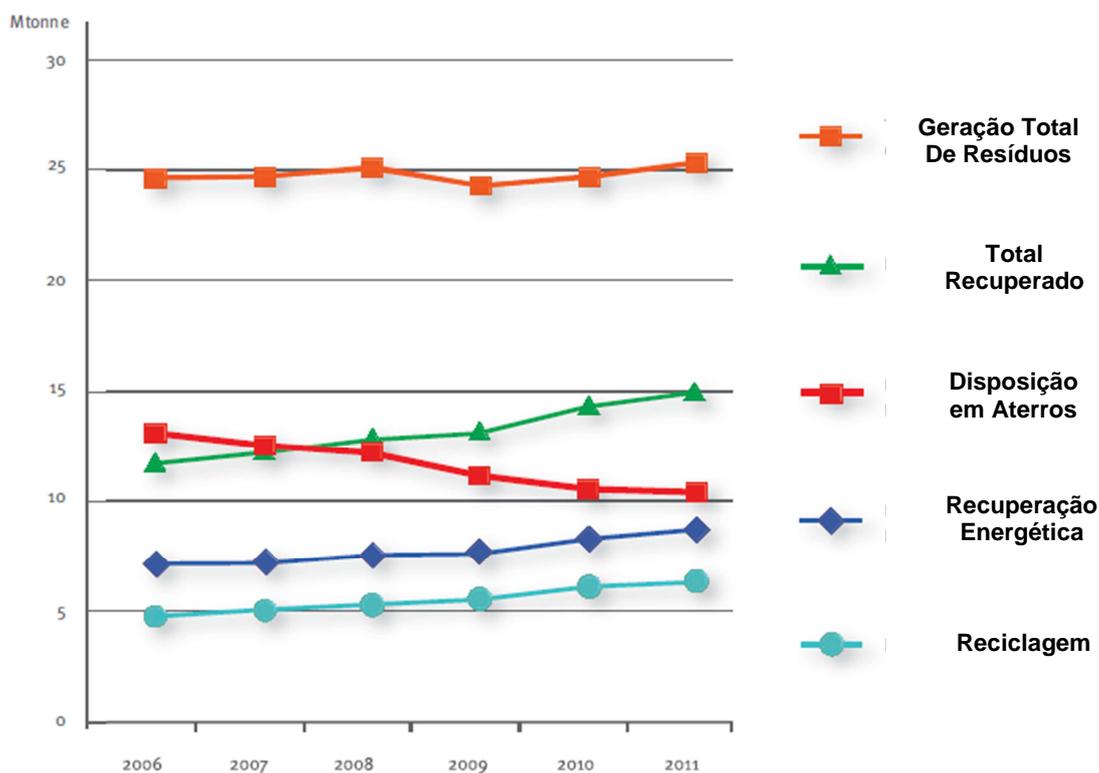


Figura 21 - Destinação final dos Resíduos Plásticos na Europa 2006-2011. Fonte: Plastics Europe, 2012.

A difícil e dispendiosa separação dos resíduos plásticos misturados presentes no RSU aparece como um dos principais impedimentos a uma maior taxa de reciclagem. Wassermann (2006), Costa (2006) e Carneiro (2009) destacam a importância da criação de incentivos econômicos e de novas técnicas para recuperação desses resíduos, incluindo as de reaproveitamento energético como a

proposta nesse trabalho, e que estas novas técnicas venham auxiliar a gestão eficaz dos RSU e o desenvolvimento sustentável.

A reciclagem possui várias vantagens econômicas, ambientais e sociais. Dentre as vantagens econômicas, destaca-se a diminuição do consumo de energia (elétrica e combustível) nas plantas de processamento, e dentre as ambientais a diminuição dos resíduos dispostos em aterros. Além disso, ela possibilita a conservação dos recursos naturais empregados na cadeia produtiva do plástico, e gera emprego e renda para trabalhadores menos qualificados envolvidos na cadeia produtiva (ESPÍNDOLA, 2004).

No Brasil, segundo Plastivida (2012), a principal forma de reaproveitamento de resíduos plásticos é a reciclagem mecânica. Os resíduos são recolhidos separadamente e processados para serem utilizados como matéria-prima na produção de novos produtos, que anteriormente eram feitos com matéria prima virgem, diminuindo assim a demanda pela utilização dos recursos naturais. A Figura 22 ilustra um fluxo de logística reversa aplicada a cadeia de materiais plásticos.

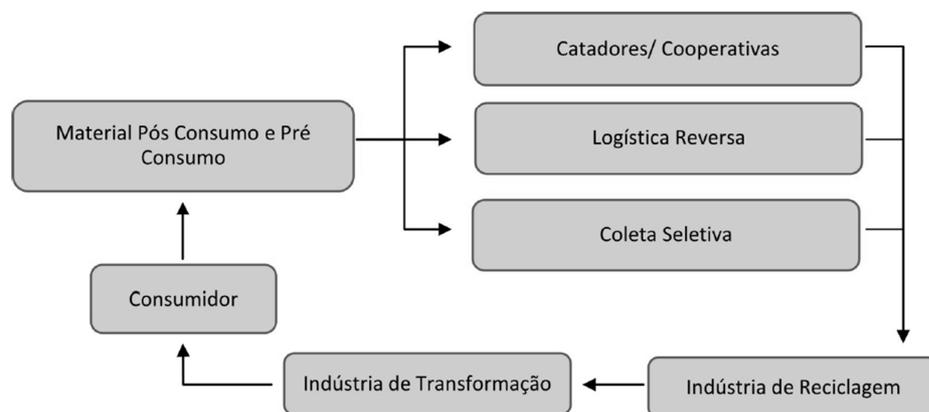


Figura 22 - Fluxo da logística reversa aplicado à cadeia de plásticos. Fonte: Sindiplast, 2011.

As etapas do processo da reciclagem mecânica, Figura 23, consistem na seleção, trituração, lavagem, secagem, aglomeração, extrusão e granulação de resíduos de plástico. Os quais necessitam ser limpos e separados de acordo com o seu tipo para poderem ser processados, o que torna o processo de triagem uma etapa fundamental para garantir a qualidade do produto final.

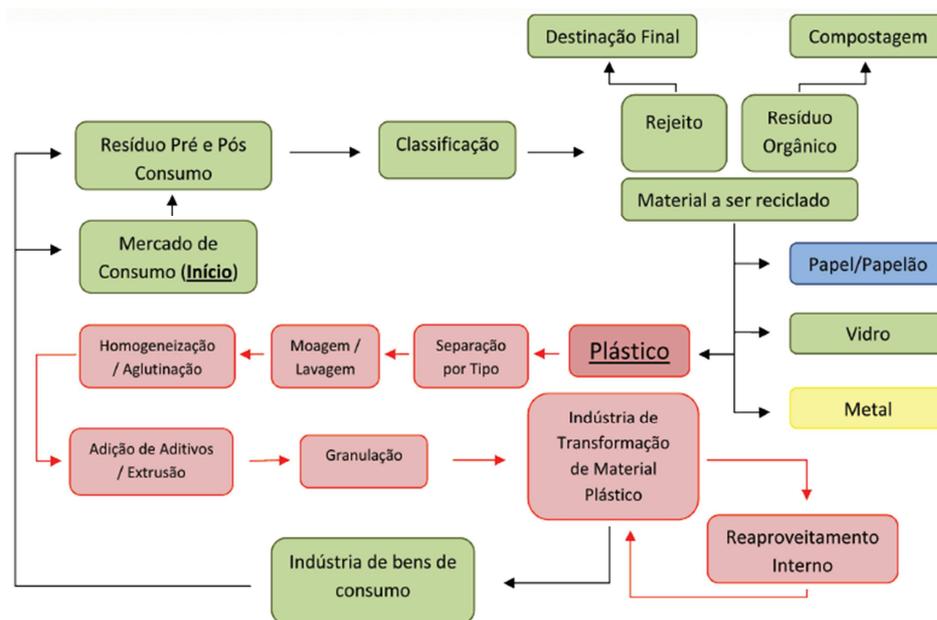


Figura 23 - Etapas do processo da reciclagem mecânica. Fonte: SINDIPLAST, 2011.

O monitoramento dos índices de Reciclagem Mecânica de materiais plásticos no Brasil, realizado pela Plastivida (2012), apresenta uma estimativa da quantidade de plástico que foi reciclado nos últimos anos, Figura 24.

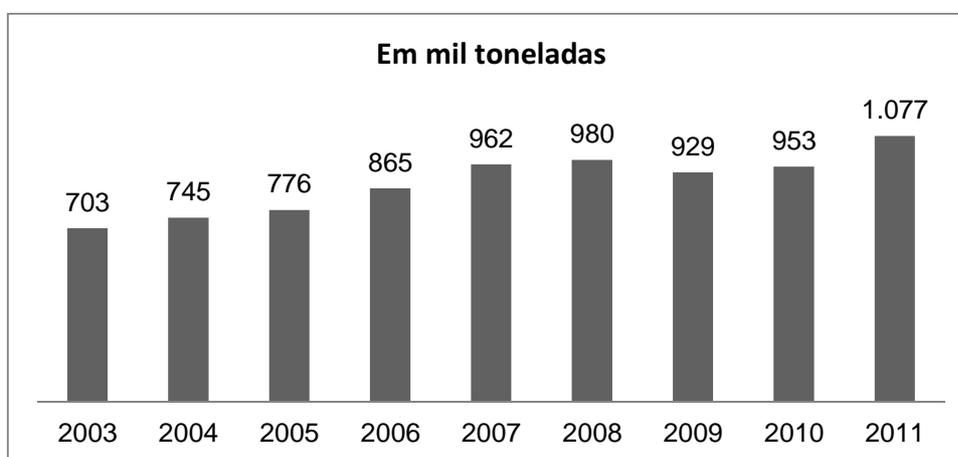


Figura 24 - Monitoramento dos índices de Reciclagem Mecânica de plásticos no Brasil.

O estudo também apresenta o cálculo do índice de reciclagem mecânica de plástico pós-consumo, o mesmo consiste na razão entre a quantidade de plástico pós-consumo reciclado e a quantidade gerada. No Brasil, esse índice está em constante aumento e atingiu a marca de 21,7 % em 2011, colocando o país em décimo lugar no ranking mundial, Figura 25.

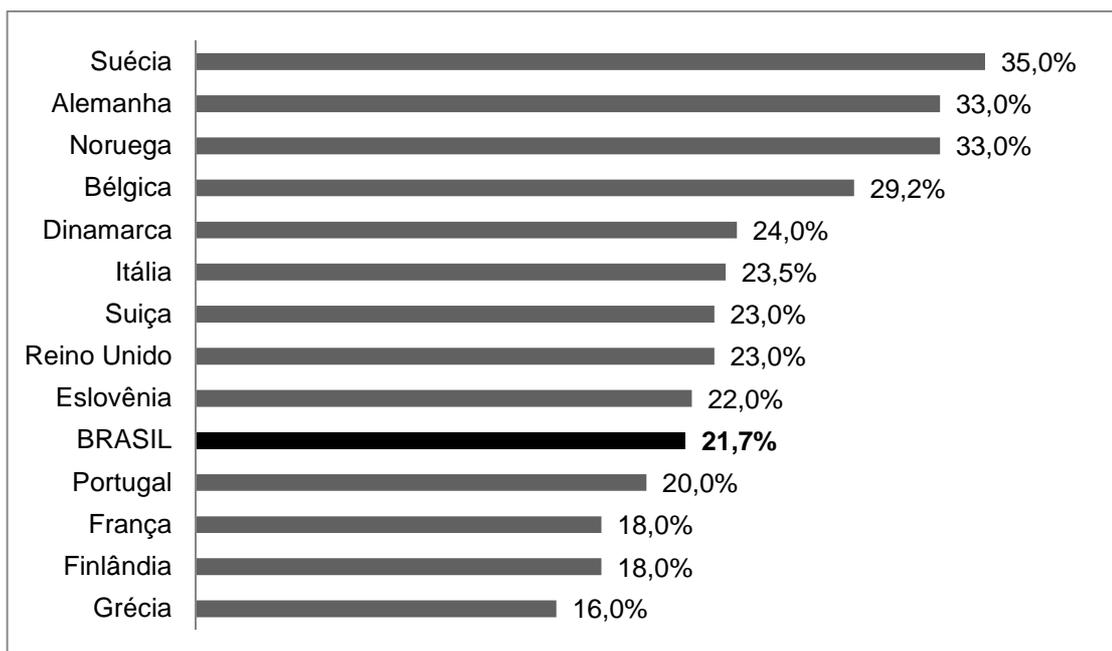


Figura 25 - Índice de Reciclagem Mecânica de Plástico Pós consumo – Brasil no Contexto Mundial.

Fonte: Adaptado de Plastivida, 2012.

A Reciclagem Termoquímica é outro importante método de aproveitamento de resíduos. Consiste na decomposição térmica ou química dos resíduos plásticos, objetivando a recuperação dos componentes químicos individuais, que servem como combustível para obtenção de energia e também como matéria-prima, em refinarias ou centrais petroquímicas, para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade (CARNEIRO, 2009).

A recuperação da energia contida nos materiais plásticos através de processos térmicos está sendo investigada em diversas partes do mundo, segundo Carneiro (2009), a energia contida em 1 kg de plástico é equivalente à contida em 1 kg de óleo combustível. Além da economia e da recuperação de energia, com a reciclagem ocorre ainda uma redução de 70 a 90 % da massa do material, restando apenas um resíduo inerte esterilizado.

A principal motivação da conversão térmica é o aproveitamento do potencial energético contido nos resíduos plásticos. A Tabela 4, apresenta uma comparação entre o poder calorífico de alguns tipos de materiais plásticos e alguns combustíveis convencionais. Os plásticos, quando misturados a outros tipos de resíduos,

contribuem para aumentar o Poder Calorífico Inferior (PCI) dos mesmos, valorizando-os energeticamente, e permitindo combustões mais completas e temperaturas mais elevadas (AL-SALEM et al., 2009).

Tabela 4 - Poder calorífico de diversos materiais

Material	kJ/kg
Plástico	
- Polietileno	46286
- Polipropileno	46169
- Poliestireno	41401
- Misturas de plástico	32795
Pneus	32097
Borracha	25352
Papel de jornais	18607
Caixas de cartão	16281
Têxteis	16049
Madeira	15584
Média para RSU	10447 a 11164
Resíduos de jardim	6978
Resíduos de alimentos	6047
Poder calorífico dos combustíveis mais comuns	
- Fuel óleo	48611
- Carvão	22329

Fonte: Adaptado de Costa, 2006.

A geração de energia a partir dos resíduos urbanos apresenta diversas vantagens estratégicas, econômicas e ambientais, podendo dessa forma ser considerada uma geração alternativa (Carneiro, 2009).

- Vantagens estratégicas: geração descentralizada nos próprios polos poluidores, não necessitando de investimentos em linhas de transmissão;

- Vantagens econômicas: utilização de combustível disponível no local e de baixo custo (resíduo de processo e RSU);
- Vantagens ambientais: utilização de energia renovável, com menores emissões de poluentes e com balanço de carbono negativo (contribuindo para redução do efeito estufa).

Segundo Wassermann (2006), a reciclagem energética, representa 15% da reciclagem de plásticos da Europa Ocidental. Um exemplo deste tipo de reciclagem é a usina de Saint-Queen, em Paris, onde são geradas 15.400 MW por ano, fornecendo energia elétrica para 70 mil pessoas. Uma diretiva de 2008 do Parlamento Europeu estabelece que, nos países membros da União Européia, pelo menos 30% dos resíduos plásticos devem ser reutilizados ou reciclados. Prevê ainda, que até 2020, todos resíduos sólidos gerados, incluindo o plástico, deverão receber tratamento térmico ou mecânico focando a recuperação energética e consequente redução do volume enviado para aterros (AL-SALEM et al., 2010).

2.2 Comportamento Termoquímico Dos Materiais Plásticos

Independente do processo de conversão térmica que pretende-se empregar durante o tratamento de qualquer tipo de resíduo, em particular os de materiais plásticos, o prévio conhecimento de sua composição elementar e imediata e de alguns outros comportamentos termoquímicos básicos (por exemplo: termogravimetria e poder calorífico) é de fundamental importância para se entender os mecanismos envolvidos em cada etapa do processo estudado. Dessa forma, é possível analisar e interpretar os resultados obtidos, e formular as estratégias para abordar o problema de forma segura e eficaz.

Usualmente, um grupo de técnicas e procedimentos são empregados durante essa investigação. Estas, integram um grupo conhecido como análises térmicas. A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subsequentemente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) (CANDIAN apud IONASHIRO, 2007).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

A seguir, alguns resultados encontrados na bibliografia serão apresentados, como forma de descrever o comportamento termoquímico do polietileno. Atribui-se a diferença nos referidos resultados apresentados à possíveis presenças de diferentes tipos de aditivos e outros contaminantes na constituição das amostras investigadas. Vale lembrar ainda que, as análises foram realizadas em locais diferentes, por autores e equipamentos diferentes.

2.2.1 Análise Elementar e Imediata

A composição química elementar de uma substância é o conteúdo, em porcentagem de massa ou volume, dos elementos que formam parte da composição química da mesma, ou seja, carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S). É uma das análises mais importantes de um material, constitui a base para a análise dos processos de combustão (cálculo do volume de ar necessário, da quantidade de gases gerada e da sua entalpia). Conhecendo-se a composição elementar pode-se também determinar o poder calorífico do combustível, além de permitir avaliar o impacto ambiental do mesmo.

Normalmente, essa técnica está relacionada à combustão completa e controlada da amostra na presença de oxigênio puro, para em seguida fazer a análise dos gases resultantes de modo a qualificar e quantificar os produtos obtidos. No caso de compostos orgânicos, o carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogênio em água, o nitrogênio em gás nitrogênio e o enxofre em dióxido de enxofre. A partir destes, as porcentagens relativas de cada elemento podem ser calculadas e os valores comparados com aqueles propostos para a substância em estudo.

A composição imediata ou aproximada de uma amostra de combustível é o conteúdo, em porcentagem de massa ou volume, de carbono fixo, materiais voláteis, cinzas e umidade. O conhecimento da composição imediata é importante para entender o princípio de perda de massa do material investigado e assim estipular as melhores faixas de temperaturas a serem utilizadas em futuros processos de conversão térmica.

A Tabela 5 apresenta uma compilação dos resultados de análise elementar, imediata e do poder calorífico encontrados por diversos autores. Cozzani et al. (1995) em seu estudo sobre pirólise de RSU, caracterizou os materiais considerados componentes chaves (plásticos, madeira, papel). Os resultados obtidos para análise elementar e imediata do polietileno são apresentados na Tabela 5. Os autores destacam ainda, a necessidade de se definir métodos de caracterização de materiais heterogêneos, que de forma simples e rápida sejam capazes de testá-los.

Tabela 5 - Análises Elementar e Imediata do Polietileno (valores médios em % mássica) - Revisão Bibliográfica.

Características	(AL-SALEM, <i>et al.</i> apud Goto <i>et al.</i> , 2010)	(MIRANDA, 2009)	(COZZANI <i>et</i> <i>al.</i> , 1995)	(GRAMMELIS <i>et al.</i> , 2009)	(HE <i>et al.</i> , 2009)	(KALANATA RIFARD; SU YANG, 2012)	(PARK <i>et</i> <i>al.</i> , 2012)
C	84,83	84,8	84,3	84,1	85,81	-	85,7
H	14,08	14,5	15,4	12,15	13,86	-	14,2
N	-	0,3	-	0,00	0,12	-	0,05
O	-	0,3	-	0,0	0	-	0,05
S	-	-	-	-	0,06	-	0
Umidade	-	0,0	-	0,1	0,02	0,54-0,82	0,3
Material Volátil	99,87	99,8	99,7	97,6	99,85	97,0	99,7
Carbono Fixo	-	0,1	0,1	2,3	0	1,2	0
Cinzas	0,13	0,1	0,2	0,0	0,15	1,4	0
PCI ($MJKg^{-1}$)	41,85	43,29	-	45,7	38,04	-	46,6

A utilização de resíduos plásticos para fins energéticos também foi investigada por Al-Salem et al. (2010), os resultados da caracterização elementar e imediata do polietileno feita por Goto et al. (2008), assim como seu poder calorífico podem ser vistos na Tabela 5. Estudo semelhante sobre a reciclagem termoquímica de plásticos, realizado por Miranda (2009), obteve resultados próximos que também estão tabulados. Na análise elementar, a razão C/H encontrada para o PE foi de 5,9, valor próximo, ao de 6,15 encontrado por Costa (2006). Já o poder calorífico, é o mesmo encontrado por Panda et al. (2010).

Grammelis et al. (2009), realizaram uma caracterização primária de diversas amostras de resíduos de combustíveis recuperados. Os resultados das análises do PE, todos em base seca, estão na Tabela 5. Os autores atribuem o alto poder calorífico à elevada quantidade de material volátil presente nas amostras.

A caracterização de amostras de resíduos de PE encontrados no RSU, também foi realizada por HE et al., (2009), Tabela 5. A análise elementar foi realizada em um analisador CHNS onde foram obtidos a porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, sendo o oxigênio determinado pela diferença, destaque é dado ao alto teor de voláteis e a elevada fração C/H.

A análise imediata realizada por Kalanatarifard; Su Yang (2012) durante a investigação das características de resíduos sólidos urbanos, e o potencial de reaproveitamento de resíduos de materiais plásticos gerados em cidades da Malásia, também está apresentada na Tabela 5. De acordo com os resultados obtidos (elevado teor de material volátil), o estudo recomenda a elaboração de um plano de recuperação energética dos plásticos, como modo de reduzir a quantidade de resíduos enviados para o aterro sólido urbano da cidade. Segundo os autores o plano é de grande importância uma vez que 330 ton de resíduos composto por 12% de plástico são gerados por dia.

Análises elementar e imediata de resíduos sólidos urbanos de plásticos da cidade de Dong Myung na Korea, assim como a determinação do poder calorífico, também foram realizadas durante o trabalho de Park et al. (2012), e estão apresentadas na Tabela 5.

2.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura e da atmosfera.

Tipicamente curvas TG e sua derivada (DTG) são apresentadas como na Figura 26.

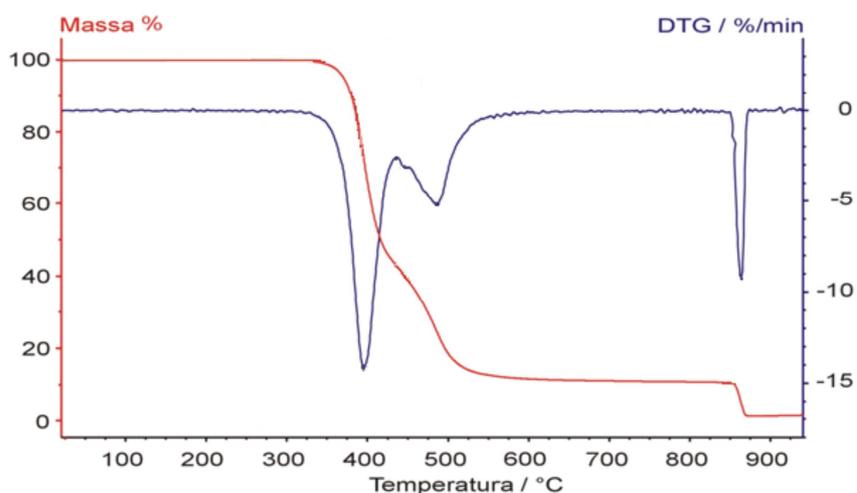


Figura 26 - Gráfico de TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul). Fonte: Wendhausen, [S.d.]

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TG quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos.

O peso, o tamanho da partícula e o modo de preparação da amostra governam os resultados da termogravimetria. É desejável usar uma pequena massa de amostra cujo tamanho de partícula seja pequeno o suficiente, pois amostras grandes podem criar um desvio de linearidade na elevação da temperatura.

As diversas curvas obtidas podem ser classificadas em vários tipos conforme ilustrado na Figura 27.

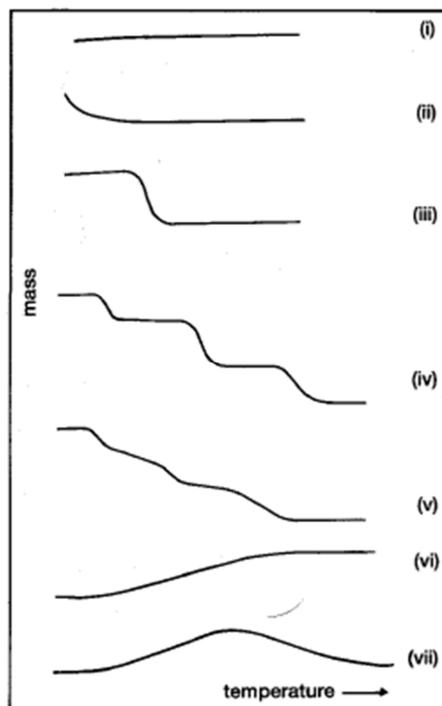


Figura 27 - Principais tipos de curvas termogravimétricas. Fonte: Wendhausen, [S.d.]

Curvas tipo (i): Curva característica de uma amostra que não apresenta variações de massa no ciclo térmico aplicado.

Curvas tipo (ii): A rápida perda inicial de massa é em muitos casos associada à perda de umidade da amostra ou à dessorção de gases.

Curvas tipo (iii): Decomposição de uma amostra em um único estágio.

Curvas tipo (iv) e (v): Estágios múltiplos de decomposição. Entretanto nas curvas do tipo (iv) podem-se determinar as temperaturas limite de estabilidade dos reagentes. Curvas do tipo (v) tendem a apresentar um comportamento mais próximo do tipo (iv) quando a amostra é submetida a menores velocidades de aquecimento.

Curvas tipo (vi): Curva típica de ganho de massa. Como por exemplo: oxidação de metais.

Curvas tipo (vii): Este tipo de curva é muito difícil de ser observado. Um exemplo é a oxidação da prata e posterior decomposição, a altas temperaturas, do óxido formado.

A fim de que a curva termogravimétrica possa ser interpretada de forma mais eficiente é comum utilizar simultaneamente a derivada em função do tempo desta curva. Os estágios presentes nas curvas do tipo (iii) e (iv), por exemplo, podem ser claramente identificados como picos nas curvas DTG, como mostra a Figura 28.

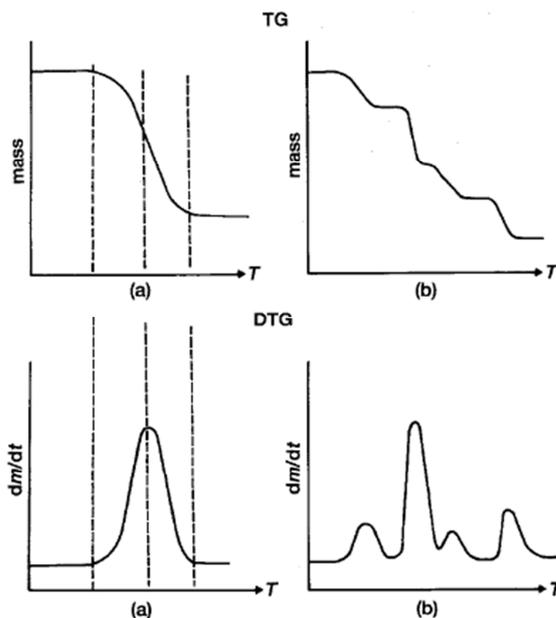


Figura 28 - Comparação entre as curvas TG e DTG. Fonte: Wendhausen, [S.d.]

Segundo Candian (2007), as curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador, sendo muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. Outra vantagem de obter a DTG é verificar se houve reações sobrepostas, pois pode haver reações que ocorrem numa mesma faixa de temperatura, originando apenas uma perda de massa contínua ao invés de várias perdas, como ilustrado na Figura 29.

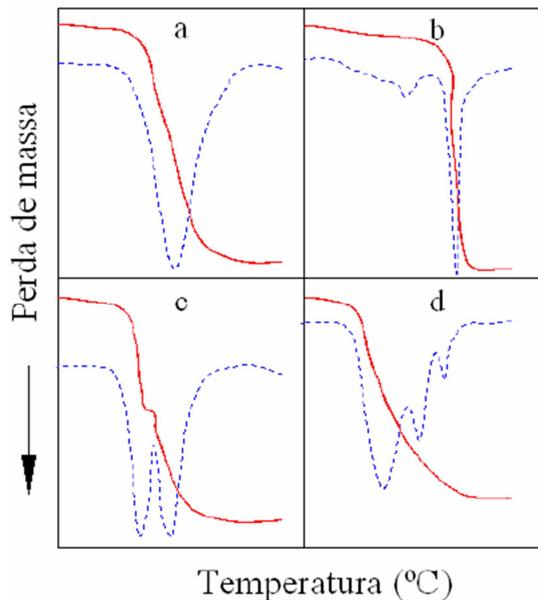


Figura 29 - Comparação de Curvas TG / DTG. (b), (c) e (d) exibem reações sobrepostas. Fonte: Canevarolo, 2006.

Algumas das aplicações da termogravimetria são: composição de misturas complexas, ou seja, determinação da umidade, do teor de voláteis e de cinzas em materiais orgânicos e inorgânicos; estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; dentre outras.

A análise termogravimétrica, no campo de materiais poliméricos, vem sendo largamente empregada desde a década de 60, no desenvolvimento de diversos tipos de estudos, relacionados à variação de massa, em função do tempo ou da temperatura (Canevarolo, 2006). Através dela, reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras, podem ser conhecidas e pode-se estabelecer uma faixa de temperatura, em que o material analisado adquire composição química fixa e definida.

Sinfrônio (2006), durante avaliação termoanalítica da reciclagem de PE, com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos polímeros, realizou ensaios termogravimétricos na faixa de 30 – 900°C, em diferentes taxas de aquecimentos (5, 10 e 20 °C min⁻¹), sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂). O processo de degradação ocorreu entre as temperaturas de 387 – 519 e 398 – 518 °C para o

PEBD e PEAD, respectivamente, sendo atingida a máxima conversão nas temperaturas de 490 e 492 °C, as curvas encontradas exibiram apenas uma etapa de decomposição, em que todo o polímero foi convertido. Observou-se que, para maiores razões de aquecimento, houve um deslocamento no início da perda de massa para temperaturas mais elevadas. As análises termogravimétricas realizadas por Valle; Guimarães (2004) também indicaram que a degradação térmica ocorre em um único estágio, no entanto, o processo ocorreu entre as temperaturas de 453 – 492 °C e 460 – 493 °C para o PEBD e PEAD, respectivamente, sendo atingida a máxima conversão nas temperaturas de 480 e 482 °C.

Candian (2007), em seu estudo sobre o polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais, caracterizou amostras de PE através de análises térmicas e mecânicas. Durante os ensaios de termogravimetria, as amostras analisadas não apresentaram mudança em sua massa até a temperatura de 290 °C. A partir dessa temperatura, foi observada uma diminuição acentuada de sua massa inicial, até por volta de 510 °C. Nesse intervalo de temperatura, a amostra perde 98,23 % de sua massa inicial, devido à decomposição / degradação do polímero. A temperatura de decomposição do polímero, medida no pico da curva DTG, é de 480,8 °C. Entre 510 – 600 °C, a curva TG exibe um patamar, onde não há perda significativa de massa. O teor de resíduos estáveis a 600 °C foi de 1,77 % da amostra utilizada. Segundo o autor, essa pequena porcentagem de resíduos, pode corresponder à pigmentação inorgânica ou a um aditivo lubrificante empregado durante a fabricação do plástico.

A caracterização térmica de polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas foi parte experimental do trabalho de Desiderá (2007). As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA 2050 - TA Instruments, sob atmosfera oxidante (ar sintético) e intervalo de temperatura entre 30 – 980 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹. Para as análises utilizou-se aproximadamente 15 mg de amostra obtida a partir de corpos de prova injetados. Os resultados encontrados para o PEBD virgem indicaram que as temperaturas correspondentes à perda de 1 % e 50 % em massa foram de 256 °C e 375 °C, respectivamente. A curva termogravimétrica diferencial apresentou um pico

acentuado entre 300 – 420 °C com máximo em 360 °C e outro menor entre 420 – 480 °C com máximo em 450 °C.

Análises termogravimétricas também foram realizadas por Saha et al. (2008) em amostras de resíduos de PEBD. Os ensaios se deram em atmosfera inerte de nitrogênio (40 – 50 ml min⁻¹) entre 30 – 602 °C em cinco rampas diferentes de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25 °C min⁻¹. A quantidade de resíduo percentual para cada rampa foi de 2,02; 1,92; 2,29; 2,35 e 1,23 %, respectivamente. A temperatura onde a perda de massa máxima foi identificada para cada taxa de aquecimento foi de 461, 475, 481, 490 e 497 °C. Enquanto a temperatura de início da decomposição foi 348, 361, 375, 373 e 407 °C, respectivamente.

Lodi et al. (2009), para detectar o início da degradação e o efeito da temperatura, em amostras de geomembranas fabricadas em polietileno, empregadas para proteger o solo e os aquíferos de contaminações, também utilizaram a termogravimetria. Primeiramente, as amostras foram expostas ao calor em estufas mantidas à temperaturas entre 75 – 85 °C por um período de 14 – 30 meses. Em seguida, análises termogravimétricas foram realizadas de acordo com as normas técnicas em amostras de 10 mg, em um equipamento da NETZSCH (série TG 209). A faixa de temperatura utilizada variou entre 23 – 700 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹ em uma atmosfera saturada de nitrogênio. Os resultados indicaram o início da perda de massa em torno de 470 °C e uma massa residual de cinzas de 0,17 %.

As curvas DTG obtidas por Grammelis et al. (2009) correspondentes a devolatização de amostras de PE encontradas em RSU indicam que o início da decomposição ocorre a elevadas temperaturas. As análises foram realizadas em um equipamento da TA Instruments Q600 em ambiente pressurizado sob atmosfera inerte (He 100 ml min⁻¹) e também oxidante (ar), aquecidos a uma taxa de 20 °C min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 30 – 1000 °C. Os resultados da pirólise das amostras indicaram que a decomposição se iniciou em 430 °C e apresentou um máximo em 495 °C, a perda total de massa se aproximou de 100 %. As características da combustão dos materiais também foram apresentadas. Para o PE, a temperatura inicial da combustão foi 302 °C e a máxima 459 °C com 100 % de perda de massa. Em contrapartida, nos resultados encontrados por Miranda (2009),

também para amostras de resíduos de PE, verificou-se que a sua decomposição tem início à temperatura de 538 °C.

Os resultados das análises termogravimétricas para amostras de resíduos de PE, encontrados por López et al. (2011), mostraram que como esperado, a degradação ocorre em um único passo, com início em aproximadamente 400 °C e término em 520 °C, com pico máximo em 480 °C. As análises foram realizadas em um analisador Mettler Toledo TGA/SDTA851, em amostras de 7,5 g, sob atmosfera inerte (N₂ – 50 ml min⁻¹), aquecidas até 600 °C com taxa de 20 °C min⁻¹. Os resultados apontaram ainda que, toda a massa das amostras foi pirolisada.

Resultado semelhante foi encontrado por Lei et al. (2011) durante estudo sobre reciclagem de resíduos plásticos a partir do processo de pirólise. Vários tipos de plásticos foram analisados. As análises termogravimétricas foram realizadas de 30 – 900 °C com rampa de 10 °C min⁻¹ em atmosfera inerte (N₂ – 20 ml min⁻¹), os resultados das análises para o PE indicaram completa conversão da massa, com início em aproximadamente 380 °C e término em 500 °C, e derivada com pico máximo em 478 °C.

Segundo Park et al. (2012) as técnicas de análises térmicas, como a TG têm sido amplamente utilizadas, pois fornecem métodos rápidos, para a análise quantitativa de processos sob condições isotérmicas ou não isotérmicas, além de permitirem a estimativa dos parâmetros cinéticos eficazes para várias reações de decomposição. As análises termogravimétricas realizadas durante o trabalho foram conduzidas em atmosfera inerte (N₂) onde primeiramente as amostras (1g) foram aquecidas até 100 °C e mantidas por 10 minutos para secar. Após serem secas, o aquecimento foi até 800 °C em taxas de 10, 20, 30 e 40 °C min⁻¹. Os resultados encontrados para o PEBD indicam que a massa das amostras começou a diminuir em temperaturas em torno de 360 – 450 °C e foi perfeitamente decomposta por craqueamento térmico quando a temperatura alcançou 500 – 520 °C. A taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ foi a que apresentou início da decomposição à temperatura mais baixa. Resultados semelhantes foram encontrados por Pielichowski; Njuguna (2005), Kim; OH (2005) e Costa (2006).

2.2.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

Análise Térmica Diferencial (ATD) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento e monitoradas por sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente uma cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

A curva ATD é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição.

O uso principal da ATD é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase. A Figura 30, ilustra uma curva típica de análise térmica diferencial.

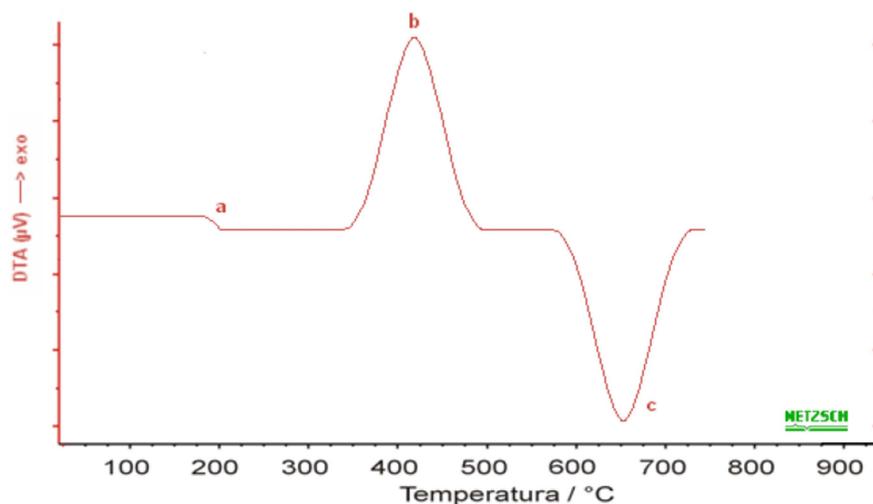


Figura 30 - Curva ATD. a) Variação da capacidade calorífica, b) Reação exotérmica e c) Reação endotérmica. Fonte: Wendhausen, [S.d.]

A calorimetria diferencial de varredura (CDV) é uma técnica muito semelhante a ATD, ela foi desenvolvida com o intuito de evitar as dificuldades encontradas na ATD ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.

Na CDV, tanto a amostra quanto a referência são mantidas a mesma temperatura ao longo do ciclo térmico programado. Para tanto, é necessária a correção da temperatura da amostra no momento de um evento térmico, e isto é chamado de compensação térmica. Esta compensação térmica é feita através do aumento do suprimento de energia elétrica a micro resistências conectadas à amostra e à referência, se o evento é endotérmico, energia é fornecida para a amostra, se for exotérmico a energia é fornecida para a referência, conservando assim a mesma temperatura. Esta diferença no fornecimento de energia é então registrada em função do ciclo térmico programado. Os eventos térmicos da amostra são então representados como desvios da linha de base, tanto para eventos endotérmicos como exotérmicos.

É importante observar que, o material de referência não deve apresentar nenhum evento térmico na faixa de temperaturas estudadas e deve ser inerte de modo a não reagir com o cadinho e com os termopares, além disso, a condutividade e a capacidade térmica da amostra e da referência devem ser semelhantes.

Os registros gráficos da técnica CDV são expressos em temperatura ou tempo ($^{\circ}\text{C}$, min) no eixo X e em fluxo de calor (W g^{-1}) no eixo Y. Note que o fluxo de calor é dividido pela massa. Desta maneira a curva passa a não ser afetada pela quantidade de massa que compõe o cadinho. Isto porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada / absorvida na reação.

A degradação ou oxidação, e a cristalização de polímeros podem ser estudadas usando CDV no modo exotérmico. Além disso, outras aplicações dessa técnica, tais como: determinação de calor específico, capacidade térmica, grau de cristalinidade, transição vítrea, temperatura de fusão cristalina, tempo de oxidação indutiva, etc. são de grande utilidade.

Durante seus ensaios de CDV em amostras de PEAD, Candian (2007), observou que as curvas obtidas para todas suas amostras apresentaram apenas um pico exotérmico de fusão, em torno de $135,49^{\circ}\text{C}$. A presença de um único pico de fusão na temperatura próxima de fusão do PEAD, em torno de 137°C , comprova a isenção de possíveis contaminantes em suas amostra, como PET e PP. Segundo o autor, um formato do pico de fusão bem definido pode ser percebido para todas as curvas de CDV, comprovando que o material utilizado estava bastante uniforme. As análises foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio, entre $25 - 280^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura de início de fusão e a entalpia de fusão foram respectivamente, $123,9^{\circ}\text{C}$ e $160,7 \text{ J g}^{-1}$.

As análises por CDV empregadas em corpos de prova injetados de polietileno apresentadas por Desiderá (2007) foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo 2910 sob atmosfera inerte (argônio) a uma taxa de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O programa de temperatura utilizado foi: 1° Aquecimento de $0 - 290^{\circ}\text{C}$ e isoterma a 290°C por 4 minutos; Resfriamento de 290°C à 0°C e isoterma a 0°C por 3 minutos; 2° Aquecimento de 0°C à 290°C . Tanto no 1°, quanto no 2° aquecimento, observou-se que a fusão dos diferentes polietilenos estudados apresenta-se como um pico endotérmico largo que se estende aproximadamente até 120°C com máximo em torno de 105°C . A temperatura e a entalpia de fusão do PEBD virgem foram de 106°C e 115 J g^{-1} respectivamente. Resultados próximos foram encontrados por Becker; Forte (2002)

em amostras de PEBD que também indicaram um único pico de fusão endotérmico a 112 °C. Pistor, et. al., apud Peacock (2010) rela tam que a larga faixa de fusão é atribuída pela literatura à também larga distribuição de peso molecular do PEBD, devido às suas ramificações e obviamente pela distribuição e variação dos tamanhos de cristais.

Os resultados encontrados por Coelho et al. (2010) durante experimentos CDV com amostras de PE, puro ou misturado com catalisadores, indicaram dois picos endotérmicos, Figura 31, o primeiro aproximadamente a 136 °C e 119 °C corresponde à temperatura de fusão do PEAD e PEBD, respectivamente. Como esperado, esses picos não são acompanhados por uma alteração de massa. Um segundo pico endotérmico ocorre a temperaturas mais elevadas, 483 °C para o PEAD e 475 °C para o PEBD, e corresponde à degradação dos polímeros e, portanto, é acompanhado por uma perda de massa significativa. Resultado semelhante para temperatura de fusão foi encontrado por Wong; Lam, (2002).

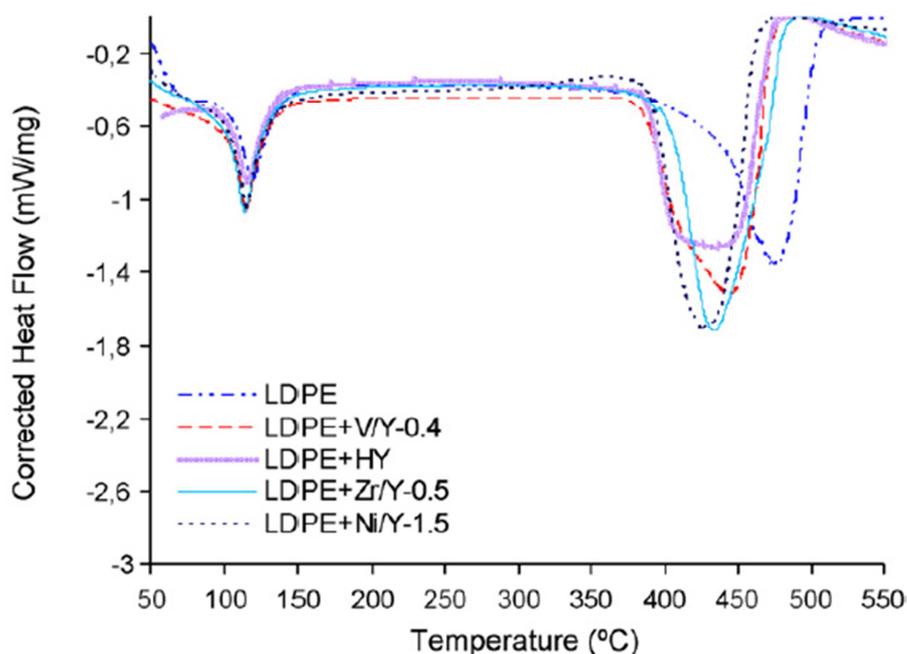


Figura 31 - Calorimetria diferencial de varredura para amostras de PEBD. Fonte: Coelho et al., 2010.

2.3 Processos de Conversão Térmica Dos Materiais Plásticos

A conversão térmica está presente em vários processos químicos utilizados nas indústrias. Moléculas orgânicas complexas como, por exemplo, alguns hidrocarbonetos, são quebradas em moléculas mais simples (por exemplo, hidrocarbonetos leves) devido ao rompimento de ligações carbono-carbono nos precursores pela ação de calor.

A taxa de rompimentos e os produtos finais são fortemente dependentes da temperatura de reação, do tempo de residência e da presença ou não de catalisadores. A degradação térmica nada mais é que o colapso de uma substância complexa em outras menores e mais úteis.

A degradação térmica é muito utilizada atualmente na indústria do refino de petróleo para "melhorar" frações pesadas, ou para produção de frações leves ou destilados, combustível de queimadores e/ou coque de petróleo. Dois extremos do craqueamento térmico, em termos da gama de produtos obtidos, são representados pelo processo de alta temperatura chamado craqueamento a vapor que produz o etileno e outras matérias-primas para a indústria petroquímica, e a coqueificação retardada de temperatura mediana, que pode produzir, sob as condições corretas, o coque agulha, um coque de petróleo altamente cristalino utilizado na produção de eletrodos para as indústrias de aço e alumínio (GAZZONI; FELICI, 2006).

2.3.1 Mecanismos de Degradação e Tecnologias de Conversão Térmica Dos Materiais Plásticos

A conversão térmica de polímeros só pode ser considerada despolimerização quando há produção de monômeros em concentrações elevadas. No entanto, para a maioria dos polímeros, a decomposição térmica leva à formação de uma mistura complexa de produtos, em que o monômero se encontra numa porcentagem bastante baixa. O tipo e distribuição dos produtos formados a partir da degradação térmica de cada polímero dependem de diversos fatores, tais como: do próprio

polímero utilizado, das condições de reação, do tipo e modo de operação do reator, etc (AGRADO; SERRANO, 1996).

A velocidade de decomposição térmica de poliolefinas está relacionada com a presença de ramificações na estrutura polimérica. Conseqüentemente, a velocidade da reação de decomposição aumenta segundo a seguinte ordem: PEAD < PEBD < PP < PS (AGRADO, SERRANO, 1996; WESTERHOUT et al. 1997). O que indica a influência do grau de ramificações da cadeia polimérica, quanto mais ramificações, maior a velocidade de reação.

A velocidade à qual os radicais são formados também aumenta com a sua estabilidade, logo, o grau de conversão é maior se os radicais formados durante o processo de craqueamento forem mais estáveis. Um elevado grau de ramificação ou substituição conduz a um elevado grau de conversão, devido a formação de radicais secundários e terciários relativamente estáveis. Outro dos prováveis efeitos do grau de ramificação e de substituição é a possível alteração do mecanismo de reação com o aumento da conversão, uma vez que as ligações vizinhas de uma cadeia lateral têm uma maior probabilidade de serem quebradas, dando-se esta quebra, em maior quantidade, durante a fase inicial das reações (WESTERHOUT et al. 1997).

De todas as variáveis de operação a mais importante é a temperatura, devido à sua influência quer na conversão dos polímeros quer na distribuição dos produtos. Dependendo da temperatura utilizada, quatro frações podem ser obtidas por degradação térmica de materiais plásticos: gases, líquidos, líquidos com elevada viscosidade e um resíduo sólido. À medida que a temperatura aumenta, a fração de gases também aumenta e o resíduo sólido aparece como resíduo carbonoso devido à ocorrência de reações de formação de coque e de hidrocarbonetos (AGRADO; SERRANO, 1996).

A degradação térmica de plásticos ocorre através de um mecanismo radicalar, o que pode envolver três processos diferentes de decomposição (COSTA, 2006):

- Quebra aleatória em qualquer ponto da estrutura do polímero, levando à formação de pequenos fragmentos, como produtos primários, que poderão posteriormente sofrer reações de “cracking” também aleatórias.
- Quebra da cadeia nas suas extremidades, em que são formados pequenos fragmentos ou cadeias longas de polímero. Se a molécula de baixa massa molecular formada for um monômero iniciador, o processo de degradação térmica pode ser considerado como uma despolimerização efetiva.
- Separação de substitutos funcionais para formarem moléculas de baixa massa molecular. Neste caso, a cadeia polimérica pode manter a sua extensão ou pelo contrário a libertação das moléculas de baixa massa molecular pode ser acompanhada pela divisão da cadeia polimérica.

Em muitos casos, vários destes processos ocorrem simultaneamente. Assim, o polietileno, por exemplo, é degradado termicamente por quebra aleatória e também por quebra das extremidades da cadeia polimérica. Durante a degradação térmica de muitos polímeros outras reações podem ocorrer ao mesmo tempo em que as reações de “cracking”, por exemplo: reações de isomerização, ciclização, aromatização, recombinação de espécies, etc (AGRADO; SERRANO, 1996).

A decomposição térmica de polímeros envolve a formação de espécies voláteis numa matriz polimérica altamente viscosa. O transporte destas espécies através da massa de polímero fundido para a fase vapor pode ser dificultada, por isso são esperadas limitações difusionais na transferência de massa. Vários autores observaram que a velocidade de degradação térmica dos polímeros depende de fatores como a área superficial e a espessura da camada de polímero, mostrando que a decomposição deste é controlada pela difusão e/ou vaporização das espécies voláteis (MARCILLA et al. apud COSTA, 2006).

A presença de impurezas ou defeitos na estrutura polimérica influenciam significativamente na primeira fase da degradação térmica. A cadeia polimérica possui na maioria dos casos, pequenas ramificações, ligações duplas, grupos oxigenados, etc, que se apresentam como pontos fracos, favorecendo a formação

de radicais primários e, portanto, promovendo o passo inicial da degradação térmica do polímero (AGRADO; SERRANO, 1996).

Cozzani et al. (1995) em seu estudo sobre pirólise de RSU, através de uma abordagem termogravimétrica e calorimétrica, caracterizou e desenvolveu uma modelagem cinética para pirólise de diferentes materiais considerados componentes chave (plásticos, madeira, papel). Segundo os autores, embora alguns materiais sejam bastante semelhantes em relação às suas características físicas, os resultados podem apresentar diferenças significativas, uma vez que os produtos obtidos dependem também da rota de produção que foi utilizada. Ainda destacam que, a presença do plástico na constituição dos resíduos influencia fortemente nas características de combustão, alterando o calor da reação, as propriedades de ignição e os produtos finais obtidos.

A utilização de resíduos plásticos para fins energéticos também foi investigada por Al-Salem et al. (2010). Em seu estudo, o autor faz uma profunda análise sobre rotas de recuperação, tratamento e reciclagem desses resíduos. Ele apresenta os resultados de Goto et al. (2008), que fizeram um estudo das propriedades de carvão pulverizado e do polietileno, visando à injeção da mistura em alto-forno. Uma elevada redução percentual de massa foi obtida, assim como a dependência por combustíveis fósseis tradicionais. Os autores destacam que os tratamentos termoquímicos (pirólise, gasificação, hidrogenação) são métodos eficientes, bem sucedidos e viáveis.

Em 2009, Miranda em seu estudo sobre a reciclagem termoquímica de plásticos e de pneus por pirólise, realizou ensaios em reatores descontínuos sob condições controladas de temperatura, pressão inicial, composição inicial, massa inicial e tempo de reação. O autor destaca que a tecnologia de pirólise aplicada a resíduos de borracha de pneus, diferentes tipos de plásticos e suas misturas é um processo que permite a recuperação do conteúdo orgânico sob a forma de misturas diferentes de produtos gasosos, líquidos e sólidos. Diversas frações de hidrocarbonetos foram obtidas, os produtos gasosos apresentaram poder calorífico superior (PCS) variando entre 15 – 23 MJ kg⁻¹, os líquidos 45 MJ kg⁻¹ e os sólidos 30 MJ kg⁻¹.

Grammelis et al. (2009) enquanto estudavam a cinética da pirólise, e as características da combustão de diversos resíduos de combustíveis recuperados, destacaram que a co-incineração de resíduos não perigosos têm o potencial de cobrir uma parte significativa da demanda futura por energia, de modo que, o comportamento da combustão deve ser investigado a fundo simulando com precisão todas as frações de combustíveis obtidas. O estudo envolveu amostras de madeiras, plásticos e papéis, a dependência da taxa de conversão em função da temperatura foi avaliada, e foi destacado o aumento da produção de hidrocarbonetos voláteis devido à presença das amostras de plásticos, que são 100 % convertidas.

HE et al. (2009), estudaram a influência da temperatura na produção e na composição do gás de síntese obtido a partir da gaseificação catalítica de resíduos de plástico encontrados no RSU. Temperaturas mais altas resultaram na maior produção de H_2 e CO , maior eficiência de conversão do carbono e rendimento de produtos gasosos. As maiores porcentagens de “syngas” ($H_2 + CO$), 64,35 % molar, o mais elevado teor de H_2 , 36,98 % molar, e o mais alto teor de CO , 27,37 % em moles, foram alcançados ao mais alto nível de temperatura de 900 °C. A adição de catalisadores ($NiO/g-Al_2O_3$) revelou melhor desempenho do processo, aumentando o rendimento de produtos gasosos e diminuindo o rendimento de carvão e líquidos. Os resultados da gasificação catalítica foram comparados com os da pirólise catalítica, e um aumento crucial de 66,50 % no teor de H_2 e 78,98 % no teor de CO_2 , bem como uma diminuição notável de CO , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 foram alcançados. Os autores concluem que existe um forte potencial para a produção de gás de síntese, úteis e valiosos, a partir de resíduos de polietileno por um processo de gasificação catalítica.

Saha et al. (2008) utilizaram algoritmo genético híbrido para encontrar o melhor modelo e os parâmetros cinéticos gerais globalmente otimizados para decomposição térmica de resíduos de plásticos. As análises experimentais termogravimétricas realizadas em amostras de PEBD foram comparadas com os dados simulados para estimar os mecanismos possíveis de ocorrer durante a pirólise dos resíduos. Os melhores parâmetros, segundo o autor, foram obtidos. A temperatura de início e término do processo de pirólise, para o PEBD, foi de 303 °C e 536 °C,

respectivamente. Estando o ponto de maior conversão e perda de massa localizado em 497 °C.

López et al. (2011) durante o estudo sobre a influência do tempo e da temperatura na pirólise de resíduos de plástico em um reator semi-contínuo, destacaram que o método é altamente atrativo. A conversão dos resíduos, em líquidos e gases, obtida foi superior a 99 %. Os autores sugerem a substituição de combustíveis convencionais pelos produtos convertidos. A temperatura de 500 °C e um tempo entre 15 – 30 min são indicados como sendo os parâmetros ideais para o processo.

2.3.2 Produtos Obtidos da Conversão Térmica do Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero presente em grande quantidade nos resíduos sólidos urbanos, sendo em sua maioria de dois tipos, o de alta densidade (PEAD) e o de baixa densidade (PEBD). O PEAD é um polímero altamente linear, enquanto que o PEBD apresenta algumas ramificações (cerca de 2 % dos átomos de carbono do esqueleto das cadeias). Devido a esta diferença de estrutura, a degradação térmica do PEBD ocorre a temperaturas mais baixas que a do PEAD, uma vez que possui uma porcentagem mais elevada de carbonos terciários (CANEVAROLO, 2006).

Estudos efetuados por diversos autores permitem concluir que os produtos obtidos pela decomposição térmica dos plásticos são largamente dependentes, principalmente da temperatura de degradação e do tipo de reator utilizado. Foram encontrados, na bibliografia, vários trabalhos que avaliam o efeito da temperatura na degradação térmica do PE. A respeito do tempo de residência e da pressão de reação, pouca informação foi obtida. A seguir, alguns resultados encontrados serão apresentados.

A composição dos líquidos obtidos por degradação térmica do PE foi estudada por vários autores (KAMINSKY, 1985; WALL et al., 1954; FONT et al., 2003). Kaminsky, citado por Costa (2006), investigou a degradação do PE usando um reator de leito fluidizado e temperaturas entre 650 – 810 °C. Os principais produtos obtidos foram

hidrocarbonetos leves, com uma elevada percentagem de olefinas (etileno, propileno, ciclopentadieno, etc.) e compostos aromáticos (benzeno e tolueno). Metano e hidrogênio livre também foram detectados em quantidades significativas. Durante o aumento da temperatura foram verificadas grandes alterações na distribuição dos produtos. Este aumento provocou a diminuição da concentração de propileno, o etileno passou por um valor máximo a aproximadamente 740 °C e o benzeno aumentou até atingir o máximo de 25 % em massa à temperatura mais elevada. Também a curva do metano apresentou um máximo pronunciado de 20 % em massa quando a temperatura de 760 °C foi atingida. A análise efetuada por cromatografia gasosa aos líquidos obtidos por degradação térmica do PE a 420 °C e com um tempo de reação de 90 minutos mostrou que a maioria dos compostos presentes situam-se entre o C₅ e o C₂₂.

A degradação térmica do PE em um reator de leito fluidizado também foi investigada por SCOTT, et al., citado por COSTA (2006). Os principais produtos obtidos em temperaturas entre 730 – 790 °C foram hidrocarbonetos gasosos, com uma percentagem em torno de 60 %, embora tenham sido obtidos cerca de 30 % de condensados. Tal como verificado por Kaminsky, a fração gasosa também era rica em olefinas, especialmente etileno.

Segundo AGRADO; SERRANO (1996) a degradação térmica do PE a baixas temperaturas favorece a produção da fração líquida, contrariamente ao que acontece a altas temperaturas em que é maximizada a percentagem de gases. A degradação do PE começa a 350 °C com a diminuição da massa molecular do polímero. Uma degradação mais extensa leva à formação de produtos líquidos com elevada densidade. À medida que a degradação térmica do PE progride ocorre um aumento de compostos insaturados nos produtos. Os autores destacam ainda que, no passado, a decomposição térmica do PE era utilizada como um processo de síntese de diferentes ceras comerciais a partir do polímero virgem.

A distribuição dos produtos obtidos por degradação do PE, com diferentes graus de ramificações, foi estudada por Conesa et al. (1997) usando um reator de leito fluidizado, temperaturas entre 500 – 900 °C e diferentes tempos de residência. Os principais produtos obtidos na fração gasosa foram metano, etano, etileno, propano,

propileno, acetileno, butano, buteno, pentano, benzeno, tolueno, xileno e estireno. À temperaturas mais baixas, entre 500 – 600 °C, foram detectados, além de compostos gasosos, quantidades significativas de alcatrões e líquidos viscosos.

McCaffery et al. (1995), investigaram a termólise do PEBD a temperaturas moderadas, entre 425 – 450 °C, num reator de fluxo contínuo de nitrogênio, tendo obtido uma elevada porcentagem de fração líquida (82 % à 450 °C). Esta fração líquida era constituída, maioritariamente, por uma mistura de alcanos e alcenos lineares. Ao contrário de outros autores, verificaram uma diminuição na porcentagem de fração gasosa formada com o aumento da temperatura.

Walendziewski (2005), utilizando um reator tubular com alimentação contínua (taxa de alimentação de 0,3 - 0,5 kg h⁻¹), temperaturas entre 420 – 440 °C, e um tempo de reação de 100 h, estudou a degradação do PEAD, obtendo cerca de 84,5 % de hidrocarbonetos líquidos, 10,2 % de hidrocarbonetos gasosos e 5,1 % de resíduo sólido. O autor estudou também a composição das frações líquidas e gasosas obtendo, na primeira, uma mistura de alcanos e alcenos com cinco a vinte cinco átomos de carbono e na segunda compostos desde C₁ a C₅.

Williams et al. (1999), estudaram a degradação do PE utilizando primeiro um reator de leito fixo e mais tarde um de leito fluidizado. No primeiro caso, em cada experiência a temperatura foi aumentada até 700 °C. Foram obtidas duas frações principais: 15 – 17 % de gases e 80 – 84 % de líquidos. Os gases eram ricos em etileno, propileno e buteno e apresentavam percentagens mais baixas de hidrocarbonetos saturados (metano, etano, propano e butano). Os líquidos eram essencialmente formados por hidrocarbonetos alifáticos com uma pequena porcentagem de olefinas, apresentando pontos de ebulição entre 100 – 500 °C. Mais tarde estudaram a influência da temperatura de trabalho no tipo e composição dos produtos obtidos. Variaram a temperatura entre 500 – 700 °C e verificaram um crescimento significativo na porcentagem de gases com o aumento da temperatura. A comparação dos resultados obtidos no reator de leito fixo com estudos efetuados em leito fluidizado evidenciou que a elevada porcentagem de líquidos obtida no reator de leito fixo, poderia ser devida às significativas diferenças nas velocidades de transferência de calor dos dois sistemas.

Cozzani et al., (1997), também realizaram estudos em um reator de leito fixo, variando a temperatura entre 500 – 800 °C e o tempo de residência. Estes autores obtiveram três frações diferentes como produto final: gases, alcatrões e um resíduo sólido (carbonoso). A percentagem de resíduo sólido aumentou com o aumento da temperatura de trabalho. Isto é, enquanto que a 500 °C a presença deste resíduo era desprezível, a temperaturas entre 700 – 800 °C a sua percentagem atingiu valores acima de 20 %. Resultados semelhantes foram obtidos por Mastral et al., (2003).

Durante estudo experimental sobre o comportamento da co-pirólise de resíduos de PEBD e biomassa, Berrueco et al. (2004) observaram que nenhum resíduo sólido é formado durante a degradação térmica do polietileno puro. No entanto, a adição de biomassa, o que gera carvão, pode variar a distribuição do produto e aumentar o poder calorífico do gás obtido. O estudo da degradação térmica foi realizado em um reator de leito fluidizado em cinco diferentes temperaturas: 640, 685, 730, 780 e 850 °C. A adição de polietileno aumentou a produção de gás e diminuiu a produção de ceras e líquidos para as diferentes temperaturas testadas. Os principais gases produzidos no processo de co-pirólise foram, em baixas temperaturas, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno, propileno, butadieno, pentadieno e metano, enquanto que a altas temperaturas, a composição do gás mudou drasticamente, os principais componentes passaram a ser monóxido de carbono (mais do que 33 % em peso), etileno, metano, benzeno e hidrogênio. A análise da fração líquida mostra uma diminuição da concentração de compostos oxigenados e hidrocarbonetos alifáticos.

Em seu estudo sobre pirólise de resíduos plásticos, Demirbas (2004) apresenta a distribuição de produtos obtidos durante a pirólise à 760 °C. A fase gasosa representou 55,8 %, a fase líquida 42,4 % e 1,8 % de resíduo. O autor faz ainda, uma análise sobre a influência da temperatura (402, 452, 527, 602 °C) na distribuição dos produtos obtidos. Com o aumento da temperatura a quantidade de parafinas aumenta de 35,6 % para 44,2 %, enquanto a de olefinas e naftalenos diminuem, de 42,6 % para 32,6 % e 19,6 % para 17,2 %, respectivamente. O estudo concluiu que a fase líquida é composta por uma mistura de nafta pesado (C₇ – C₁₀),

gasolina ($C_8 - C_{10}$) e de gasóleo ($C_{10} - C_{20}$), enquanto a fase gasosa apresenta hidrocarbonetos parafínicos ($C_1 - C_4$).

Durante estudo sobre craqueamento térmico de poliolefinas puras e de suas misturas com catalisadores, Valle; Guimarães (2004), apresentam a caracterização dos produtos obtidos agrupados em frações segundo critérios estabelecidos nas refinarias de petróleo: gás combustível ($C_1 - C_2$), GLP ($C_3 - C_4$), gasolina ($C_5 - C_{12}$), diesel ($C_{12} - C_{22}$) e pesados ($> C_{22}$). O rendimento em gás combustível para todas as amostras de PE foi próximo a zero, sendo o craqueamento preferencial em gasolina (58 % sem e 82 % com catalisador). Verificou-se também que, a presença dos catalisadores reduziu significativamente a produção de hidrocarbonetos pesados (ceras) de 15 % para 1 %. Quando comparados, o craqueamento térmico do PEBD apresentou maior rendimento em pesados do que o do PEAD (7 %), o que pode ser atribuído à estrutura mais heterogênea do PEBD, indicando que a ruptura na cadeia macromolecular ocorre, provavelmente, nos pontos onde existem as ramificações de cadeia longa. GLP e Diesel também foram encontrados nos produtos, 22 % e 8 %, respectivamente.

Os resultados encontrados por Park et al. (2012) apontaram algumas características da pirólise de refugos de plásticos. As temperaturas de 400 °C, 600 °C e 800 °C foram utilizadas para estudar suas influências sobre os produtos obtidos. Observou-se que o rendimento do produto sólido diminuiu com o aumento da temperatura. A pirólise a baixa temperatura, na gama de 350 – 450 °C, é principalmente devolatilização pelo craqueamento do plástico como resultado da produção de hidrocarbonetos de elevado peso molecular (variando de $C_5 - C_{50}$). A pirólise a alta temperatura, na faixa de 650 – 850 °C é craqueamento, principalmente dos produtos de devolatilização primárias e secundárias da fase gasosa de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (variando entre $C_1 - C_9$), resultados que foram validados pela literatura. O rendimento dos produtos líquidos aumentaram com a temperatura, assim como os gases volatilizados que também aumentaram a concentração, mas foram forçados a condensar em amostradores de líquido mantidos entre - 4 °C e 2 °C. No entanto, o rendimento dos líquidos diminuiu quando a temperatura foi superior a 600°C devido ao craqueamento térmico dos compostos de alto peso

molecular nos gases volatilizados. Isto resultou no aumento do rendimento de gás para uma temperatura superior a 600 °C, como também relatado por outros autores.

As principais entre as várias espécies de gases pirolisados por Park et al. (2012) foram consideradas CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e C₃H₈. A geração de hidrocarbonetos leves (CH₄, C₂H₄, C₂H₆) pode ser atribuída à fissuração e reformulação de hidrocarbonetos mais pesados e de alcatrão na fase de vapor. C₃ e C₄ são as principais fracções dos gases de pirólise de PEBD e PEAD. CO pode ser atribuído ao craqueamento do grupo carbonila, à ruptura do ciclo de oxigênio, e a desidrogenação do grupo hidroxila. Quando a temperatura foi elevada de 400 °C para 800 °C, as concentrações de H₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈ foram aumentadas de 2,2 % a 10,6 %, 1,8 % a 14,4 %, 2,8 % a 6,8 % e 2,2 % a 3,0 %, respectivamente, enquanto que as concentrações de CO, C₂H₄ e C₃H₆ não se alterou muito. A concentração total de C_xH_y (x ≥ 4, y ≥ 8) reduziu com a temperatura. A concentração de H₂ nos gases de pirólise foi aumentada com a temperatura, pois moléculas de hidrocarbonetos grandes são mais fáceis de serem quebradas em moléculas pequenas, a temperaturas mais elevadas. O aumento no teor de hidrogênio e de alcanos (H₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈) nos produtos gasosos está de acordo com a literatura. Os produtos líquidos obtidos para o PE são compostos por pentanos e hexanos.

O tratamento termoquímico também foi investigado por Al-salem et al. (2010). Três fases foram produzidas: fase sólida (carvão 5 – 25 %), fase líquida (alcatrões 10 – 45 %) e fase gasosa. Segundo os autores, as tecnologias de gaseificação e pirólise estão previstas para crescer 30 % em todo o mundo até 2015.

3 CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA

3.1 Amostras de Polietileno

Os materiais plásticos utilizados nesse trabalho foram amostras de Polietileno virgem e recicladas, derivadas de rejeitos sólidos urbanos oriundos da cidade de Vitória – ES, e amostras de Polietileno biodegradável. Por uma questão de disponibilidade, o presente trabalho teve seu foco direcionado ao polietileno de baixa densidade (PEBD).

A Figura 32, ilustra a amostra de PE virgem (VPE) utilizada durante os ensaios. O mesmo é oriundo de indústrias petroquímicas e foi obtido por doação. Essas amostras possuem geometria ligeiramente regular (tipo botão) com diâmetro médio em torno de 0,5 cm.

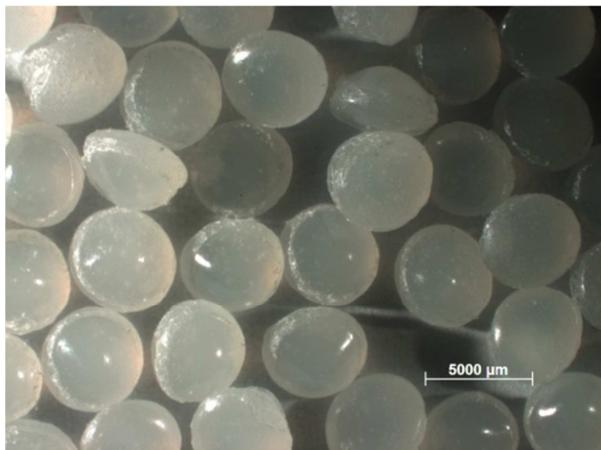
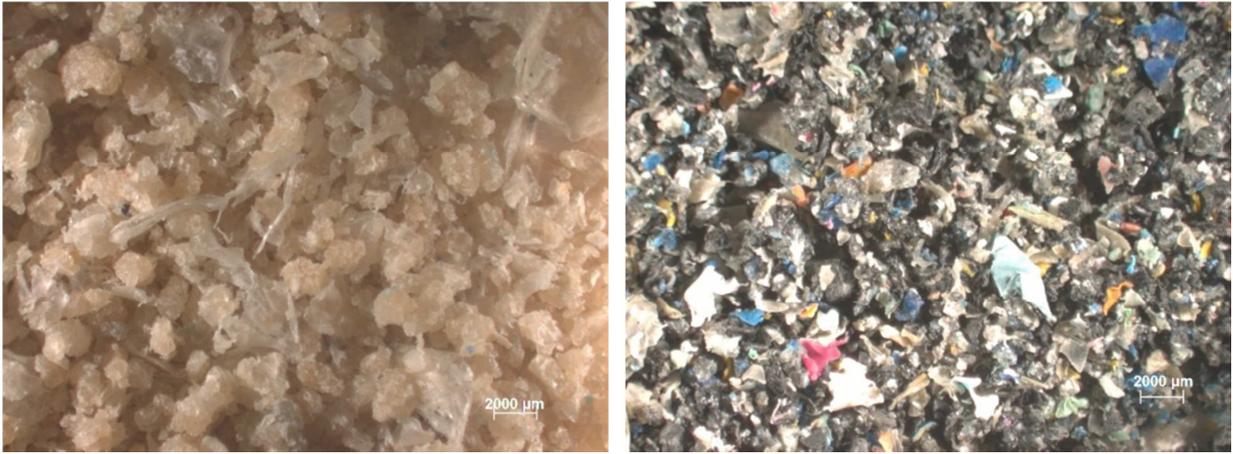


Figura 32 - Amostra de Polietileno Virgem.

As amostras derivadas de resíduos de PE virgem (WVPE) são oriundas de resíduos sólidos urbanos classificados, lavados e triturados, no entanto não apresentam geometria definida como observado na Figura 33 *a*. As amostras de resíduos de PE reciclado (WRPE), Figura 33 *b*, são derivadas do reuso do WVPE, classificados, lavados e triturados, obtidos de resíduos sólidos urbanos.

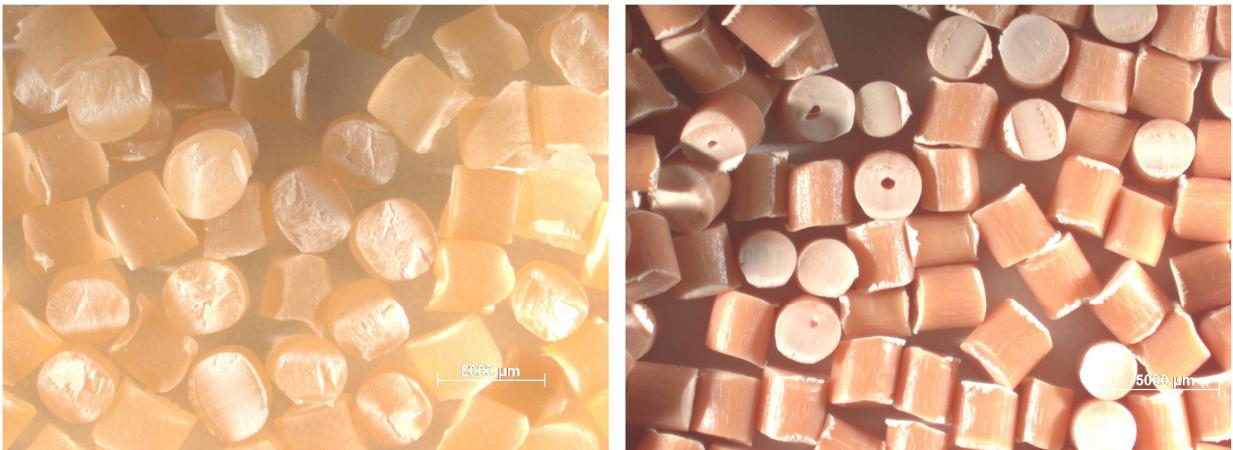


a)

b)

Figura 33 - Amostras de resíduos de Polietileno moídos. a) Virgem e b) Reciclado.

Também foram analisadas, a título de comparação, duas amostras de PE biodegradável (BPE1 e BPE2), provenientes da indústria petroquímica, Figura 34 a e b, respectivamente. Elas possuem geometria regular (tipo cilindro) com diâmetro médio em torno de 0,5 cm.



a)

b)

Figura 34 - Amostra de Polietileno biodegradável.

3.2 Análises Termoquímicas

Em busca de uma caracterização minuciosa, uma série de análises foi realizada, de modo a identificar as características termoquímicas, determinar a composição elementar, assim como os teores macroscópicos de composição. Para esse fim, foram utilizados laboratórios da própria universidade e de parceiros. O principal objetivo dessa investigação foi buscar o melhor caminho a ser seguido durante os ensaios de craqueamento térmico, e também o auxílio na interpretação dos resultados obtidos.

3.2.1 Análise Elementar e Imediata

Em parceria com o Instituto de Química de São Carlos – USP, as análises elementares foram realizadas de acordo com a Norma ASTM 5373-93 no equipamento da CE Instruments/EA 1110, Figura 35, o mesmo efetua análise de C, H, N e S.



Figura 35 – Equipamento para Análise Elementar - CE Instruments/EA 1110. Fonte: IQC – USP.

A análise imediata foi realizada em parceria com o Núcleo de Competências em Química do Petróleo (LABPETRO – UFES). O teor de umidade foi determinado por secagem, em uma estufa à 105 °C durante uma hora, segundo o Método ASTM 3173-87.

De acordo com as recomendações da norma, o teor de umidade foi determinado segundo a Equação 1 abaixo,

$$\text{umidade, \%} = [(A - B)/A] \times 100 \quad (1)$$

A = gramas da amostra antes do aquecimento, e

B = gramas da amostra após aquecimento,

O teor de cinzas foi determinado baseado no Método ASTM 3174-00, este desenvolvido para carvão e coque, serviu como parâmetro durante as análises, que foram realizadas em forno pré-aquecido a 300 °C, em seguida aquecido até 950 °C ao final de duas horas. Em seguida, o teor de cinzas foi determinado como indicado na Equação 2,

$$\text{cinzas, \%} = \frac{D}{C} \times 100 \quad (2)$$

C = gramas da amostra antes do aquecimento, e

D = gramas da amostra após aquecimento,

As normas existentes para determinação dos teores de material volátil e carbono fixo não se mostraram adequadas para esse tipo de material.

Os resultados das análises elementar e imediata encontram-se listados na Tabela 6. As análises elementares do PE virgem e dos resíduos de PE indicam a presença essencialmente de carbono e hidrogênio. Vale ressaltar que a quantificação do oxigênio por diferença não é adequada para esse tipo de material, pois se pode atribuir um possível oxigênio à contaminantes presentes nas amostras recicladas, como por exemplo, pigmentos, plastificantes e outros tipos de plásticos. Em relação

à razão C/H, as amostras biodegradáveis (BPE), foram as que apresentaram menores relações, além de uma maior quantidade de outros elementos.

Por meio das análises imediatas, os teores de umidade e cinzas foram determinados. As amostras com maior teor de cinzas foram as de resíduo de polietileno reciclado (WRPE) e BPE2. Enquanto que o teor de umidade, de modo geral, é pouco considerável.

Tabela 6 - Análises Elementar e Imediata do Polietileno (valores médios em % mássica).

Análises	VPE	WVPE	WRPE	BPE 1	BPE 2
C	85,7	85,4	84,3	57,2	63,6
H	14,3	14,3	13,7	9,8	9,6
N	0	0	0	0	0
O	-	-	-	-	-
S	0	0	0	0	0
Outros Elementos	0	0,3	2,0	33,0	26,8
Umidade	0,05	0,17	0,20	1,57	0,24
Cinzas	0,25	0,37	1,05	0,08	16,52
Material Volátil*	99,7	99,46	98,75	98,35	83,24
Carbono Fixo	-	-	-	-	-

* obtido por diferença

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Em parceria com o Núcleo de Competências em Química do Petróleo (LABPETRO – UFES), as curvas TG em atmosfera inerte (N₂) foram obtidas através do equipamento SDT Q600 da TA Instruments, Figura 36, segundo o Método ASTM E2105-00. Essas análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 25 °C e 700 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão: 50 ml min⁻¹), as taxas de aquecimento empregadas foram de 2, 20 e 100 K min⁻¹, utilizando cadinho de alumina (Al₂O₃) contendo aproximadamente 15 – 30 mg de amostra.



Figura 36 - SDT Q600 da TA Instruments. Fonte: TA Instruments.

As análises, sob atmosfera oxidante de ar sintético, foram obtidas em parceria com o CA.IQ USP, em um equipamento NETZSCH TGA STA 409 PC Luxx. Essas realizadas na faixa de temperatura entre 25 – 700 °C, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (vazão: 50 ml min⁻¹), as taxas de aquecimento empregadas foram de 2, 20 e 40 K min⁻¹.

A Figura 37 sintetiza todos os resultados das análises termogravimétricas realizadas.

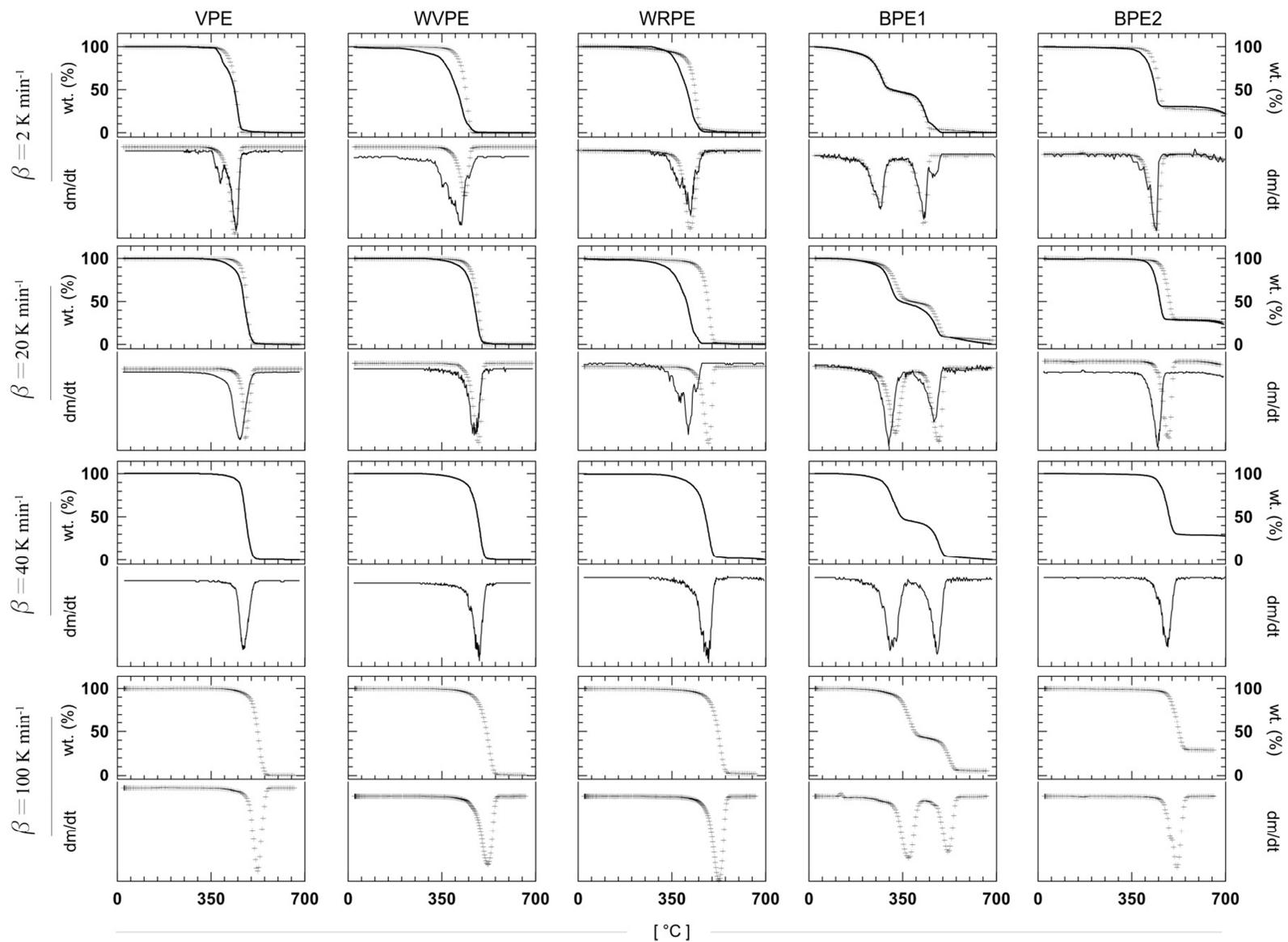


Figura 37 - Análises Termogravimétricas e Derivadas. (Linha) Atmosfera Oxidante, (+) Atmosfera Inerte.

As termogravimetrias para as amostras de PE virgem e reciclado (VPE, WVPE, WRPE), quando submetidas à pirólise, em todas as taxas de aquecimento, indicam reações de um único passo, como observado nas respectivas DTGs. As respectivas faixas de temperatura de pirólise estão listadas na Tabela 7.

A amostra BPE1 apresenta três sucessivas reações de pirólise para as taxas de aquecimento de 2 e 20 K min⁻¹, como evidenciado pelas DTGs. Para a taxa de aquecimento de 100 K min⁻¹, na mesma temperatura final de pirólise (700 °C), o BPE1 indica apenas duas reações globais entre 165 – 550 °C. Já na amostra BPE2, foi observada uma perda de massa principal e outra secundária que não se completa em 700 °C. Por outro lado, para a taxa de aquecimento mais elevada, essas amostras se degradaram entre 400 – 550 °C.

As termogravimetrias realizadas em atmosfera oxidante, para todas as amostras e em todas as taxas de aquecimento, apresentaram muitos ruídos, dificultando a identificação das pequenas perdas de massa quando derivadas as TGs. Para as amostras de PE virgem (VPE), quando submetidas à combustão a 2 K min⁻¹, revelam duas principais reações de oxidação, uma entre 332 - 400 °C e outra entre 400 – 460 °C. Devido aos ruídos na TG, não se confirma um terceiro pico, de menor intensidade, entre 460 – 495 °C para essa amostra. No entanto, analisando-se as amostras de WVPE e WRPE dar-se a entender que os três picos, correspondentes a três etapas de oxidação, estão presentes. Com o aumento da taxa de aquecimento, o primeiro e terceiro pico tende a desaparecer, sugerindo que um único mecanismo global de oxidação pode se adequar ao problema. As respectivas faixas de temperatura de combustão estão listadas na Tabela 8.

Tabela 7 - Faixas de temperatura de Pirólise.

Taxa (Kmin ⁻¹)	Faixas de temperatura de Pirólise (°C)				
	VPE	WVPE	WRPE	BPE1	BPE2
2	342 – 465	340 – 470	280 – 450	75 – 700	340 – 700
20	370 – 515	350 – 415	370 – 511	112 – 700	380 – 700
40	-	-	-	-	-
100	310 – 570	390 – 550	375 – 560	165 – 550	400 – 550

Tabela 8 - Faixas de temperatura de Combustão.

Taxa (K min ⁻¹)	Faixas de temperatura de Combustão (°C)				
	VPE	WVPE	WRPE	BPE1	BPE2
2	332 – 495	183 – 482	289 – 470	75 – 480	385 – 515
20	248 – 580	358 – 510	215 – 460	112 – 700	340 – 475
40	380 - 528	320 – 550	280 – 520	140 – 700	375 – 520
100	-	-	-	-	-

A combustão das amostras biodegradáveis evidenciam comportamentos térmicos completamente diferentes. A BPE1 apresenta três claras perdas de massa para todas as taxas de aquecimento, onde somente em 2 K min⁻¹ a amostra é quase completamente consumida. Com o aumento da taxa de aquecimento, a terceira perda de massa observada entre 440 - 500 °C à 2 K m in⁻¹ prolonga-se até 700 °C, verificando-se uma continuidade a maiores temperaturas. As TGs do BPE2 indicam claramente a presença de substâncias que não se degradam abaixo de 700 °C, fato que se confirma com a análise imediata, Tabela 6. De modo geral o BPE2 apresenta uma principal perda de massa entre 340 – 520 °C com o mostrado na Tabela 8, e outra que aconteceria em temperaturas superiores a 700 °C.

Confrontando-se as análises imediatas realizadas e as análises termogravimétricas, as seguintes observações podem ser feitas. Das curvas TG pode-se estabelecer o teor de cinzas, que a exemplo das análises imediatas, apresenta valores entre 0,16 – 0,25 % para o VPE e 0,2 – 1,05 % para o WVPE e WRPE. Para o BPE1, a porcentagem de cinzas foi entre 0,2 - 5,42 %. É importante destacar que para as amostras BPE2, ainda que biodegradável, apresentaram, nas TGs, massa residual entre 24,1 – 28,9 %, apontando que outros elementos químicos, que não C H N S, encontram-se presentes em sua composição, e esses possuem temperaturas de degradação superiores a 700 °C, tal como observado na análise imediata, Tabela 6, onde foi obtida massa residual de 16,52 %, que talvez não seja simplesmente cinzas. Pode-se ainda confirmar pelas TGs que o teor de umidade não é significativo nas amostras e que essas são compostas basicamente de material volátil, fato que se confirma na bibliografia. Dado esse fato, foi possível determinar a quantidade de material volátil através das TGs em atmosfera inerte. Os seguintes valores foram

obtidos em média para o VPE, WVPE, WRPE e BPE1, respectivamente, 99,79 %; 99,53 %; 98,83 % e 96,57 %.

3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

As análises CDV foram realizadas na faixa de temperatura entre 20 – 600 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão: 100 ml min⁻¹), a taxa de aquecimento empregada foi de 10 K min⁻¹, utilizando suporte de amostra de alumina (Al₂O₃) contendo aproximadamente entre 2 – 21 mg de amostra. O equipamento utilizado foi o TA – 60 WS da TA Instruments, e as análises foram baseadas no Método ASTM D794-85. A utilização de somente uma taxa de aquecimento é consequência da indisponibilidade do equipamento para realização de CDVs nas taxas relativas aos experimentos de TG. A Figura 38 apresenta as curvas do fluxo de calor por unidade de massa para cada amostra.

Observam-se dois picos endotérmicos, sendo o primeiro atribuído somente à fusão do material entre 94 – 127 °C. Tal comportamento pode ser confirmado na TG, uma vez que nessa faixa de temperatura não se observa perda de massa. O segundo pico, a reação de fissão da molécula de PE, entre 464 – 475 °C, pode ser confirmado confrontando-se esses resultados com os das TGs. A Tabela 9 apresenta os picos de temperaturas referentes aos processos de fusão e conversão térmica dos polietilenos obtidos nas análises de CDVs.

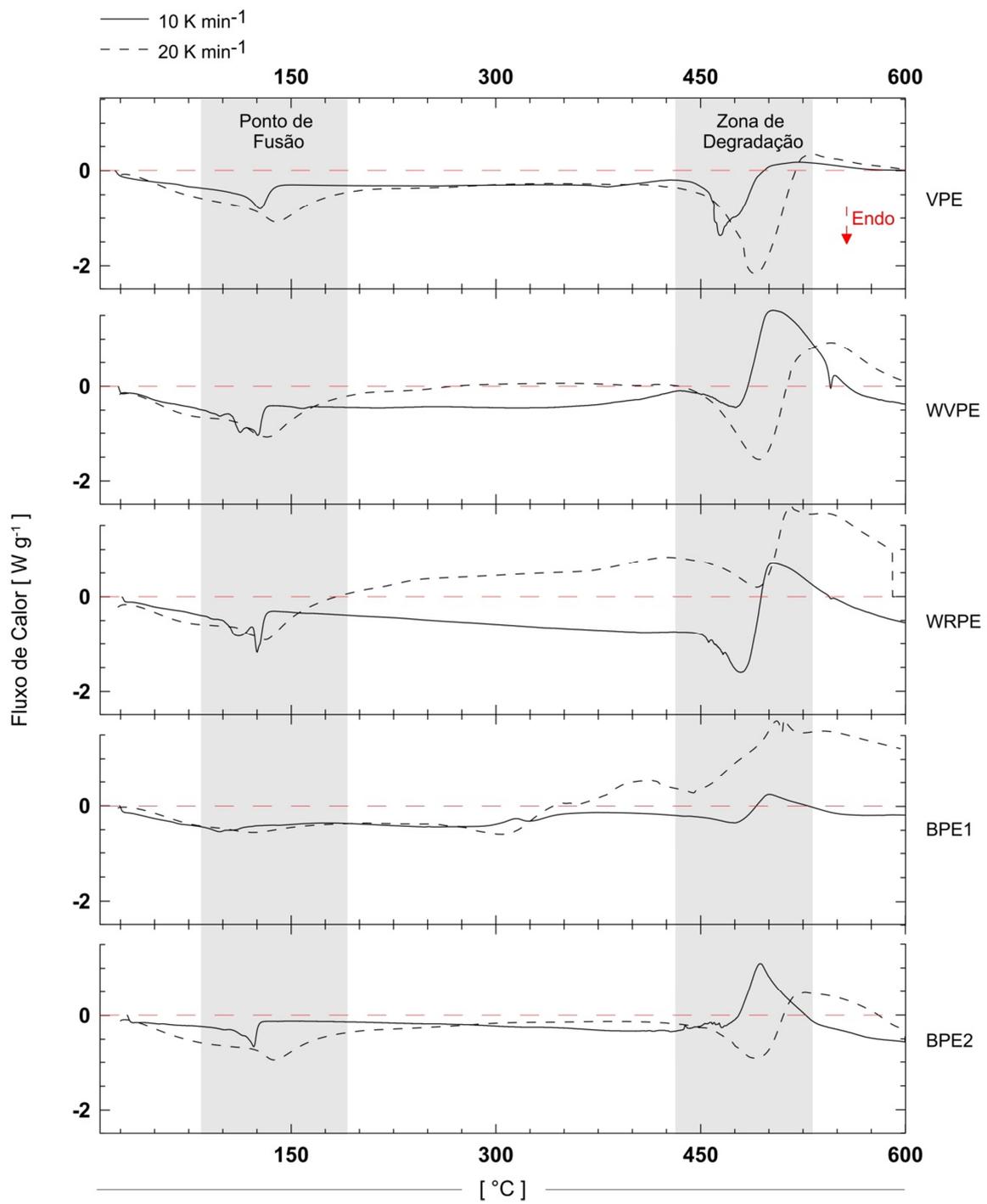


Figura 38 - Calorimetria Diferencial de Varredura para amostras de Polietileno.

Tabela 9 - Picos de Temperaturas nos processos de conversão.

AMOSTRA	Temperaturas de Degradação (°C)					
	10 K min ⁻¹		20 K min ⁻¹		100 K min ⁻¹	
	1° Pico	2° Pico	1° Pico	2° Pico	1° Pico	2° Pico
VPE	127	464	141	490	222	553
WVPE	125	469	138	494	161	553
WRPE	125	475	132	496	178	530
BPE1	94	469	103	428	218	520
BPE2	122	464	141	497	250	515

3.2.4 Poder Calorífico

O poder calorífico, superior e inferior, foi determinado segundo o método de Dulong, Equação (3) e (4), conforme realizado por PARK *et al.* (2012).

$$PCI = PCS - 600(9H + W) \quad (3)$$

$$PCS = 8100 C + 34000 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 S \quad (4)$$

Nestas equações, o C, H, O, e S são as frações mássicas de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre, obtidas a partir da análise elementar, e W representa a fração mássica de água contida nas amostras, obtida a partir da análise imediata. Os resultados, Tabela 10, em média, têm boa correspondência aos reportados na bibliografia.

Tabela 10 - Poder Calorífico das Amostras de PE

Poder Calorífico (MJkg ⁻¹)	VPE	WVPE	WRPE	BPE 1	BPE 2
PCI	46,2	46,1	45,0	31,1	33,1
PCS	49,4	49,3	48,1	33,3	35,2

3.2.5 Parâmetros Cinéticos

A partir dos dados obtidos nas CDVs, os parâmetros cinéticos de Arrhenius, energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial, foram calculados, utilizando-se os métodos de Ozawa (1965) e Kissinger (1957), para a reação global de pirólise que acontece nos respectivos picos endotérmicos, Equações (5 – a, b) e (6 – a, b), respectivamente. Os métodos utilizam a temperatura dos picos e as taxa de aquecimento para encontrar uma correlação linear, e assim determinar os parâmetros cinéticos.

Método de Ozawa:

$$E_a = -2,19 R \left[\frac{d \log \beta}{d(1/T_p)} \right], \quad (5-a)$$

$$A = \frac{1}{RT_p^2} \beta E_a e^{E_a/RT_p} \quad (5-b)$$

Método de Kissinger:

$$E_a = R \left[\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} \right], \quad (6-a)$$

$$A = \frac{1}{RT_p} \beta E_a e^{E_a/RT_p} \quad (6-b)$$

Onde A representa o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T_p a temperatura de pico na escala absoluta. Os parâmetros cinéticos obtidos, assim como o quadrado do parâmetro de correlação r^2 , estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros Cinéticos para Equação Global de Pirólise.

		Método Ozawa			Método Kissinger		
		E_1 (kJ mol ⁻¹)	A_1 (min ⁻¹)	r^2	E_1 (kJ mol ⁻¹)	A_1 (min ⁻¹)	r^2
VPE	T_{p1}	36,18	5,37E+03	0,9827	30,61	9,79E+02	0,9724
	T_{p2}	125,03	7,27E+07	0,9997	118,46	2,48E+07	0,9997
WVPE	T_{p1}	76,47	2,28E+09	0,9989	73,43	9,07E+08	0,9987
	T_{p2}	133,49	2,64E+08	0,9995	127,31	9,70E+07	0,9995
WRPE	T_{p1}	57,87	7,44E+06	0,9743	53,79	2,13E+06	0,9669
	T_{p2}	201,50	1,81E+13	0,9881	198,96	1,20E+13	0,9867
BPE1	T_{p1}	24,06	2,13E+02	0,9558	182,22	1,93E+23	0,9160
	T_{p2}	79,13	6,61E+04	0,4914	70,80	1,54E+04	0,4129
BPE2	T_{p1}	28,17	3,89E+02	0,9856	22,03	5,76E+01	0,9720
	T_{p2}	191,76	5,35E+12	0,8404	188,98	3,40E+12	0,8226

Embora o primeiro pico não represente de fato uma reação química e sim uma mudança de fase, alguns autores ao elaborarem mecanismos de reação, costumam tratar essas mudanças como uma reação, Martins et al. 2010; Zanoni et al. 2012, para contabilizar a energia utilizada no balanço energético. Observa-se que as amostras de polietileno reciclado precisam de maior energia de ativação, entre 57 – 76 kJ mol⁻¹, para fusão quando comparados com as amostras de PE virgens, 24 – 36 kJ mol⁻¹. No segundo pico, o de degradação durante a pirólise, a energia de ativação aumenta com o número de reciclagens sofridas pela amostra, ou seja, WRPE como já foi reciclado no mínimo duas vezes, apresenta energia de ativação de 198,96 - 201,5 kJ mol⁻¹. De acordo com Sinfrônio (2006), valores entre 210 – 247 kJ mol⁻¹ foram obtidos para o PE em taxa de aquecimento equivalente. Kayacan; Dogan (2008) obtiveram valores entre 271 – 285 kJ mol⁻¹ para pirólise de resíduos de PEBD. Utilizando os métodos de Ozawa e Kissinger, Kim; OH (2005), reportam valores de 262,8 e 264,4 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Já os fatores pré-exponencial, não possuem um significado físico explícito como a energia de ativação, por esse motivo a comparação com o resultado de outros autores não se torna legítima.

4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Neste tópico serão apresentados os resultados dos processos de conversão térmica que foram realizados e das caracterizações dos produtos obtidos, detalhando-se a composição e algumas características termoquímicas dos produtos.

Vale lembrar que as condições experimentais de ensaios distintos, como por exemplo, a preparação das amostras, precisão do equipamento e do operador, e demais fatores externos provocam incertezas nos resultados obtidos. O tratamento estatístico desses resultados não é objetivo deste trabalho, no entanto, os mesmos foram avaliados e sem perda de sensibilidade, uma média será aceita para representar a amostra.

4.1 Bancada Experimental – Por Resistência Elétrica

A bancada divide-se principalmente em três partes: a) plataforma de controle, onde a temperatura é programada e controlada, e o consumo de energia elétrica é medido; b) reator de craqueamento com isolamento térmico, onde o plástico é depositado e aquecido por resistências elétricas; e c) vasos de resfriamento, o primeiro com água para lavagem do gás produzido no reator, e outro, para coleta de condensados. A Figura 39 ilustra o esquema utilizado.

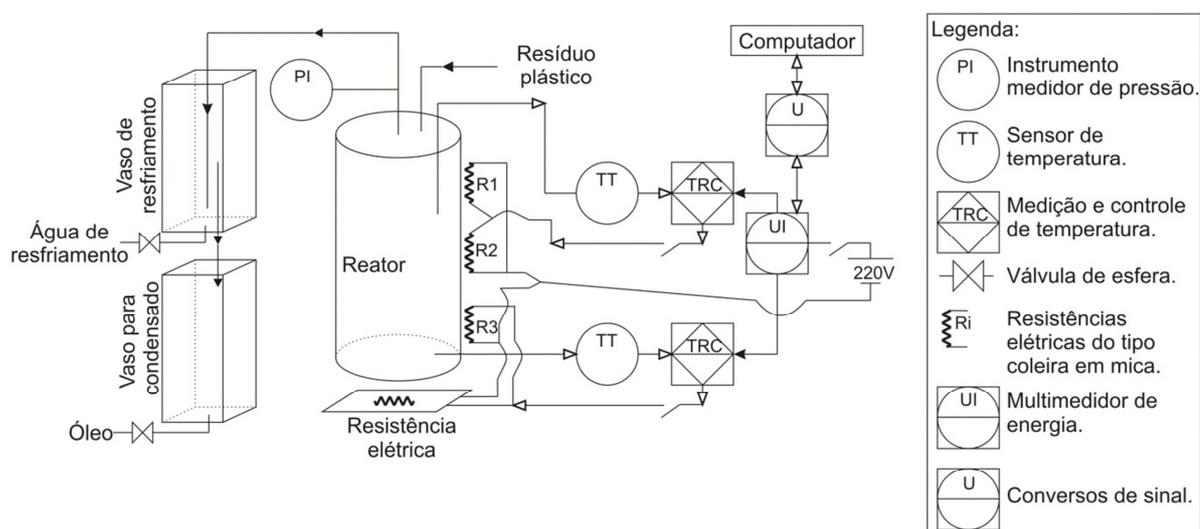


Figura 39 - Esquema de funcionamento da Bancada Experimental.

Nos experimentos, um quilograma (1 Kg) de polietileno moído derivado de resíduos plásticos foi aquecido, em reator selado, para evitar a oxidação, e à pressão atmosférica, até a temperatura de 500 °C durante um período de 2,5 horas, correspondente a uma taxa de aquecimento de 3,3 K min⁻¹.

Durante os ensaios foi observado que parte dos produtos gasosos, após borbulhados em água (vaso de resfriamento), condensavam-se formando um líquido de cor amarelada, Figura 40.



Figura 40 – Produtos gasosos, condensado e líquido de resfriamento.

Ao término do processo, aproximadamente um litro de condensado foi obtido, assim como um resíduo não degradado remanescente dentro do reator, 3,7 – 5,3 % da massa inicial. Estes foram coletados e analisados a posteriori no LAB-PETRO – DQUI – UFES.

A Tabela 12 apresenta algumas propriedades – tradicionalmente avaliadas em combustíveis líquidos - do condensado recuperado e de alguns combustíveis padrões. Destaca-se o baixo teor de enxofre nos condensados obtidos.

Tabela 12 - Comparação das propriedades físico-químicas do produto obtido e de combustíveis padrões.

Ensaio	Unidade	Produto obtido	Gasolina	Diesel
Teor De Água	% volume	1,38	-	0,05
Densidade a 20°C	g cm ⁻³	0,7991	0,73	0,82 – 0,88
Grau API a 20°C	-	44,7	59,7	39-43
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,3565	0,6	1,6 – 6,0
Ponto De Fluidez	°C	37,0	-	- 42,8
Salinidade (NaCl) No Óleo	mg L ⁻¹	< 5,00	-	-
Índice De Acidez Total	mgKOH g ⁻¹	< 0,10	-	-
Teor De Enxofre	% massa	0,0061	0,09	0,92

Como abordagem comparativa, segue um quadro, Tabela 13, com o PCS de alguns produtos do refino do petróleo e do condensado recuperado, o qual apresentou poder calorífico em ordem de grandeza comparável à combustíveis comumente empregados.

Tabela 13 - Poder Calorífico Superior de alguns combustíveis.

	PRODUTO	PCS (MJ/kg)
REFINO DO PETRÓLEO*	Gás liquefeito do petróleo	49,9
	Querosene	46,4
	Diesel	45,8
	Gasolina	43,9
AMOSTRAS COLETADAS	Condensado Recuperado	35,2

Fonte: *Dados obtidos do Laboratório de Combustíveis da UNICAMP

Finalmente, a Figura 41 apresenta o resultado médio de redução de massa obtida com os parâmetros experimentais utilizados, algo em torno de 95,5%.

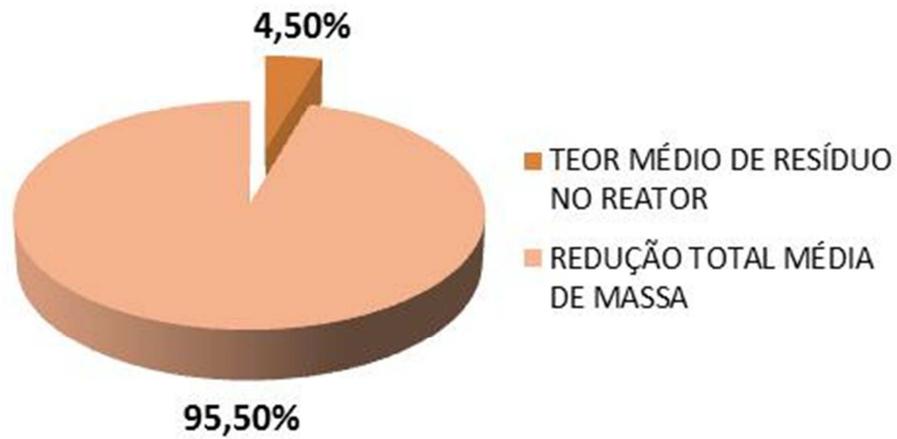


Figura 41 - Redução total média de massa do resíduo de plástico pelo processo de conversão térmica por energia elétrica, para o 1º e 2º ensaio .

Uma análise energética simplificada do processo, assim como um balanço de massa, foram realizados, Apêndice 1, e os resultados apontam um aproveitamento energético entre 63-73%.

4.2 Reator de Combustão Auto Sustentável

Um dos principais problemas que tornam o processo de craqueamento térmico com o uso de energia elétrica pouco atrativo é o seu alto custo. Desta forma, uma nova aplicação para *combustão smoldering auto-sustentável* é proposta nesse trabalho. O princípio da aplicação consiste em aproveitar a energia química de qualquer material carbonoso para auto sustento do processo, e ao mesmo tempo para o craqueamento térmico do resíduo plástico.

Para a propagação da frente de *combustão smoldering*, foi utilizada uma célula especialmente concebida, minuciosamente instrumentada e calibrada para este fim. Disponível no Laboratório de Combustão e Combustíveis – LLC UFES. A célula consiste em um cilindro vertical de aço inoxidável, Figura 42, diâmetro interno de aproximadamente 73 mm e altura 450 mm. Cujo volume é suficiente para evitar a necessidade de preparação de grandes amostras experimentais. O cilindro é envolto por dois tipos de materiais isolantes térmicos: uma manta térmica (Superwool 607 blanket, Thermal Ceramics, condutividade térmica = $0.28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $982 \text{ }^\circ\text{C}$) e 46 mm de espessura de fibras refratárias (Kaowool HS 45 Board, Thermal Ceramics, condutividade térmica = $0.21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na parte inferior da câmara de combustão, uma grelha de aço inoxidável é colocada para sustentar o leito poroso a ser ensaiado. A mesma é apoiada em um anel interno de isolante térmico, que por sua vez é apoiado no cone inferior do reator, por onde fluem os produtos obtidos durante o processo de conversão térmica. A entrada de ar (comburente) é projetada para fornecer um fluxo ininterrupto e simétrico, Figura 43 – a.

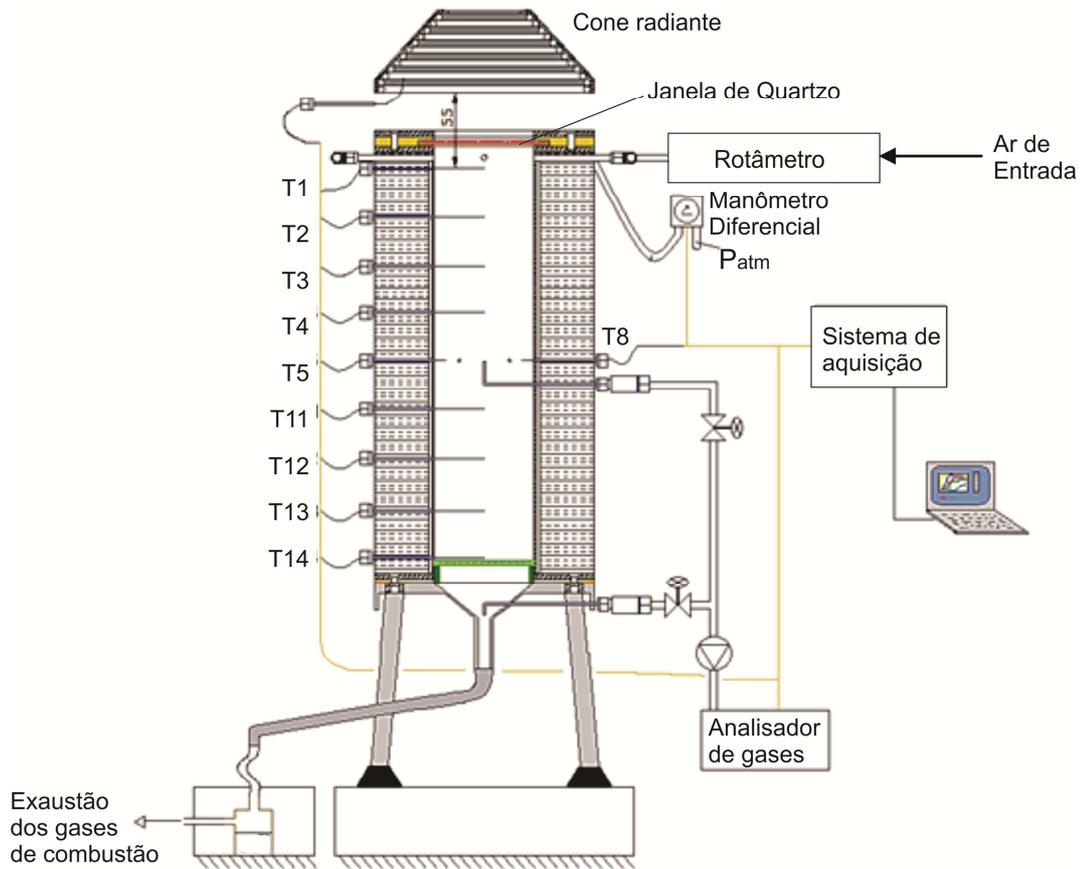


Figura 42 - Célula de combustão em meio poroso, com sistema de micro amostragem e aquisição de dados.

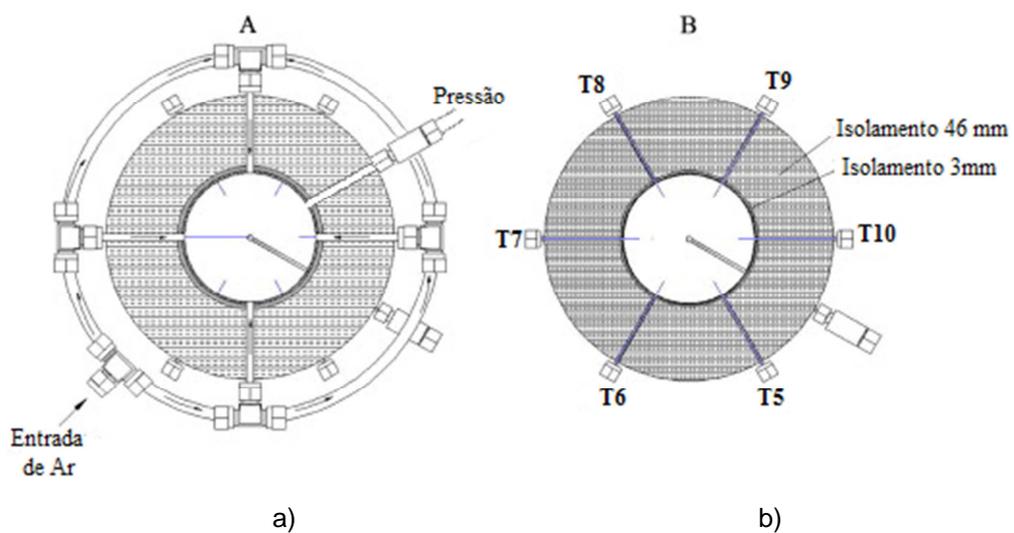


Figura 43 - Seção transversal do reator (a) Na altura das entradas de ar (b) Na altura da coroa de termopares.

Um grupo de oito termopares em linha do tipo K, com 1,5 mm de diâmetro e 122 mm de comprimento ($T_1, T_2, T_3, T_4, T_{11}, T_{12}, T_{13}, T_{14}$) estão localizados em $Z = 0, 45, 90, 135, 225, 270, 315$ e 360 mm (tomando o topo do reator como referência), permitindo acompanhar a temperatura ao longo do eixo vertical da célula em diferentes alturas. Uma coroa com seis termopares do mesmo tipo, Figura 43 – b, porém com 95 mm de comprimento ($T_5, T_6, T_7, T_8, T_9, T_{10}$), permite medir a temperatura ao longo de um plano horizontal que está localizado em meia altura da célula. Esta disposição irá revelar o grau de perda de calor radial.

Para iniciar a combustão, um cone de ignição devidamente calibrado é utilizado. O mesmo é constituído por uma resistência elétrica fixada em um cone de aço inoxidável. O fluxo radiante líquido de calor, que atravessa uma janela de quartzo que garante a vedação da célula de combustão, fornecido na superfície superior do reator é de aproximadamente 30 KW/m^2 . Para garantir esse fluxo, a distância entre o cone e o reator é de 25 mm, correspondendo a uma temperatura de ignição de aproximadamente $460 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura da resistência).

O equipamento possui ainda, dois possíveis pontos para coleta e análise de gases, um encontra-se na parte inferior do reator e outro a meia altura da célula. A pressão no topo do reator pode ser continuamente verificada por um manômetro diferencial e seus dados, assim como os dos termopares e do analisador de gases, são aquisitados por meio de um software. A Figura 44 ilustra o aparato experimental instalado no LCC.



Figura 44 - Bancada de testes - Aparato Experimental.

Protocolo Experimental

- **Amostras**

Foi realizado um experimento de combustão de carvão vegetal (1° Ensaio) para calibração da célula, e cinco outros de co-combustão para verificação da influência da velocidade de ar de entrada, da fração mássica de PE e carvão. A Tabela 14 mostra as matérias primas utilizadas em cada experimento, assim como os principais parâmetros investigados.

Tabela 14 - Condições experimentais na célula de combustão.

	Matéria Prima	Porcentagem mássica (%)	Velocidade de Darcy (m/s)	Granulometria (mm)
1°	Carvão	100	0,038	2
2°	Carvão e PE	80 / 20	0,038	2
3°	Carvão e PE *	80 / 20	0,06	2
4°	Carvão e PE	80 / 20	0,06	2
5°	Carvão / Areia / PE	60 / 30 / 10	0,038	2
6°	Carvão / Areia / PE	30 / 60 / 10	0,038	2

*Experimento mal sucedido.

- **Processo de ignição**

Durante o processo de ignição é disposta uma camada de isolante térmico entre o cone e o reator, para impedir inicialmente que a radiação de calor atravesse o quartzo e atinja a superfície da amostra. A partir do momento em que a temperatura de ignição é alcançada, o isolante é retirado e o processo de ignição é iniciado no leito de combustível e acompanhado pelo primeiro termopar da coluna. Quando este atinge um determinado pico, indicando o início do processo de combustão, o cone radiante é desligado. Este processo tem duração aproximada de 15 min. A partir do instante em que o processo de combustão se inicia, a evolução da temperatura no tempo e em diferentes posições no interior do leito é obtida.

- **Propagação da Frente de Combustão**

O primeiro experimento, para calibração da célula de combustão, foi realizado como uma massa de 652 g de carvão, para uma vazão de ar de $0,676 \text{ Kg h}^{-1}$ à 25°C , correspondente a uma velocidade de Darcy na entrada de ar de $0,038 \text{ m s}^{-1}$. O carvão vegetal (1º ensaio) foi utilizado para calibração da célula, pois trata-se de um combustível amplamente investigado e com resultados disponíveis na literatura concernente.

Na Figura 45 é mostrada a evolução da temperatura no leito. A temperatura axial média obtida no reator foi de 900°C . Para uma temperatura imediatamente abaixo das zonas de maior ruído registradas em cada termopar da coluna e o seu respectivo tempo, e conhecida às respectivas posições espaciais (em z), foi possível calcular a velocidade média de propagação da frente.

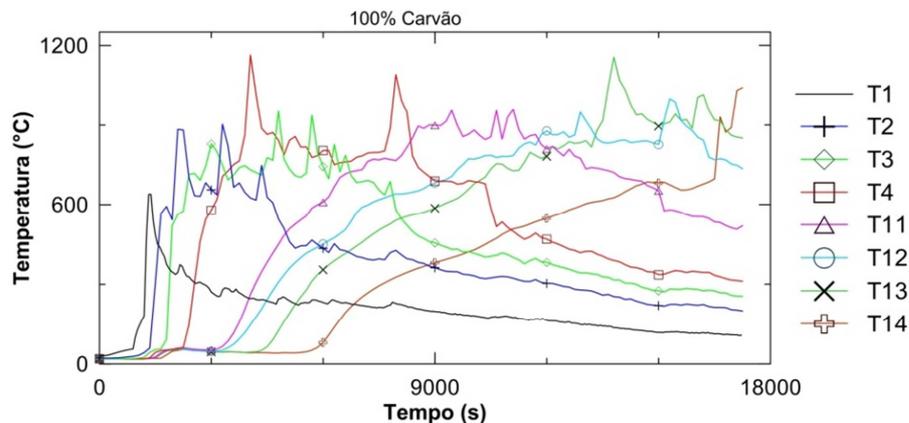


Figura 45 - Evolução da temperatura– Ensaio 1.

A Figura 46 - a apresenta a máxima temperatura em cada termopar em função das respectivas posições em z. As máximas temperaturas observadas ficaram em torno de 1200°C na primeira metade do reator e na segunda metade entre $1000 - 1100^\circ\text{C}$. Em relação à velocidade, Figura 46 - b, de maneira geral observa-se uma aparente desaceleração da frente, de $5,04 \text{ mm min}^{-1}$ na primeira metade para $0,71 \text{ mm min}^{-1}$ na segunda metade. No entanto, isso contraria trabalhos clássicos da literatura da combustão smoldering; Torero; Fernandez-Pello (1996) e Martins et al. (2010), que apontam uma aceleração da frente. Portanto, sugerem-se algumas explicações para tal comportamento: - colapso do leito de carvão ao longo do tempo,

fato comprovado no sinal ruidoso dos termopares e observado durante os experimentos, Figura 47; - e uma possível combustão na fase gasosa (oxidação dos voláteis), o que descaracterizaria uma combustão plenamente em “smoldering”. Os gases de combustão foram descartados para atmosfera e a cinza residual foi em torno de 7,0 % da massa inicial.

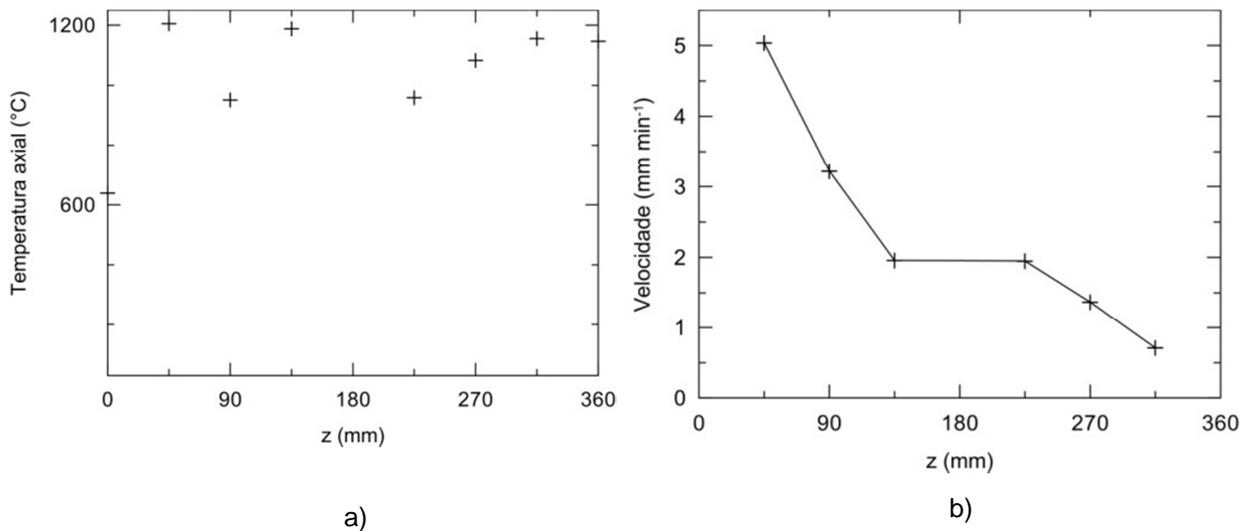


Figura 46 - Parâmetros 1º Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z e b) velocidade em função de z .



Figura 47 - Encolhimento do leito em vários instantes.

- **Análise de Parâmetros**

Após calibrada a célula, uma análise de parâmetros foi realizada. Primeiramente, foi verificada a influência na frente de combustão da fração mássica de PE. Foi mantida a velocidade de ar de entrada constante em $0,038 \text{ m s}^{-1}$ e variada a porcentagem de PE no leito (de 0 % para 20% PE). A análise da influência da velocidade de Darcy também foi verificada. Foi mantida a composição do leito (80% carvão + 20% PE) e

variada a velocidade de Darcy do ar de entrada de $0,038 \text{ m s}^{-1}$ para $0,06 \text{ m s}^{-1}$ (vazão de ar de $1,06 \text{ Kg h}^{-1}$). Finalmente, a influência da presença de material inerte no leito de combustão também foi analisada. Areia foi misturada a uma proporção de 30 % e 60 % em massa, juntamente com o carvão e o PE com o intuito de estabilizar a estrutura do leito.

Quando se aumenta a porcentagem mássica de PE observa-se um ligeiro atraso no tempo em que ocorrem os picos de temperaturas nos termopares da coluna, Figura 48. Ainda, o aumento da porcentagem de PE (material volátil) no leito ocasiona uma redução das temperaturas máximas em função da posição, Figura 49 - a, em média de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ na primeira metade do reator e $150 \text{ }^\circ\text{C}$ na metade seguinte.

Já a velocidade, Figura 49 - b, quando adicionado o PE, apresentou uma aparente desaceleração entre $45 \leq z \leq 90 \text{ mm}$, ocasionando uma redução de velocidade entre 13 – 50 %, indicando um possível consumo de uma pequena parte do PE pela frente de combustão. A segunda parte do leito apresenta comportamento instável para sugerir alguma conclusão.

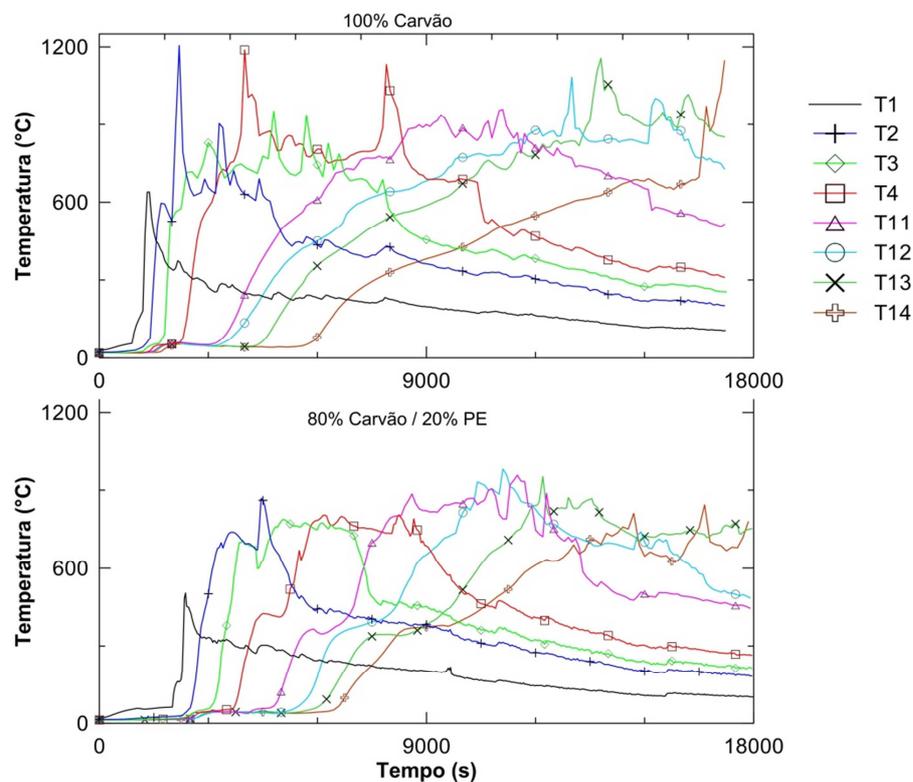


Figura 48 - Evolução da temperatura – Ensaio 1 e Ensaio 2.

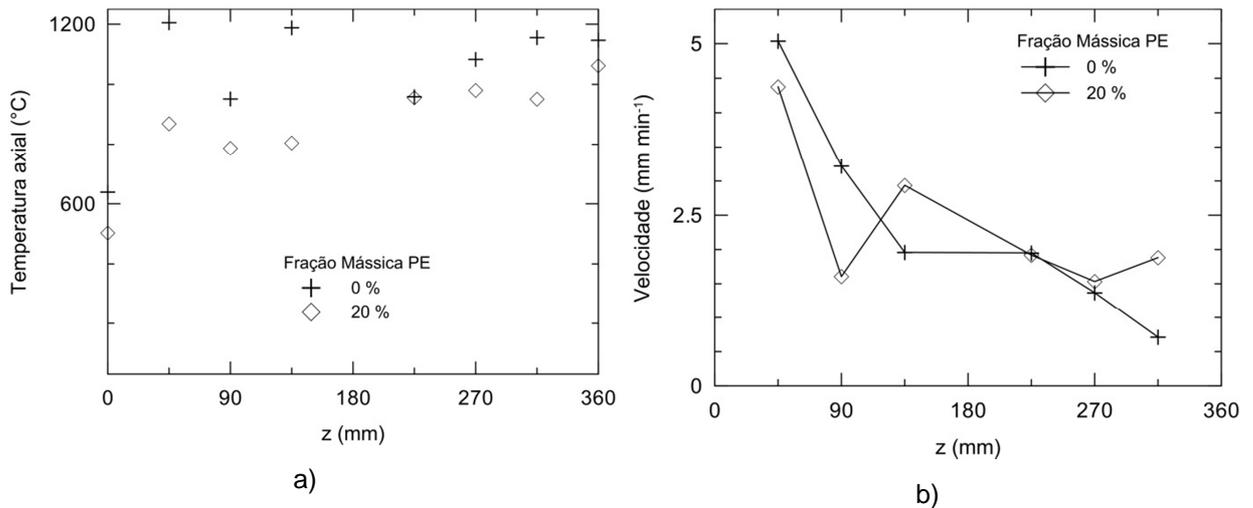


Figura 49 - Parâmetros 1° e 2° Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z b) velocidade em função de z .

Mantendo-se a fração mássica de PE no leito (80% carvão + 20% PE) e variando-se a velocidade de Darcy do ar de entrada de $0,038 \text{ m s}^{-1}$ para $0,06 \text{ m s}^{-1}$ (vazão de ar de $1,06 \text{ Kg h}^{-1}$), observou-se que o tempo de duração do experimento é diretamente proporcional a vazão de ar, Figura 50. As temperaturas máximas atingidas nos termopares aumentaram, Figura 51 - a, em média 200 °C na primeira metade do reator. Pode-se sublinhar que na segunda metade do reator, tanto as temperaturas quanto a velocidade tendem a se aproximar.

Analisando a velocidade da frente de combustão, o aumento da velocidade do ar, implica em um comportamento diferenciado na parte inicial do leito, onde um suposto aumento de velocidade, em média duas vezes, da frente é observado Figura 51 - b. Na parte seguinte, a velocidade aparentemente torna a decrescer.

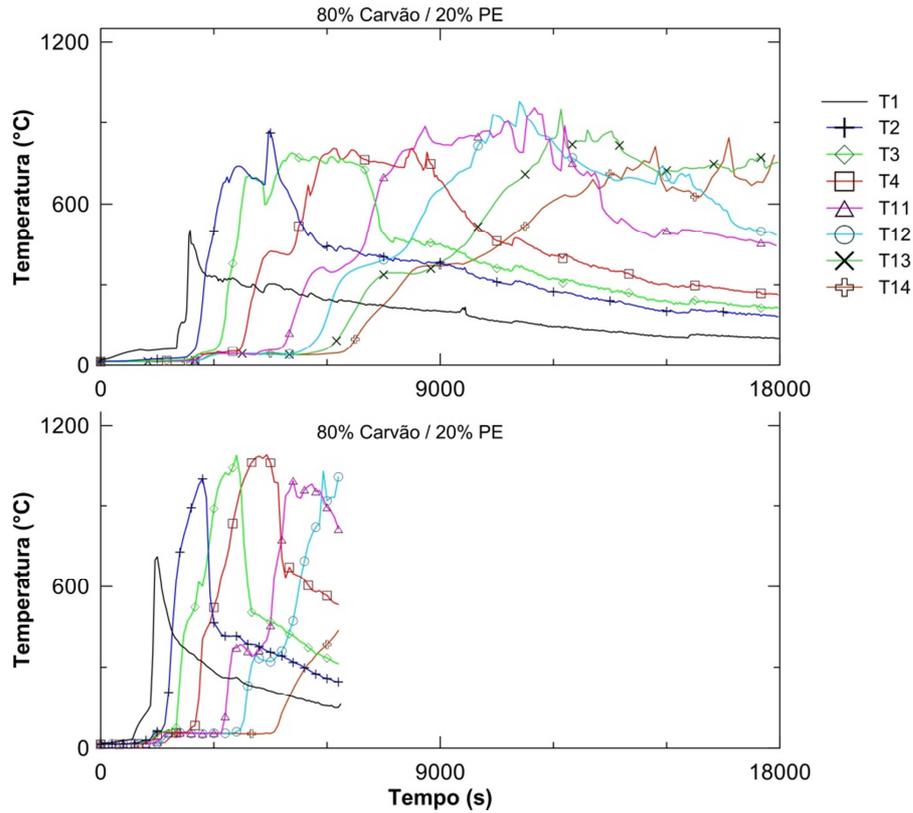


Figura 50 - Evolução da temperatura – Ensaio 2 e Ensaio 4.

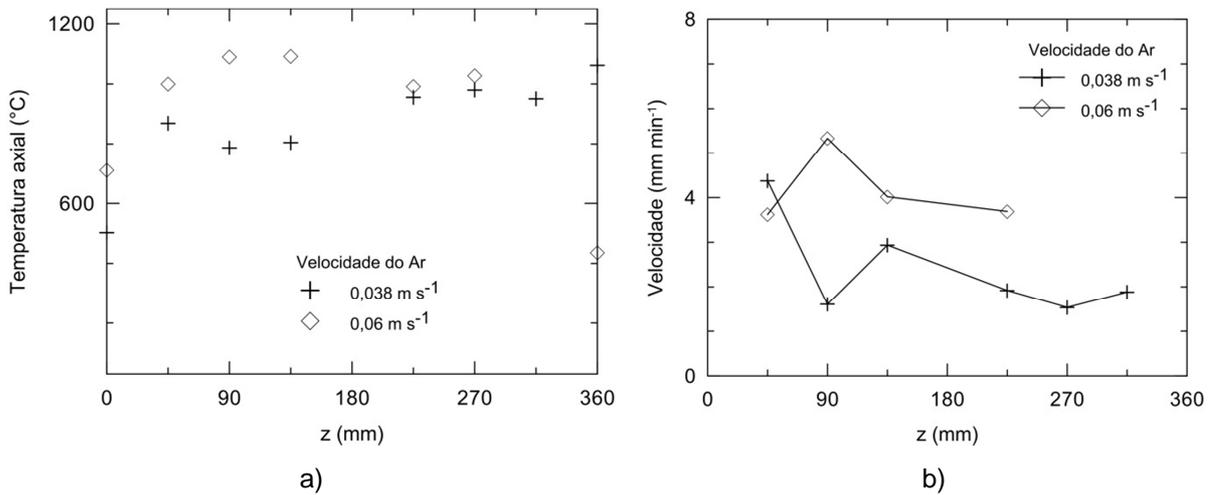


Figura 51 - Parâmetros 2º e 4º Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z b) velocidade em função de z.

A influência da presença de material inerte (Areia) no leito de combustão também foi analisada. Nos ensaios 5 e 6, o aumento da fração mássica de areia, de 30 % para 60 % em massa, e conseqüente redução da porcentagem de carvão. Essa avaliação

foi realizada para uma velocidade de ar de entrada de $0,038 \text{ m s}^{-1}$, conforme descrito na Tabela 14.

Com o aumento da fração de material inerte uma maior estabilidade no leito foi observada, fato comprovado pelo menor índice de ruídos nos gráficos da evolução da temperatura, Figura 52. A temperatura máxima nos termopares da coluna manteve-se em uma mesma ordem de grandeza, Figura 53 - a, em média $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Contrariando a expectativa de que a redução do carbono fixo implicaria em uma redução de temperatura. No entanto, ratifica-se a suposição de que uma parte do PE é consumida pela frente, mantendo-se deste modo o mesmo nível de temperatura.

Como observado na literatura, a velocidade da frente de combustão, Figura 53 – b, decresceu de forma gradativa, apresentando um comportamento mais uniforme, quando aumentado o teor de material inerte.

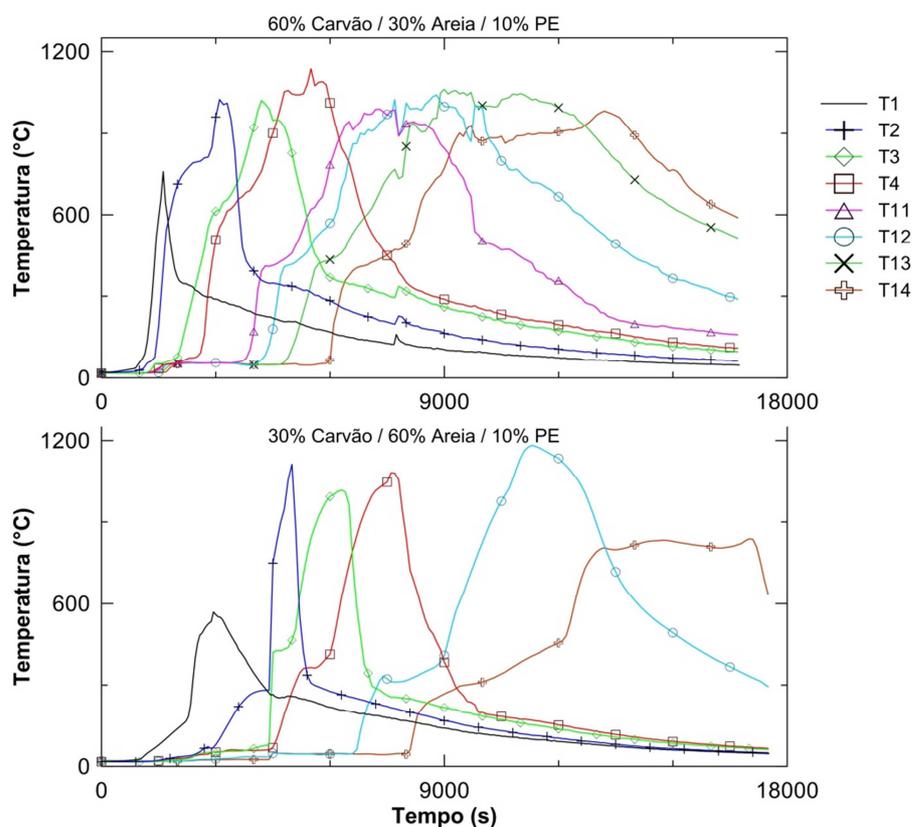


Figura 52 - Evolução da temperatura – Ensaio 5 e Ensaio 6.

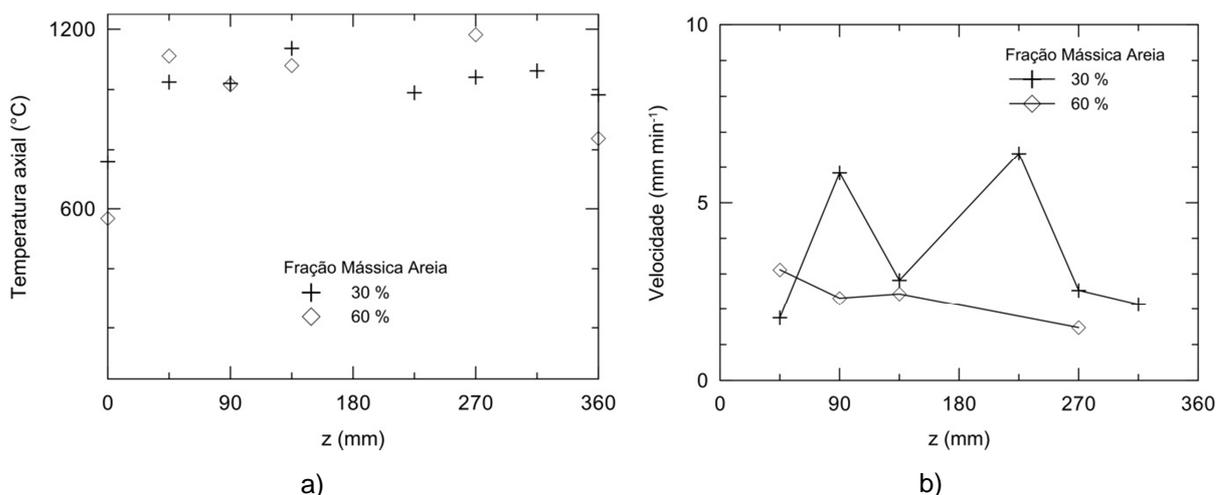


Figura 53 - Parâmetros 5° e 6° Ensaio de combustão. a) Temperatura máxima em função de z b) velocidade em função de z.

• Análise dos Produtos Obtidos

Após a análise dos parâmetros operacionais envolvidos no processo de conversão térmica autossustentável, a captação dos gases de combustão com foco na recuperação dos produtos gerados no craqueamento do PE foi realizada. O processo baseou-se em introduzir os gases de combustão em um recipiente hermeticamente fechado para promover a lavagem dos gases em água. Ao longo dos trabalhos, vários sistemas de coleta de condensados foram testados, até que um sistema eficaz fosse obtido (5° e 6° Ensaio). A Tabela 15 ilustra os parâmetros operacionais e as porcentagens de material recuperado.

Tabela 15 - Porcentagem de material recuperado durante a combustão.

Ensaio	Matéria Prima	Composição Mássica do Leito (%)	Massa Inicial de PE (g)	Massa de Material Recuperado (g)	Porcentagem de Material Recuperado (%)
5°	Carvão/Areia/PE	60 / 30 / 10	95	70	73,7
6°	Carvão/Areia/PE	30 / 60 / 10	128	78,7	61,5

Com o sistema acima apresentado, em média 67% da massa inicial do PE foi recuperada em forma de um material sólido pastoso de cor amarelada e com odor característico de óleo combustível, Figura 54. Além de 3 – 15 % de cinzas, Tabela 16.



Figura 54 - Amostra do material sólido pastoso recuperado.

Tabela 16 - Porcentagem de cinzas.

Ensaio	Matéria Prima	Porcentagem mássica (%)	Massa inicial inerte (g)	Massa final inerte (g)	Aumento material inerte (%)
5°	Carvão/Areia/PE	60 / 30 / 10	285	330	15,7
6°	Carvão/Areia/PE	30 / 60 / 10	768	790	2,8

A análise termogravimétrica das duas amostras dos materiais recuperados durante os ensaios, Figura 55, foi realizada em atmosfera oxidante de ar padrão (vazão: 100 ml min⁻¹), entre 20 – 600 °C, com rampa de aquecimento de 10 K min⁻¹. O intuito da TG foi verificar se o material recuperado é um hidrocarboneto útil. As análises revelaram que o material é praticamente todo consumido quando realizada a combustão. Os fluxos térmicos mostram grandes liberações de energia durante as reações de oxidações. De dois a três picos exotérmicos puderam ser observados nas curvas. A energia correspondente variou entre 1026 – 4191 kJ kg⁻¹.

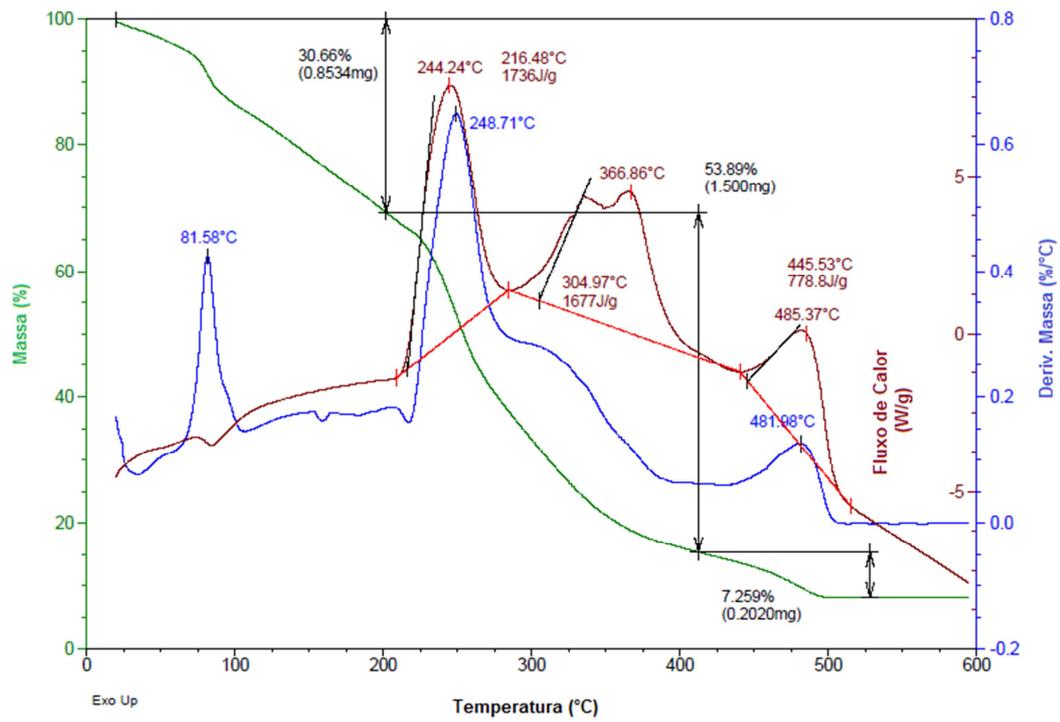
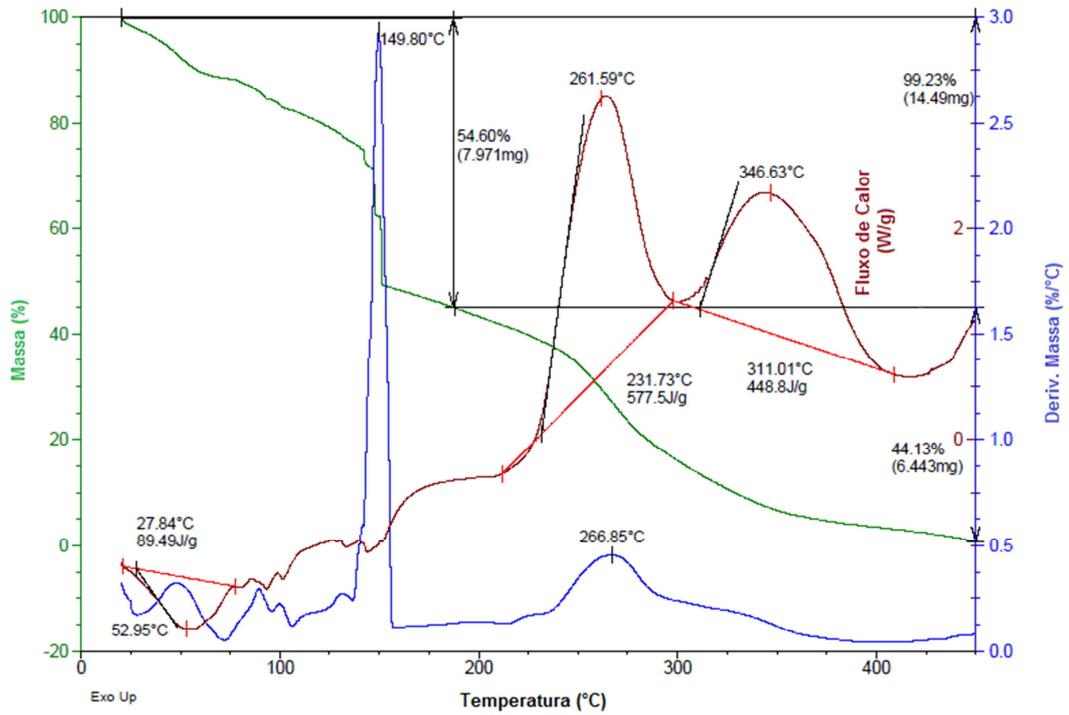


Figura 55 - Análise termogravimétrica do material sólido pastoso recuperado.

5 CONCLUSÕES

A partir da caracterização termoquímica dos resíduos termoplásticos foi possível encontrar a composição elementar das amostras, e constatar a presença preferencial de carbono e hidrogênio. Os teores de umidade e de cinzas encontrados foram relativamente insignificantes, sendo as amostras constituídas principalmente por material volátil. O poder calorífico superior das amostras verificadas foi entre 31 – 49 MJ kg⁻¹.

Os resultados da Termogravimetria (TG) e da Calorimetria diferencial de varredura (CDV) mostram concordância com as análises elementar e imediata. O teor de material volátil determinado através de balanço de massa, sugere a co-gaseificação com material carbonoso para atingir as temperaturas de pirólise e garantir a sustentação energética do processo. As TGs apresentaram de uma a três sucessivas reações de pirólise com significativa perda de massa, em média, quando aumentada a taxa de aquecimento, observou-se um aumento da faixa de temperatura de degradação. Para as CDVs observaram-se dois picos endotérmicos, sendo o primeiro atribuído somente à fusão do material entre 94 – 127 °C. Tal comportamento pôde ser confirmado na TG, uma vez que nessa faixa de temperatura não se observa perda de massa. O segundo pico, a reação de fissão da molécula de PE, entre 464 – 475 °C, pode ser confirmado confrontando-se esses resultados com os das TGs.

Os parâmetros cinéticos de Arrhenius, energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial, para a reação global de pirólise foram calculados. Observa-se que as amostras de polietileno reciclado precisam de maior energia de ativação, entre 57 – 76 kJ mol⁻¹, para fusão quando comparados com as amostras de PE virgens, 24 – 36 kJ mol⁻¹. No segundo pico, o de degradação durante a pirólise, a energia de ativação aumenta com o número de reciclagens sofridas pela amostra, ou seja, WRPE como já foi reciclado no mínimo duas vezes, apresenta energia de ativação de 198,96 - 201,5 kJ mol⁻¹.

O craqueamento térmico de resíduos de polietileno foi realizado de duas maneiras distintas, por meio do uso de energia elétrica e também através de combustão

“smoldering”. A degradação térmica do PE a baixas temperaturas favorece a produção da fração líquida, contrariamente ao que acontece a altas temperaturas em que é maximizada a percentagem de gases. A análise de parâmetros realizada indicou que a presença do PE ocasiona uma redução de velocidade, entre 13 – 50 %, na frente de combustão. Ao aumentar-se a vazão de ar, aumentou-se a velocidade da frente e também as temperaturas máximas atingidas nos termopares. Com o aumento da fração de material inerte uma maior estabilidade no leito foi observada, e a velocidade da frente de combustão decresceu de forma gradativa. Os produtos recuperados foram analisados e um alto poder calorífico foi encontrado, apontando que o processo de conversão térmica merece ser investigado a fundo.

5.1 Propostas Para Trabalhos Futuros

- Estabelecer uma rota de utilização de resíduos termoplásticos para geração de combustíveis, assim como, estabelecer um mecanismo mais completo de caracterização.
- Melhorar a eficiência energética da célula de combustão smoldering, contemplando um método mais eficiente para ignição e contenção da carga térmica utilizada durante o processo de degradação dos resíduos plásticos.
- Estudar uma metodologia para implantação de um processo contínuo de alimentação e extração dos produtos e subprodutos gerados, de modo que esse novo processo seja superior ao processo de batelada, tanto em eficiência quanto em produtividade.
- Realizar ensaios com os diversos tipos de materiais plásticos, com o intuito de se caracterizar os produtos e subprodutos gerados, assim como a eficiência energética que pode ser obtida de cada material.
- Realizar ensaios variando-se as condições de trabalho como: temperatura, pressão, uso de catalisadores, líquidos para resfriamento, utilização de serpentina para resfriamento do gás sem que haja contato com o líquido de resfriamento, entre outras mudanças.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. Brazilian Plastic Processed Industry. . São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <www.abiplast.org.br>. , 2011

ABIPLAST. Brazilian Plastic Processed Industry. . São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <www.abiplast.org.br>. , 2012

ABRELPE. Recuperação Energética: Resíduos Sólidos Urbanos. . São Paulo: Associação Brasileira De Empresas De Limpeza Pública E Resíduos Especiais. , 2012

AGRADO, J.; SERRANO, D. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. (J. H. Clark, Ed.), 1999.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. Waste management (New York, N.Y.), v. 29, n. 10, p. 2625–43, out. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19577459>>. Acesso em: 14 mar. 2013.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. Progress in Energy and Combustion Science, v. 36, n. 1, p. 103–129, fev. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000446>>. Acesso em: 22 maio 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Consumo Aparente de Resinas Termoplásticas no Brasil. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas_32.asp>. Acesso em: 25 mai. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15792: Embalagem Índice de reciclagem: Definições e método de cálculo, SÃO PAULO, 2010.

ASTM 5373-93 Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM 3173-87 Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM 3174-00 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM E2105-00 Standard Practice for General Techniques of Thermogravimetric Analysis (TGA) Coupled With Infrared Analysis (TGA/IR), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM D794-93 Practice for Determining Permanent Effect of Heat on Plastics, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

BECKER, M. R.; FORTE, M. M. D. C. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD / PELBD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, p. 85–95, 2002.

BERRUECO, C. et al. Experimental study of co-pyrolysis of polyethylene/sawdust mixtures. *Thermal Science*, v. 8, n. 2, p. 65–80, 2004. Disponível em: <<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0354-98360402065B>>.

BIRON, M. Chapter 7 - Future prospects for thermoplastics and thermoplastic composites. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. Oxford: Elsevier, 2007. p. 829–861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856174787500106>>.

BRASIL, W. Sacolas plásticas e o marketing de varejo. Disponível em <http://www.webartigos.com/articles/823/1/Sacolas-de-PI%E1stico-e-o-Marketing-de-Varejo>. Publicado em 03/01/2007. Acesso em 04/03/2013.

BRASKEM. Resinas Termoplásticas. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/conheca_braskem/produtos/produtos.aspx>. Acesso em: 15 maio 2013.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7^a. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CANDIAN, L. M. Estudo Do Polietileno De Alta Densidade Reciclado Para Uso Em Elementos Estruturais. 2007. Universidade de São Paulo, 2007.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2^o Ed ed. São Paulo: Artliber Editora LTDA, 2006. p. 282

CARNEIRO, P. A. Análise das tecnologias para gestão e reaproveitamento energético dos resíduos urbanos para reciclagem de plásticos. 2009. Universidade Federal De Itajubá, 2009.

COELHO, A. et al. Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts: Kinetic studies using simultaneous TG / DSC analysis. Applied Catalysis A: General, v. 374, p. 170–179, 2010.

CONESA, J. A.; FONT, R.; MARCILLA, A. Comparison Between the Pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor. Energy & Fuels, v. 11, p. 126-136, 1997.

COSTA, P. A. DA C. Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos. 2006.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno : Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. v. 13, p. 1–13, 2003.

COZZANI, V.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach. Fuel, v. 74, n. 6, p. 903–912, jun. 1995. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001623619400018M>>. Acesso em: 4 maio 2013.

COZZANI, V; NICOLELLA, C.; ROVATTI, M.; TOGNOTTI, L. "Influence of Gas-Phase Reactions on the Product Yields Obtained in the Pyrolysis of Polyethylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 342-348.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72, n. 1, p. 97–102, ago. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237004000294>>. Acesso em: 30 maio 2013.

DESIDERÁ, C. Blenda De Poliamida Reciclada E Polietileno Proveniente Da Recuperação De Embalagens Multicamadas. 2007. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

DUSTON, T.E., "Recycling Solid Waste – The First Choice for Private and Public Sector Management". Quorum Books, London, 1993.

ESPÍNDOLA, L. C. Reciclagem de Plásticos Pós-Consumo Misturados Não Reaproveitados Pelos Centros De Triagem de Porto Alegre. 2004. Universidade Federal Do Rio Grande do Sul, 2004.

FONT, R.; ARACIL, I.; FULLANA, A.; MARTÍN-GULLÓN, I.; CONESA, J. A. "Semivolatile compounds in pyrolysis of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69 (2003), 599-611.

GAZZONI, D. L.; FELICI, P. H. N. Craqueamento: Um Processo para Atender Pequenos Consumidores. Curitiba: Biodisel BR, 2006.

GRAMMELIS, P. et al. Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. *Fuel*, v. 88, n. 1, p. 195–205, jan. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236108000471>>. Acesso em: 25 mar. 2013.

HE, M. et al. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 3, p. 1342–1348, fev. 2009. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908016844>>. Acesso em: 3 abr. 2013.

IST. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. Disponível em: <http://www.ist.utl.pt/>. Acesso em: 20 maio 2013.

KALANATARIFARD, A.; SU YANG, G. Identification of the Municipal Solid Waste Characteristics and Potential of Plastic Recovery at Bakri Landfill, Muar, Malaysia. *Journal of Sustainable Development*, v. 5, n. 7, p. 11–17, 12 jun. 2012. Disponível em: <<http://www.ccsenet.org/journal/index.php/jsd/article/view/16168>>. Acesso em: 27 mar. 2013.

KAMINSKY, W. “Thermal recycling of polymers”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8 (1985) 439-448.

KAYACAN, İ.; DOĞAN, Ö. M. Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 30, n. 5, p. 385–391, 24 jan. 2008. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567030701457079>>. Acesso em: 7 out. 2013.

KIM, H. T.; OH, S. C. Kinetics of Thermal Degradation of Waste Polypropylene and Polyethylene. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 11, p. 648–656, 2005.

KISSINGER, H. E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. *Analytical Chemistry* 195729 (11), 1702-1706.

LAREX - Laboratório De Reciclagem, Tratamento De Resíduos E Metalurgia Extrativa - USP. *Pirólise e Combustão de Resíduos Plásticos*. São Paulo, 2009.

Disponível em:

<<http://www.pmt.usp.br/ACADEMIC/jtenorio/larex/trabalhos/Combustao%20de%20Plasticos.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2013.

LEI, Z. et al. *Pyrolysis for Waste Plastics Recycling*. 2011, Nanyang: [s.n.], 2011. p. 34.

LODI, P. C.; BUENO, B. D. S.; ZORNBERG, J. G. Avaliação Da Degradação De Geomembranas De Polietileno De Alta Densidade (PEAD) E De Poli (Cloroeto De Vinila) (PVC) Utilizando Análise Termogravimétrica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 10, n. 2, p. 110–118, 2009.

LÓPEZ, A. et al. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, n. 1, p. 62–71, set. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711008643>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

MARCILLA, A.; FONT, R.; CABALLERO, J. A.; CONESA, J.A. “Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36 (1996), 1-15.

MARTINS, M. F. et al. Co-current combustion of oil shale – Part 2: Structure of the combustion front. *Fuel*, v. 89, n. 1, p. 133–143, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.040>>.

MARTINS, M.F.; ZANONI, M. A. B.; MACÊDO, E.N. Formulating and optimizing a combustion pathways for oil shale and its semi-coke, *Combustion and Flame*, Volume 159, Issue 10, October 2012, Pages 3224-3234

MARTINS, M.F.; ZANONI, M. A. B.; MACÊDO, E.N. Biomass and Renewable. In: Prof Daniel Favrat (Author); MER François Maréchal (Author); Yannick Bravo (Creator); Nicolas Borboën (Creator). (Org.). *ECOS 2010: Proceedings of ECOS 2010 Conference in Lausanne*. 1ed.: CreateSpace, 2011, v. II, p. 127-134.

MASTRAL, F. J.; ESPERANZA, E.; GARCÍA, P.; JUSTE, M. “Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (2002), 1-15.

MASTRAL, F. J.; ESPERANZA, E.; BERRUEDO, C.; JUSTE, M.; CEAMANOS, J. “Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003), 1-17.

MCCAFFREY, W. C.; KAMAL, M. R.; COOPER, D. G. "Thermolysis of polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, 47 (1995), 133-139.

MIRANDA, M. N. M. M. DE. *Reciclagem Termoquímica de Resíduos de Plásticos e de Pneus por Pirólise* Miguel Nuno Martins Marques de Miranda *Reciclagem Termoquímica de Resíduos de Plásticos e de Pneus por Pirólise*. 2009. Universidade de Aveiro, 2009. Disponível em:
<<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/705/1/2009001112.pdf>>.

MÜLLER, C.; TOWNSEND, K.; MATSCHULLAT, J. Experimental degradation of polymer shopping bags (standard and degradable plastic, and biodegradable) in the gastrointestinal fluids of sea turtles. *The Science of the total environment*, v. 416, p. 464–7, 1 fev. 2012. Disponível em:
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22209368>>. Acesso em: 4 mar. 2013.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem Soc Jpn.* 1965;38(11):1881–6. doi:10.1246/bcsj.38.1881.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 233–248, jan. 2010. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032109001439>>. Acesso em: 2 jun. 2013.

PARK, S. S. et al. Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 97, p. 29–38, set. 2012. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237012001234>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. [S.l.: s.n.], 2005. p. 320

PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. Estudo do Reprocessamento de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) Reciclado do Processamento de Extrusão de Filmes Tubulares. Polímeros. Caxias do Sul: [s.n.]. , 2010

PLASTICS EUROPE. Plastics – the Facts 2012 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. Disponível em: <www.plasticseurope.org>. Acesso em: 3 maio 2013.

PLASTIVIDA. Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil (IRmP) 2011. Disponível em: <www.plastivida.org.br>. Acesso em: 3 maio 2013.

QUEIROZ, G. D. C. ABNT NBR 15792: 2010 - EMBALAGEM - ÍNDICE DE RECICLAGEM - DEFINIÇÕES E MÉTODO DE CÁLCULO. v. 22, p. 1–4, 2010.

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL, Brasília - Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 - Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

SAHA, B.; REDDY, P. K.; GHOSHAL, A. K. Hybrid genetic algorithm to find the best model and the globally optimized overall kinetics parameters for thermal decomposition of plastics. Chemical Engineering Journal, v. 138, n. 1-3, p. 20–29, maio 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894707003580>>. Acesso em: 12 maio 2013.

SARAIVA, G. D. I. Aplicação da Metodologia ACV Como Apoio Para Avaliação do Desempenho Operacional Na Produção de Sacos Plásticos Usando Material Reciclado: Um Estudo de Caso. 2007. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - Rio de Janeiro, 2007.

SARUWATARU, T. Polímeros Biodegradáveis: Perspectivas e tendências. 2011. FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SOROCABA, 2011.

SCOTT, D. S. et al. Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. Energy & Fuels, v. 4, p. 407-411, 1990.

SINDIPLAST. Guia ambiental da Indústria de Transformação e Reciclagem de Materiais Plásticos - Sindicato da Indústria de Material Plástico do Estado de São Paulo. p. 91, 2011.

SINFRÔNIO, F. S. M. Avaliação termoanalítica da reciclagem de polietileno e polietileno tereftalato usando materiais micro e mesoporosos. 2006. Universidade Federal da Paraíba, 2006.

TORERO, J.L., FERNANDEZ-PELLO, A.C., 1996. "Forward smolder of polyurethane foam in a forced air flow". *Combustion and Flame* 106 (1–2): 89–109.

VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C. Degradação de Poliolefinas Utilizando Catalisadores Zeolíticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 17–21, 2004.

WALENDZIEWSKI J., "Continuous flow cracking of waste plastics", *Fuel Processing Technology*, 86 (2005), 1265-1278.

WALL, L. A.; MADORSKY, S. L.; STRAUS, S.; SIMHA, R. "The Depolymerization of Polymethylene and Polyethylene", *Journal of America Chemical Society*, 76 (1954), 3430-3437.

WASSERMANN, A. I. Processamento e Características Mecânicas de Resíduos Plásticos Misturados Processamento e Características Mecânicas de Resíduos Plásticos Misturados. 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

WENDHAUSEN, P. A. P. Análises Térmicas. . UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC: [s.n.].

WESTERHOUT, R. W. J. et al. Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data. v. 36, 1997.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. "The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor", *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 70 (1997), 9-20.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. "Fluidized bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999), 107-126.

WONG, A. C.; LAM, F. Study of selected thermal characteristics of polypropylene / polyethylene binary blends using DSC and TGA. *Polymer Testing*, v. 21, p. 691–696, 2002.

APÊNDICE A – BALANÇO DE MASSA E ENERGIA DO PROCESSO

Com base nos resultados obtidos durante os ensaios de craqueamento térmico no reator por energia elétrica, podemos elaborar uma análise energética simplificada do processo. Na Tabela 17 temos os valores dos PCS dos materiais utilizados nos ensaios, Figura 56, comparados com o polietileno virgem (grão), ou seja, matéria-prima “pura” para indústria de plásticos.

Tabela 17 - PCS do Polietileno possível de ser utilizado.

MATERIAL	PCS (kJ/kg)
Polietileno Virgem	45.994,20
Resíduo PE - Grão	46.913,98
Resíduo PE - Moído	40.482,51

Fonte: Dados Experimentais



Figura 56 - (a) Grãos de Polietileno Virgem, (b) Grãos de Resíduos de Polietileno, (c) Resíduos de Polietileno Moído.

Relativo ao primeiro teste do equipamento

Massa de condensado obtida:

$$m_{\text{cond}} = 1.100\text{cm}^3 \times 0,7991\text{g/cm}^3 = 879,01\text{g}$$

Massa de resíduo remanescente no reator:

$$m_{\text{resíduo_reator}} = 53,06\text{g}$$

Balanço de massa:

$$\sum M_E - \sum M_S = 0$$

$$\sum M_E = m_{plástico}$$

$$\sum M_S = m_{cond} + m_{resíduo_reator} + m_{perdas}$$

$$\therefore m_{perdas} = 67,93g$$

m_{perdas} é considerada a massa de material perdida pela eliminação de voláteis não condensáveis.

Energia consumida de acordo com os dados obtidos através de um multimedidor de energia:

$$E_{elétrica} = 529,409Wh \times 2,5h \times 3.600s = 4.764,681kJ$$

Energia contida no polietileno (em forma de pellet):

$$E_{plástico} = PCS \times massa = 46.913,98kJ/kg \times 1,0Kg = 46.913,98kJ$$

Energia contida no condensado obtido:

$$E_{cond} = PCS \times massa = 35.855,03kJ/kg \times 0,879Kg = 31.516,57kJ$$

Energia contida no resíduo remanescente no reator:

$$E_{resíduo_reator} = PCS \times massa = 27.966,05kJ/kg \times 0,053kg = 1.482,20kJ$$

Balço de energia:

$$\sum E_E - \sum E_S = 0$$

$$\sum E_E = E_{plástico} + E_{elétrica}$$

$$\sum E_S = E_{cond} + E_{resíduo_reator} + E_{perdida}$$

$$E_{perdida} = 18.679,89kJ$$

$E_{perdida}$ é a soma da energia térmica cedida para o meio ambiente mais a energia presente nos voláteis não condensáveis. A Figura 57, ilustra o balanço de energia do processo.

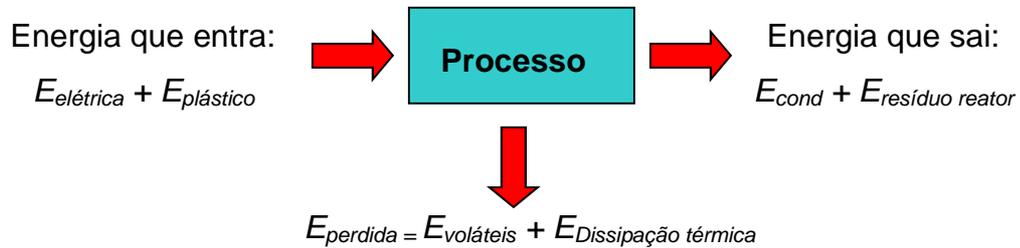


Figura 57 - Esquema Simplificado do Balanço de Energia do Processo.

Relativo ao segundo teste do equipamento

Massa de óleo obtida:

$$M_{cond} = 1.200\text{cm}^3 \times 0,7773\text{g/cm}^3 = 932,76\text{g}$$

Massa de resíduo remanescente no reator:

$$m_{resíduo_reator} = 37\text{g}$$

Balanço de massa:

$$\sum M_E - \sum M_S = 0$$

$$\sum M_E = m_{plástico}$$

$$\sum M_S = m_{cond} + m_{resíduo_reator} + m_{perdas}$$

$$\therefore m_{perdas} = 30,24\text{g}$$

m_{perdas} é considerada a massa de material perdida pela eliminação de voláteis não condensáveis.

Energia consumida de acordo com os dados obtidos através de um multimedidor de energia:

$$E_{elétrica} = 528,852Wh \times 2,5h \times 3.600s = 4.759,668kJ$$

Energia contida no polietileno (em forma de resíduo moído):

$$E_{plástico} = PCS \times massa = 40.482,51kJ/kg \times 1,0Kg = 40.482,51kJ$$

Energia contida no óleo obtido:

$$E_{cond} = PCS \times massa = 34.427,67kJ/kg \times 0,932Kg = 32.086,58kJ$$

Energia contida no resíduo remanescente no reator:

$$E_{resíduo_reator} = PCS \times massa = 24.253,91kJ/kg \times 0,037Kg = 897,39kJ$$

Balanco de energia:

$$\sum E_E - \sum E_S = 0$$

$$\sum E_E = E_{plástico} + E_{elétrica}$$

$$\sum E_S = E_{cond} + E_{resíduo_reator} + E_{perdida}$$

$$E_{perdida} = 12.258,208kJ$$

$E_{perdida}$ é a soma da energia térmica cedida para o meio ambiente mais a energia presente nos voláteis não condensáveis.

A Tabela 18 mostra um resumo dos dados experimentais obtidos que foram utilizados no balanço de massa e de energia.

Tabela 18 - Comparação dos Resultados Experimentais.

PARÂMETRO	1º TESTE	2º TESTE
M_{cond} (g)	879,01	932,76
$M_{\text{resíduo_reator}}$ (g)	53,06	37
m_{perdas} (g)	67,93	30,24
$E_{\text{elétrica}}$ (kJ)	4.764,681	4.759,668
$E_{\text{plástico}}$ (kJ)	46.913,98	40.482,51
E_{cond} (kJ)	31.516,57	32.086,58
$E_{\text{resíduo_reator}}$ (kJ)	1.482,20	897,39
E_{perdida} (kJ)	18.679,891	12.258,208

Com base nos resultados obtidos, pôde-se observar que a utilização do polietileno oriundo de processos de reciclagem ou coleta seletiva para produção de combustíveis merece ser investigada. A Tabela 19 ilustra o rendimento energético alcançado.

Tabela 19 - Rendimento energético.

ENERGIA	1º TESTE		2º TESTE	
	kJ	%	kJ	%
E_{entra}	51.684,661	100	45.242,178	100
$E_{\text{aproveitável}}$	32.998,77	63,98	32.983,97	72,91
E_{perdida}	18.679,891	36,12	12.258,208	27,09