

Estudo do processo de pirólise de resíduo industrial de Polipropileno (PP) em reator de leito fixo para a produção de combustível

Polypropylene (PP) industrial waste pyrolysis process study in a fixed-bed reactor for fuel production

DOI:10.34117/bjdv9n1-304

Recebimento dos originais: 23/12/2022

Aceitação para publicação: 23/01/2023

Thiago Tuma Camilo

Graduado em Engenharia Química

Instituição: Centro Universitário Luterano de Manaus (CEULM – ULBRA)

Endereço: Av. Carlos Drummond de Andrade, Nº 1460, CEP: 69077-730,

Manaus - Amazonas, Brasil

E-mail: thiagotumaa@gmail.com

Gabriel de Oliveira Rodrigues

Graduado em Engenharia Química

Instituição: Universidade do Estado do Amazonas (UEA)

Endereço: Av. Darcy Vargas Nº 1200, CEP:69050-020, Manaus – Amazonas, Brasil

E-mail: gabrieloliveirarod@gmail.com

Sergio Duvoisin Junior

Doutor em Química

Instituição: Universidade do Estado do Amazonas (UEA)

Endereço: Av. Darcy Vargas Nº 1200, CEP:69050-020, Manaus – Amazonas, Brasil

E-mail: duvoisin66@hotmail.com

Nélio Teixeira Machado

Doutor em Engenharia de Processos

Instituição: Universidade Federal do Pará (FAESA - ITEC - UFPA)

Endereço: Rua Augusto Corrêa Nº. 1, CEP: 66075-900, Belém – Pará, Brasil

E-mail: machado@ufpa.br

Douglas Alberto Rocha de Castro

Doutor em Engenharia de Recursos Naturais

Instituição: Centro Universitário Luterano de Manaus (CEULM – ULBRA)

Endereço: Av. Carlos Drummond de Andrade, Nº 1460, CEP: 69077-730,

Manaus - Amazonas, Brasil

E-mail: douglas.castro@ulbra.br

RESUMO

A poluição por plásticos sólidos tem sido a preocupação mais crítica em todo o mundo nas últimas décadas. Estudos recentes no Brasil têm mostrado que a resina de polipropileno é a resina polimérica mais utilizada em escala industrial, representando mais de 20 % de todas. Estratégias ecologicamente corretas têm sido desenvolvidas tentando transformar a produção linear para circular desses materiais. Apesar de alguns não terem potencial para repolimerizar, a pirólise veio para transformar a incineração de

resíduos em produção de combustível e dar aos subprodutos e resíduos uma forma de gerenciar energia. Este estudo identifica e avalia os Produtos Líquidos Orgânicos (OLP) provenientes da pirólise térmica e termocatalítica de resíduos industriais de polipropileno e foi escolhido o catalisador Na_2CO_3 . A temperatura final de $500\text{ }^\circ\text{C}$ foi determinada e a rampa de temperatura do controlador definida foi de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com temperaturas de fundo (T_{fundo}) e topo (T_{topo}) monitoradas, os resultados da densidade de pirólise térmica e termocatalítica atingiram $0,853\text{ g/ml}$ e $0,838\text{ g/ml}$ respectivamente, bem como viscosidade cinemática entre $0,74$ e $1,03\text{ cSt}$ e valores de acidez menores que $0,5\text{ mg NaOH/g}$ amostra comparada com combustíveis conhecidos da Agência Nacional do Petróleo e Gás (ANP) e estudos. A análise dos dados permitiu observar a variação de utilização e não utilização do reator de leito fixo entre eles, bem como o tempo médio de formação de gás e o rendimento do processo, também sua área mais provável para compostos de hidrocarbonetos da gasolina.

Palavras-chave: reciclagem, catálise heterogênea, pellets de Na_2CO_3 , gasolina.

ABSTRACT

Solid plastic pollution has been the most critical concerning worldwide in the past decades. Recent studies in Brazil have shown that Polypropylene resin is the most polymeric resin used in industrial scale, representing more than 20% of all. Ecofriendly strategies have been developed trying to transform from linear to a circular production of these materials. Despite some doesn't have potential do repolymerize, pyrolysis came to change waste incineration into fuel production and give byproducts and wastes a way to manage energy. This study identifies and evaluate Organic Liquid Products (OLP) that came from Polypropylene Industrial waste thermal and thermo-catalytic pyrolysis and Na_2CO_3 catalyst was chosen. The final temperature of $500\text{ }^\circ\text{C}$ was determined and controller's temperature ramp defined was of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, with background (T_{fundo}) and top (T_{topo}) temperatures monitored, the results of thermal and thermo-catalytic pyrolysis density reached $0,853\text{ g/ml}$ and $0,838\text{ g/ml}$ respectively, as well as cinematic viscosity between $0,74$ and $1,03\text{ cSt}$ and acidity values less than $0,5\text{ mg NaOH/g}$ sample compared with known fuels from Brazilian Petroleum and Gas National Agency (ANP) and studies. Data analysis allowed to observe bed-fixed reactor utilization and non-utilization variation between them, as well as gas formation average time and process yield, also its most probable area for gasoline hydrocarbon compounds.

Keywords: recycling, heterogeneous catalysis, Na_2CO_3 pellets, gasoline.

1 INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, o petróleo desponta como maior provedor energético ao redor do mundo. Para que se entenda o tamanho da sua significância para a sociedade atualmente, torna-se simples mencionar a indústria do petróleo como a que possui a maior gama de produtos oriundos da mesma fonte (TORABI; ARDEKANI; HATAMINASAB, 2021).

Destes produtos, os polímeros continuam a garantir os mais variados papéis e essa versatilidade, baixo custo de produção e durabilidade ampliam a possibilidade de produção em larga escala em setores como empacotamento, construção, equipamentos hospitalares, eletrônicos e outros (ROY; DUTTA, 2019).

No início dos anos 2000, houve um aumento considerável na produção mundial de embalagens plásticas devido ao maior interesse em se produzir recipientes plásticos descartáveis. Conseqüentemente, a média de lixo plástico urbano chegou a mais de 10% em países de média e alta renda (HOORNWEG; BHADA-TATA; KENNEDY, 2013).

Em 2015, aproximadamente 6300 toneladas métricas de lixo plástico foi gerado, sendo que 9% foi reciclado, 12% foi incinerado e 79% foi direcionado a aterros sanitários. Estima-se que se esse crescente de acúmulo de lixo plástico continue, 12.000 toneladas métricas pertencerão a aterros sanitários e ao meio ambiente em 2050 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Além disso, o polipropileno é um dos polímeros pertencentes ao pódio dos quinze polímeros com maior potencial danoso ao ambiente marinho (YUAN; NAG; CUMMINS, 2022).

Desde que a falta de gerenciamento de resíduos plásticos e seu alto custo vem se tornado uma problemática no meio industrial, oportunidades em relação à demanda de tecnologias eficientes de reciclagem de baixo custo se tornaram urgentes e os desafios de segregação, limpeza do material e fluxos de trabalho diferentes de outros tipos de descarte e reaproveitamento tornou necessária a busca por alternativas eficientes de baixo custo em que seja possível obter retorno energético. A partir disso, pesquisas vêm sendo realizadas acerca da pirólise como método para controle de gerenciamento de descarte de resíduos plásticos e recuperação energética (QUESADA et al., 2019).

A pirólise se destaca como uma das mais importantes tecnologias para que certo material possa gerar energia quando degradado em altas temperaturas na ausência de oxigênio, gerando produtos que podem ser refinados em combustíveis para retroalimentar energeticamente os processos (RAHIMI; GARCIA, 2017).

A reciclagem química através da pirólise se mostra como promissora a frente da reciclagem mecânica comum, visto que é possível aumentar significativamente a taxa de reciclagem total pois torna real a utilização de uma maior variedade de plásticos, além de permitir a degradação de vários novos materiais, diminuindo o alto custo da sua separação (QURESHI et al., 2020).

Esse trabalho torna-se justificável, pois tenta minimizar o acúmulo de resíduos plásticos oriundos do descarte industrial no meio ambiente e, concomitantemente, tem o intuito de realizar o estudo do processo de pirólise de resíduo industrial de polipropileno (PP) em reator de leito fixo para a produção de combustível, caracterizar a matéria-prima oriunda de processo de injeção plástica, destilar o produto líquido orgânico obtido para purificação, caracterizar suas amostras e comparar seus parâmetros com dados de combustíveis comumente utilizados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Na Antiguidade, o homem passou a ter contato com substâncias viscosas, materiais resinosos e graxas, sendo utilizadas para carimbar, colar documentos e selar vasilhames. A partir daí outros materiais foram descobertos ao longo da história, como a borracha vulcanizada, o baquelite, a nitrocelulose. O universo dos polímeros continua em evolução exponencial dentro das suas versáteis aplicações (CANEVAROLO, 2010).

Polímeros são macromoléculas sequenciadas pelas suas unidades, chamadas meros, unidas por ligações covalentes. A origem grega da palavra vem de *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Os polímeros podem ser classificados em três tipos: Plásticos, Fibras e Borrachas, de acordo com o tipo e quantidade média de *meros* e ligações covalentes por cadeia (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Torna-se inegável a gama de propriedades oriundas de produtos obtidos a partir de polímeros. Eles podem ser duros, opacos, resistentes à temperatura, elásticos, bons condutores elétricos, bons isolantes elétricos entre outras características. A variação permite que alguns tenham resistência mecânica similar ao do aço e transparência maior que a do cristal (AKCELRUD, 2006).

Descoberto nos anos 50, o homopolímero PP é o mais aplicado em relação às outras variações devido ao seu baixo custo, maior resistência mecânica, térmica, química e baixa densidade (SHUBRA; ALAM; QUAIYYUM, 2013).

A produção de polipropileno é realizada a partir do processo de refino de gasolina e, atualmente, um novo processo a partir de propano desidrogenado gera propeno para a produção de polipropileno (SHUBRA; ALAM; QUAIYYUM, 2013).

2.2 CADEIA PRODUTIVA E O MERCADO DE PLÁSTICOS NO BRASIL

Com o fator Covid-19 durante esse período pandêmico, o aumento considerável no consumo de plástico reformulou a estrutura (ou pelo menos o início de uma nova) da cadeia produtiva de plásticos. O fato é que a cadeia linear, onde o produto final chega em aterros sanitários ou vai para incineração e uma pequena parte é reciclada (2%), agora passa a se tornar uma cadeia circular, onde boa parte do material descartado deve retornar para a cadeia produtiva. O incentivo às empresas, a forma de segregação de material e a logística reversa devem estar presentes nesse novo sistema para que futuramente seja possível diminuir o acúmulo desses resíduos (ABIPLAST, 2020).

O mercado de transformados plásticos para o PP consiste em sua maioria a produção a partir do Sopro, com 39% do total. Esses valores de produção devem ser avaliados constantemente para que seja possível monitorar o maior número de descarte e, futuramente, impactar em novas medidas de logística reversa para que se obtenha melhor eficiência na recirculação de material (NUNES & SANTOS, 2015).

De acordo com a ABIPLAST (2020) a resina do polímero de maior consumo para produção industrial é o PP, com 20,1%, seguido do PEAD, com 13,2% e do PVC, com 13,1%. Nesse contexto, o mercado busca soluções mais sustentáveis em prol do meio ambiente e das próximas gerações.

2.2.1 Densidade

A razão entre as massas das partículas que compõem uma substância e o volume ocupado por elas define a densidade. Essa propriedade não depende de força específica e sim do conjunto desses fatores (ROSSI et al., 2008).

2.2.2 Viscosidade

Entende-se por viscosidade a resistência que partículas de uma substância impõem quando submetidas ao deslocamento. Nesse contexto, torna-se visível a proporcionalidade entre a viscosidade e a densidade de compostos (BROWN, 2005).

Para avaliar as viscosidades, deve-se utilizar um viscosímetro Cannon-Fenske, para avaliar a viscosidade relativa, a qual consiste no quociente dos tempos de fluxo da solução polimérica e do solvente (MANCINI, 2004).

2.2.3 Índice de Acidez

Este índice pode ser definido como a quantidade utilizada de algum hidróxido (geralmente NaOH e KOH) para que haja neutralização de 1g de amostra. A partir disso, deve ser utilizado o padrão estipulado pela ANP para combustíveis como o biodiesel, por exemplo, é de no máximo 0,8 g de KOH/g de óleo (CASTRO, 2013).

2.2.4 Índice de Refração

O índice de refração pode ser delimitado como a taxa em que a velocidade de uma onda eletromagnética se reduz ao se propagar no meio em questão em relação ao vácuo. Seu cálculo baseia-se na relação entre a velocidade da luz no vácuo e no meio estudado, respectivamente (GUERREIRO et al., 2019).

2.2.5 Cromatografia Gasosa (GC-MS)

A cromatografia gasosa é um processo de separação em que a fase móvel é um gás, e a fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido. Na cromatografia gás-líquido, temos um gás passando por uma coluna com um líquido de alta viscosidade revestindo as suas paredes internas (NASCIMENTO et al., 2018).

Os detectores são escolhidos de acordo com o analito e o intervalo de propriedades físico-químicas que se deseja estudar. Escolher um detector seletivo é uma boa escolha tanto para análises industriais quanto para a pesquisa. Um detector universal pode se tornar mais útil devido à sua versatilidade de compostos que se pode analisar (NASCIMENTO et al., 2018).

O detector de ionização de chama (DIC) se exhibe como um dos mais úteis quando necessários para análises em compostos orgânicos em relação aos outros (DCE e DCT) (SKOOG et al, 2006; NASCIMENTO et al, 2018).

A espectrometria de massas (MS) como coadjuvante da cromatografia gasosa (GC-MS) também se mostra como excelente detector a partir da sua medição de massa/carga (m/z) de íons presentes na amostra e sua subsequente visualização gráfica (SKOOG et al., 2006).

2.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

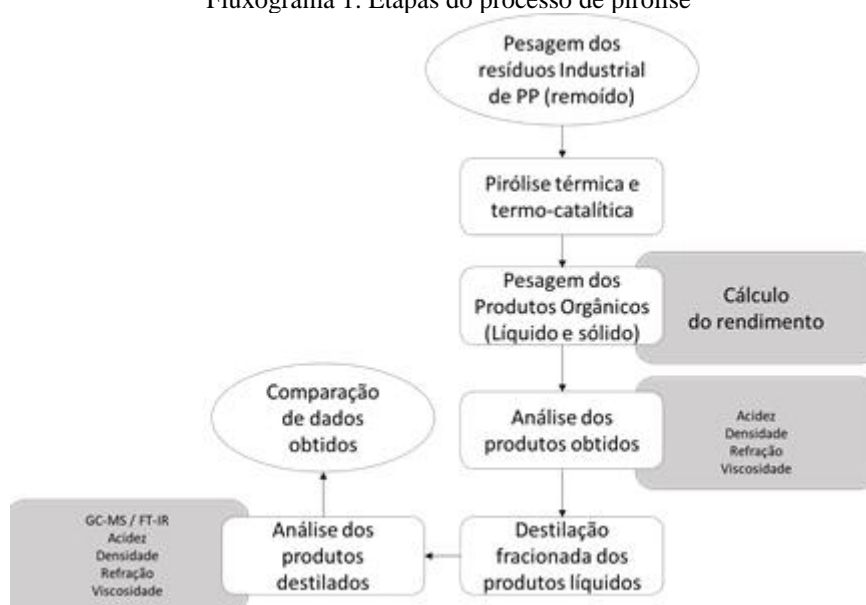
Com o uso dessa técnica é possível observar uma banda vibracional oriunda da variação do momento dipolar da molécula depois que esta absorve o infravermelho. Nesse momento, a radiação eletromagnética é transformada em vibração molecular para ser captada (CANEVAROLO, 2010).

A visualização dessa energia de vibração no infravermelho é de suma importância para identificação e determinação de grupos funcionais em moléculas, a partir da medição dos comprimentos e quantidades de onda, juntamente com a intensidade das bandas refletidas como Transmitância (T) e Absorbância (A) (SKOOG et al, 2006).

3 METODOLOGIA

Inicialmente, 100 g da matéria-prima (resíduo de PP) foram pesados, seguido por craqueamento térmico e catalítico. Logo depois, como observado no Fluxograma 1, após o cálculo de rendimento dos produtos obtidos haverá a destilação fracionada dos produtos líquidos com subsequente análise e comparação dos dados obtidos da amostra. Abaixo foram descritos os materiais utilizados, bem como os equipamentos para as respectivas análises necessárias para conclusão e comparação futura dos resultados obtidos.

Fluxograma 1. Etapas do processo de pirólise



Fonte: Autoria própria (2022)

3.1 MATERIAIS

Os resíduos sólidos utilizados em testes foram de 100% Polipropileno descaracterizado (moído) oriundos de indústria de bens de consumo.

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos utilizados para as pirólises dos resíduos industriais de polipropileno (PP) foram um reator de aço inox volume 100 mL (Figura 1); um forno com resistência do tipo coleira cerâmica em formato cilíndrico, com diâmetro interno de 5 cm, altura de 15 cm, potência de 1,5 kW e voltagem de 110 V; um termopar do tipo K de 110V; Controlador eletrônico digital microprocessador modelo HW4200 da marca COEL usados para controlar a temperatura no forno; um condensador Liebig liso; um recipiente de 125 mL para coletar o líquido produzido; banho termostático; termômetro para aferir a temperatura de topo e uma lã de fibra de vidro para ajudar no isolamento térmico do conjunto.

Para a realização da destilação fracionada, foi utilizado uma coluna de destilação do tipo vigreux sem empacotamento, constituída de vidro borossilicato e seis reentrâncias distribuídas por

igual no corpo da coluna, sendo esta acoplada na saída central do balão de alimentação para que seja possível a separação dos compostos orgânicos oriundos desse processo entre os intervalos de temperatura pré-estabelecidos.

Figura 1. Reator utilizado para o experimento de pirólise térmica e termocatalítica



FONTE: Autoria própria (2022)

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE PIRÓLISES (TÉRMICA E TERMO CATALÍTICA)

Para que ocorra a pirólise do material (PP), o resíduo foi depositado dentro do reator e foi iniciado o aumento de temperatura a taxa de 10°C/min através da resistência

presente. Para que todo o sistema atinja a temperatura desejada (500°C), foi programado a temperatura constante por 10 minutos quando alcançada a temperatura final, para que o sistema seja termicamente homogêneo. Em seguida, os produtos foram coletados em recipiente de vidro, pesados e armazenados em geladeira. Foram realizados 8 experimentos (6 pirólises seguidas de 2 destilações fracionadas) e o cálculo do rendimento do processo em seguida. Foi utilizada a quantidade média de 30,0g de catalisador de Na_2CO_3 pelletizado, como observado nas Figuras 2 (a) e (b).

Figuras 2(a) e (b). Catalisador de Na_2CO_3 pelletizado e resíduo industrial de Polipropileno

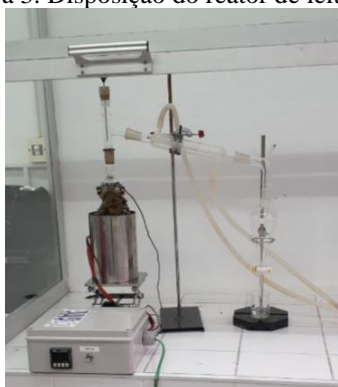


(a) (b)

FONTE: Autoria própria (2022)

No topo do reator, foi acoplado um leito fixo (Figura 3) onde foi inserido o catalisador de Na_2CO_3 peletizado, com o objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas do líquido obtido e, assim, alcançar as propriedades de um combustível convencional, comparando-os e acordo com os parâmetros da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (Tabela 1).

Figura 3. Disposição do reator de leito fixo



FONTE: Autoria própria (2022).

O experimento foi realizado em triplicata e após o monitoramento do processo de pirólise térmica e termo catalítica, o material foi coletado para realização das análises físico-químicas pré-determinadas anteriormente.

Após o experimento foram coletadas amostras (Figura 4) para seguir com a destilação simples e análises físico químicas dos produtos obtidos.

Figura 4. Amostras coletadas para análise físico-química.



FONTE: A autoria própria (2022)

3.4 DESTILAÇÃO FRACIONADA

Para a realização do experimento de destilação, foi substituído o leito fixo por uma coluna de fracionamento para que fosse monitorada a rampa de temperatura de acordo com o intervalo estabelecido pela ANP em relação à temperatura de fracionamento da gasolina (40 a 175 °C) (Tabela 1). A rampa de temperatura foi estabelecida de acordo com a configuração atual do controlador de temperatura através de resistência. As condições iniciais foram tomadas em temperatura ambiente e 1 atm de pressão, sendo escolhidas como temperatura final de fundo 175°C. Em seguida, a Fração de Gasolina (FG) e o Produto Líquido de Fundo (PLF) foram analisados da mesma maneira que o material oriundo das pirólises.

Tabela 1 Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo	- Até 40	C ₁ -C ₂ C ₃ -C ₄	Gás combustível, Gás combustível engarrafado, Uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustíveis de aviões a jato.
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈ +	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

FONTE: Adaptado de SZKLO & ULLER (2008)

Durante o experimento de destilação, os PLOs obtidos foram monitorados a partir da rampa de temperatura e a temperatura final de fundo e de topo foram de 175 °C (T_{fundo}) e 78,5 °C, respectivamente para o PLO oriundo de pirólise térmica. Já as temperaturas finais de destilação para o PLO obtido a partir de pirólise termo catalítica foram de 250 °C de T_{fundo} e 143,5 °C de T_{topo} . A Figura 5 representa a coleta do PL obtido pela destilação do material de pirólise termo catalítica.

Figura 5. Destilado do material de pirólise termo catalítica



FONTE: Autoria própria (2022)

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO OBTIDO

3.5.1 Cálculo do rendimento

O rendimento dos processos de pirólise realizados foram calculados a partir da relação entre a massa de produto obtido e a massa matéria-prima (resíduo industrial de polipropileno) utilizada inicialmente no processo, a partir das Equações 1, 2 e 3:

Rendimento do PLO:

$$Rp = \frac{mp}{mmp} \times 100\% \quad (2)$$

$$(1) \quad Rc = \frac{mc}{mmp} \times 100\%$$

$$Rg = 100 - Rp - Rc \quad (3)$$

Onde, $Rp = \text{Rendimento do produto (\%)}$

$Rc = \text{Rendimento do carvão (\%)}$

$Rg = \text{Rendimento dos gases (\%)}$

$mp = \text{massa do produto obtido (g)}$;

$mc = \text{massa de carvão (g)}$

$mmp = \text{massa da matéria prima (g)}$;

3.5.2 Análise de densidade

As análises de densidade foram realizadas segundo a ABNT NBR 7148:2013. Durante o procedimento foi usado uma balança semi-analítica (Gehaka, modelo BK2000) e um picnômetro de 25 mL, as análises foram feitas a 20°C. Os dados coletados para o cálculo da densidade foram a massa do picnômetro vazio, com água destilada e com a amostra. As densidades foram calculadas de acordo com a Equação 4.

$$d = \frac{m}{v} \quad (4)$$

Onde, d = Densidade (g/cm^3)

m = Massa da amostra (g)

v = Volume do picnômetro (cm^3)

3.5.3 Análise de viscosidade cinemática

As análises foram de acordo com a norma ASTM D445 que usa um capilar número 100 com diâmetro de 0,63 mm. O objetivo do equipamento é encontrar o tempo que o líquido leva para escoar entre as duas linhas no capilar. O procedimento foi realizado em um banho a 40°C. A viscosidade cinemática foi calculada utilizando a Equação 5.

$$V = K (t - v) \quad (5)$$

Onde, V = Viscosidade cinemática (cSt)

K = Constante do capilar

t = Tempo de escoamento da amostra (s)

v = Fator de correção do tempo

3.5.4 Análise de acidez

Para a determinação do Índice de acidez, foi preparada solução alcoólica 1:1 v/v de Tolueno e Álcool isopropílico, juntamente com o preparo de solução 0,1N de NaOH tratada com Álcool isopropílico através da pesagem de 1g de NaOH P.A. . Em seguida, diluiu-se 0,5g de amostra em 50ml de solução alcoólica e utilizou-se 0,1N de Fenolftaleína a 1% como indicador. Esse mesmo processo foi utilizado para um amostra

em branco sob as mesmas condições. O Índice de acidez é determinado em mg de NaOH/g de amostra de acordo com a norma da AOCS Ca 5-40.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 40 \cdot f_c}{m_a} \quad (6)$$

Onde, V_a = Volume de NaOH usado para titular a amostra (mL);

V_b = Volume de NaOH usado para titular o branco (mL);

N = Normalidade da solução;

m_a = Massa da amostra (g);

f_c = Fator de correção de NaOH

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PIRÓLISES DO RESÍDUO INDUSTRIAL

O resumo dos dados obtidos para os produtos de origem da Pirólise e Pirólise termocatalítica a partir das análises de rendimento, viscosidade cinemática, densidade, Índice de refração e índice de acidez estão disponibilizados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2. Resultados obtidos dos Produtos Líquidos Orgânicos

Origem	Rendimento do PLO (%)	Rendimento do carvão (%)	Rendimento de gás (%)	Densidade (kg/m ³)	Índice de Refração (IR)	Viscosidade cinemática (cSt)
Pirólise	90,65% ± 2,6	1,57% ± 0,4	7,78% ± 0,0003	853 ± 0,1	1,545 ± 0,002	1,035 ± 0,04
Pirólise termo catalítica	78,18% ± 2,7	1,12% ± 0,008	14,44% ± 0,0008	835 ± 0,5	1,5407 ± 0,001	0,845 ± 0,08

FONTE: Autoria própria (2022)

Durante a pirólise do resíduo industrial de PP, observou-se a formação de gás entre os tempos 16'50'' e 27'13''. Os tempos de exibição dos PLOs obtidos estão em média entre 22 minutos após o início, considerando os experimentos realizados. A Figura 4 ilustra a aparição de escoamento laminar do gás produzido.

Figura 4. Escoamento Laminar do gás produzido e o PLO obtido



Fonte: Autoria própria (2022)

4.2 DESTILAÇÃO FRACIONADA

O resumo dos dados obtidos para os produtos de origem da destilação fracionada a partir das análises de rendimento, viscosidade cinemática, densidade, Índice de refração, Índice de acidez, GC-MS e FT-IR estão disponibilizados na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3. Resultados obtidos dos Produtos da destilação fracionada

Origem	Rendimento da Fração de gasolina (%)	Rendimento do Produto Líquido de Fundo (%)	Rendimento de gás (%)	Densidade (kg/m ³)	Índice de Refração (IR)	Viscosidade cinemática (cSt)
Pirólise	42,82%	39,35%	17,83%	826 ± 0,1	1,4232 ± 0,0001	0,8835 + 0,001
Pirólise termo catalítica	52,65%	19,85%	27,50%	825 ± 0,4	1,4212 ± 0,0001	0,7455 + 0,001

FONTE: Autoria própria (2022)

4.3 CÁLCULO DO RENDIMENTO

O cálculo do rendimento para a pirólise térmica foi alcançado a partir das equações (1), (2) e (3) e obtiveram-se como Rendimentos de PLO (%), Rendimento de carvão (%) e Rendimento de gás (%), respectivamente: $R_p = 90,65\%$, $R_c = 1,57\%$ e $R_g = 7,78\%$, já os dados obtidos com a pirólise termocatalítica foram de $R_p = 78,18\%$, $R_c = 1,12\%$ e $R_g = 14,44\%$, respectivamente (Tabela 1), considerando-se uma massa retida média no catalisador de 6,26%.

Os dados exibiram maior rendimento de PLO durante a pirólise térmica, o que evidencia a falta de seletividade durante a aplicação foram observadas, visto que durante a pirólise termo catalítica o rendimento foi menor e considerando-se que houve retenção de massa no catalisador após o experimento. O maior rendimento de gás também se deve ao fato da seletividade atuante do catalisador de Na_2CO_3 direcionar a reação para a formação de compostos mais leves.

O rendimento da pirólise térmica se apresentou 22% maior em relação aos estudos de Kahlow (2007) e 10,5% maior em relação aos estudos de Júnior (2016). Não houve variação significativa de rendimento entre os experimentos de pirólise térmica realizados.

A Figura 5 (a) e (b) exibem a retenção mássica presente no catalisador antes e após a pirólise termo catalítica.

Figura 5: Catalisador de Na_2CO_3 peletizado antes e depois da pirólise.



FONTE: Autoria própria (2022)

A análise de rendimento do material produzido exibe maior formação de PLO para a pirólise termo catalítica em relação à pirólise térmica, além de produzir menor quantidade de Produto Líquido de Fundo, o que prova a seletividade dos catalisadores em relação a sua maior produção de compostos mais leves (DOS SANTOS, 2021).

4.4 ANÁLISE DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Os dados obtidos de viscosidade cinemática foram de $1,305 \pm 0,04$ cSt para os PLOs obtidos a partir da pirólise térmica e de $0,845 \pm 0,84$ cSt para os PLOs obtidos por pirólise termo catalítica. Esses valores encontram-se fora do intervalo estabelecido pela ANP para o Diesel S10 (2,0 a 4,5 cSt) e Diesel S500 (2,0 a 5,0 cSt). Essa característica exibiu a capacidade do catalisador de Na_2CO_3 manter uma rota alternativa para facilitar a produção de compostos mais leves.

4.5 ANÁLISE DE DENSIDADE

Para o cálculo de densidade foi utilizado um picnômetro de volume 25ml onde previamente foi pesado seus valores vazio e com água para determinar os parâmetros de referência.

Os valores oriundos dos produtos das pirólises de $853 \pm 0,1$ e $835 \pm 0,5$ e da destilação de $826 \pm 0,1$ e $825 \pm 0,4$ (Tabelas 2 e 3) demonstram valores dentro do *range* de densidade do diesel S10 pré-estabelecido pela Petrobrás, de acordo com a sua Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ e convergem com os estudos realizados por Palmay-Paredes et al. (2021).

4.6 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração constitui peça diretamente proporcional à quantidade de duplas ligações, conjugações e tamanho da cadeia de hidrocarbonetos. Esses fatores são primordiais para encontrar evidências de particularidades das moléculas (SANTOS, 2013).

A partir dos resultados das tabelas 2 e 3, os valores de refração para os PLOs obtidos após as pirólises térmica e termocatalítica de $1,545 \pm 0,001$ e $1,5407 \pm 0,002$ não demonstraram estar muito próximos dos intervalos propostos por Santos et al. (2009) para a gasolina (1,4041 – 1,4145). Em contrapartida, os valores coletados do Índice de refração dos produtos líquidos obtidos após a destilação de $1,4232 \pm 0,001$ e $1,4212 \pm 0,001$ são valores bastante próximos, o que evidencia a atividade catalítica do Na_2CO_3 como promissora.

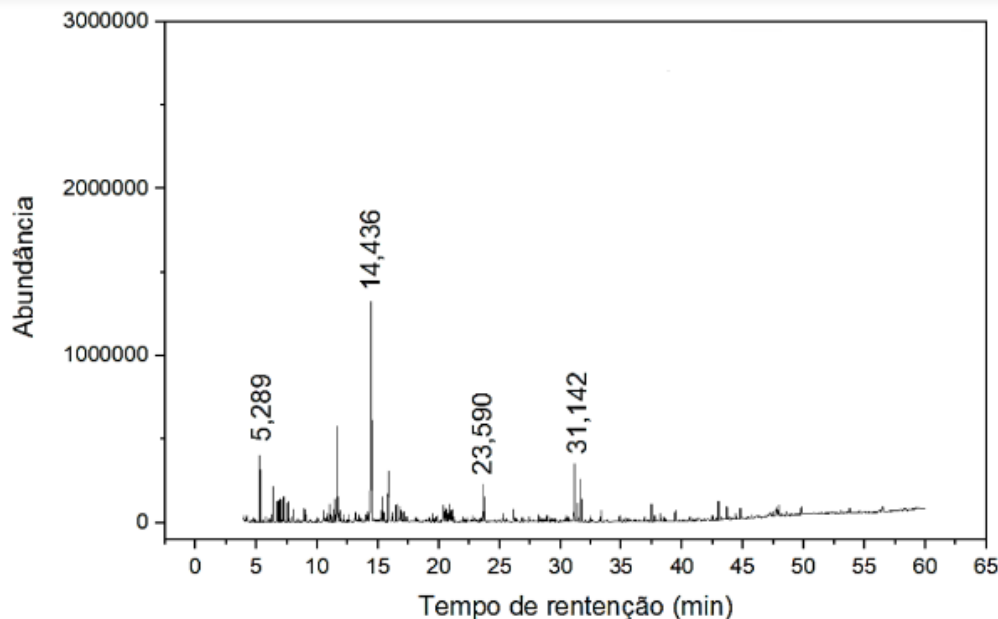
4.7 ÍNDICE DE ACIDEZ

Com base nas tabelas anteriores e nos dados coletados, pode-se inferir que o Índice de acidez do PLO obtido durante a pirólise térmica do resíduo industrial de Polipropileno (pp) apresenta-se com valores acima dos limites estabelecidos de 0,5mg de NaOH/g de amostra para combustíveis como o diesel, segundo a Resolução nº 45 de 25/08/2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível – ANP. Em contrapartida, observa-se claramente que os valores de I.A. obtidos dos PLOs de pirólise termo catalítica antes e após destilação, juntamente com o PLO obtido a partir da pirólise térmica anterior à destilação cumprem com os parâmetros pré-estabelecidos pela ANP.

4.8 CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRO DE MASSA (GC-MS)

O material oriundo de pirólise térmica do resíduo industrial de PP coletado foi analisado a partir de Cromatografia Gasosa com espectro de massas, representado pelo cromatograma e apresentando os seguintes picos de acordo com a Figura 6. A lista completa dos compostos observados desse ensaio são observadas no Apêndice A1, na página 21.

Figura 6. Cromatograma do PL obtido por pirólise termocatalítica a 500°C a 10°C/min e 1 atm



FONTE: Autoria própria (2022)

A partir dos dados obtidos, é possível inferir que os produtos condensados apresentaram uma composição variada, mas com uma predominância de hidrocarbonetos sobre as demais funções orgânicas em todas as temperaturas e taxas de aquecimento. Segundo Pereira (2016), a partir da estrutura do Polipropileno (PP) existem pontos específicos onde a temperatura favorece a quebra, resultando assim em um guia natural para a produção de certos componentes.

Tabela 11. Compostos presentes no cromatograma do PL a 500°C – 10°C/min e 1 atm

Função	Σ Área (%)
Álcool	10,889
Cetona	3,170
Éster	13,557
Halogenado	1,915
Hidrocarboneto	68,553
Tiocomposto	1,906

FONTE: Autoria própria (2022)

O composto majoritário foi o 2,4-Dimetil-1-hepteno. Isso está de acordo com a tese de mestrado de Pereira (2016), onde foi obtido o mesmo composto majoritário em seus experimentos, o qual adiciona que para a utilização como combustível ser viável é necessário que a cadeia polimérica tenha um número de carbonos próximos a faixa da

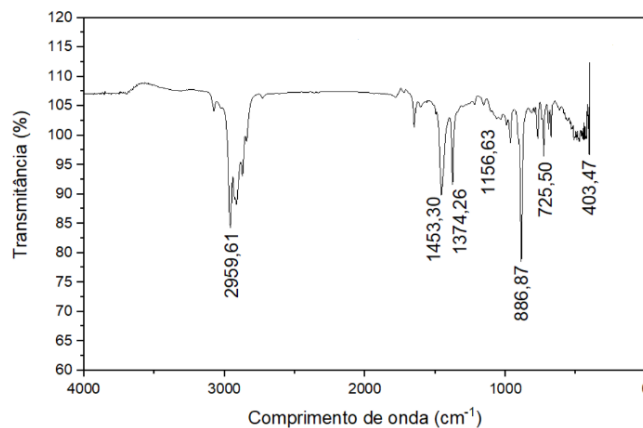
gasolina (C₅~C₁₁). A formação do maior número de hidrocarboneto leves próximos deste range ocorreu neste experimento e teve uma probabilidade em área de 68,553%.

A degradação térmica de um material plástico o levará à formação de compostos orgânicos oriundos da sua matéria-prima petroquímica (hepteno, heptano, octano, nonano, etc). A partir das análises de CG, tornou-se possível comprovar essas características, baseadas nos estudos de Koç (2013).

4.9 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

O material oriundo de pirólise térmica foi coletado e analisado por espectroscopia da região do infravermelho e seus níveis de Transmitância (%) são observados na Figura 7.

Figura 7. Espectros de infravermelho dos PLOs da pirólise térmica do PP.



FONTE: Autor (2022)

Também foram levantadas as principais bandas de absorção encontradas nesse estudo, visto que os grupos funcionais de maior comprimento de onda foram exibidos para Carbonos primários e secundários em grupos funcionais C-H alifáticos e deformações angulares de CH₂ e CH₃ (Tabela 12).

Tabela 12. Principais bandas de absorção dos espectros da fração líquida obtida da pirólise de PP.

Comprimento de onda (cm-1)	Grupo funcional	Comentários
2960 – 2850	C-H alifático	Carbonos primários e secundários
1470 – 1430	CH ₂	Deformação angular
1370 – 1390	CH ₃	Deformação angular
1050 – 1300	C-O ésteres	ésteres insaturados
840 – 790	R ₂ C = CHR	C-H fora do plano
770 – 730	Anel aromático	Deformação angular de 3 H adjacentes

FONTE: Autoria própria (2022)

Os dados obtidos exibem comprimentos de onda característicos para grupos funcionais de carbonos primários e secundários, assim como ésteres insaturados e deformações angulares, essas características são exibidas de acordo com a atividade realizada, visto que essas deformações e grupos funcionais são oriundos do material polimérico do resíduo industrial.

As principais bandas encontradas nessa análise demonstraram similaridade às bandas determinadas por Pereira (2016).

5 CONCLUSÃO

O estudo do processo de degradação térmica de polímeros oriundo deste trabalho permite concluir que existe viabilidade em tornar as organizações voltadas para meios alternativos de gerenciamento de energia, visto que massivamente o meio ambiente é acumulado com esses resíduos sólidos ou com o calor oriundo das incinerações. A partir dos resultados, o rendimento das amostras se mostrou mais elevado para os experimentos de pirólise termo catalítica, mesmo se considerado a massa de retenção observada nos catalisadores. Além disso, as amostras de pirólise termo catalítica demonstraram índice de acidez dentro dos parâmetros exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP), com valores abaixo de 0,5g de NaOH/g de amostra. A densidade dos materiais coletados pré e pós destilação fracionada exibiram valores dentro das especificações da Petrobrás e publicações externas em relação ao Diesel S10, Diesel no. 2, respectivamente e as análises de GC-MS e FT-IR exibiram os comportamentos já esperados através dos estudos de Santos (2013) e Pereira (2016), onde foi obtido maior

probabilidade de área de hidrocarbonetos dentro da fração da gasolina, o que demonstra a viabilidade de utilização do PL obtido na forma de combustível.

A presença de ésteres e álcool se dá ao fato do experimento não ter sido realizado de forma que o resíduo industrial seja inertizado, essa exposição ao O₂ durante as queimas. Tiocompostos foram observados por possível presença de aditivos no resíduo industrial.

Nesse contexto, este trabalho pretende auxiliar acerca do entendimento das aplicações em reciclagem química através da pirólise para que haja maior facilidade em se encontrar vias alternativas que são pouco utilizadas quando comparadas à reciclagem mecânica e, espera-se que, em um futuro breve, torne-se possível garantir certa independência em relação ao petróleo além de diminuir os níveis exponenciais de poluição mássica e energética no planeta.

REFERÊNCIAS

- AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E COMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução nº 45 de 25/08/2014, (D.O.U. 26/08/2014). << <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>> Acesso em: 20/11/2022.
- ABIPLAST. Perfil 2020 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. 2020. Disponível em:
<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2021/08/Perfil2020_abiplast.pdf>
Acesso em: 23/06/2022.
- AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. 1. Ed. São Paulo: Manole, 2006.
- BROWN, Theodore L. et al. Química: la ciencia central. Pearson educación, 2005.
- CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010.
- CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials Science and Engineering: an Introduction. 7th Edition, John Wiley & Sons, New York, 2007.
- CASTRO, D, A, R. Estudo das variáveis operacionais dos processos de separação na produção de biodiesel, a partir do óleo de palma bruto (Elaeis guineenses, Jacq) em escala de laboratório. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém – PA. 180 f. 2013.
- DOS SANTOS, H. A. Modelagem e otimização do processo para produção de óleo de pirólise a partir de embalagens de polipropileno. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSJ, 2021.
- GUERREIRO, L. H. L.; CASTRO, D. A. R.; MACHADO, N. T. Investigação do processo de destilação de bioóleo de sementes de Açaí (Euterpe oleracea) obtido via pirólise em escala piloto. XV Encontro de Profissionais da Química da Amazônia-XV EPQA, p. 1, 2017.
- HOORNWEG, Daniel; BHADA-TATA, Perinaz; KENNEDY, Chris. Environment: Waste production must peak this century. Nature, v. 502, n. 7473, p. 615-617, 2013.
- OLIVEIRA JÚNIOR, Daliomar Lourenço. Pirólise de resíduos plásticos visando à obtenção de produtos de alto valor agregado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSM, 2016.
- KAHLOW, S. Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – UTFPR, 2007.

KOÇ, Adil. Studying the utilization of plastic waste by chemical recycling method. *Open Journal of Applied Sciences*, v. 3, n. 7, p. 413, 2013.

MANCINI, Sandro D.; MATOS, Itley G.; ALMEIDA, Rômulo F. Determinação da variação da viscosidade intrínseca do poli (tereftalato de etileno) de embalagens. *Polímeros*, v. 14, p. 69-73, 2004.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. *Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos*. 2018.

NUNES, E. C. D.; SANTOS, L. J. *Termoplásticos: estruturas, propriedades e aplicações*. Editora Érica: São Paulo, 2015.

PALMAY-PAREDES, P. G.; MOROCHO-DELGADO, S.; PUENTE-GUIJARO, C.; DONOSO-QUIMBITA, C. Thermic pyrolysis of polypropylene waste as a source of fuel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v. 20, n. 2, p. 1019-1027, 2021.

PEREIRA, M. S. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico de polímeros (polietileno, polipropileno e poliestireno) para produção de combustível. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade Federal do Pará. Belém – PA. 240 f. 2016.

QUESADA, L.; PÉREZ, A.; GODOY, V.; PEULA, F. J.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Conversion and Management*, v. 188, p. 19-26, 2019.

QURESHI, Muhammad Saad et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 152, p. 104804, 2020.

RAHIMI, Alireza; GARCÍA, Jeannette M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry*, v. 1, n. 6, p. 1-11, 2017.

ROSSI, Adriana V. et al. Reflexões sobre o que se ensina e o que se aprende sobre densidade a partir da escolarização. *Química Nova na Escola*, v. 30, p. 55-60, 2008.

ROY, Poritosh; DUTTA, Animesh. Life cycle assessment (LCA) in municipal waste management decision making. In: *Plastics to Energy*. William Andrew Publishing. p. 377-40, 2019.

SANTOS, W. G. Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém – PA. 109 f., 2013.

SHUBHRA, Quazi TH; ALAM, AKM Moshiul; QUAIYYUM, M. Adul. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *Journal of thermoplastic composite materials*, v. 26, n. 3, p. 362-391, 2013.

SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo: Editora Thomson. 2006.

TORABI, Zahra; ARDEKANI, Saeid Saeida; HATAMINASAB, Seyed Hassan. A new model in designing the professional competence system of the petrochemical industry with a sustainable development approach. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 37, p. 110-117, 2021.

YUAN, Zhihao; NAG, Rajat; CUMMINS, Enda. Ranking of potential hazards from microplastics polymers in the marine environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 429, p. 128399, 2022.

APÊNDICES

Apêndice A1 – Compostos observados no GC-MS do PLO da pirólise térmica

Tempo de retenção (min)	Composto	Função	Fórmula	Área (%)
23741	3,7-dimetil-1-Octanol	Álcool	C ₁₀ H ₂₂ O	3,778
26137	2,4,6-Trimetilciclohexil-metanol	Álcool	C ₁₀ H ₂₀ O	1,101
31407	2-Isopropil-5-metil-1-heptanol	Álcool	C ₁₁ H ₂₄ O	4,500
31674	2-Isopropil-5-metil-1-heptanol	Álcool	C ₁₁ H ₂₄ O	7,641
33336	14-Metil-8-hexadecen-1-ol	Álcool	C ₁₇ H ₃₄ O	1,558
39435	2,4,6-Trimetilciclohexil-metanol	Álcool	C ₁₀ H ₂₀ O	2,119
43658	2-octil-1-Dodecanol	Álcool	C ₂₀ H ₄₂ O	3,984
Álcool Total				24,681
15844	Etinamato	Amida	C ₉ H ₁₃ NO ₂	1,361
Amida Total				1,361
37728	Tricloroacetato hexadecílico	Éster	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	1,449
38203	Tricloroacetato hexadecílico	Éster	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	1,950
42989	Tricloroacetato hexadecílico	Éster	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	3,549
44408	Tricloroacetato hexadecílico	Éster	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₃ O ₂	1,556
47938	Octatriacontil pentafluoropropionato	Éster	C ₄₁ H ₇₇ F ₅ O ₂	1,976
53757	Octatriacontil-pentafluoropropionato	Éster	C ₄₁ H ₇₇ F ₅ O ₂	1,323
16511	Acetato de 2-acetil-2,3-dimetilbutilo	Éster	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	1,181
44772	Acetato de 11,13-dimetil-12-tetradecenilo	Éster	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2,096
49799	Acetato de 11,13-dimetil-12-tetradecenilo	Éster	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2,051
56465	Acetato de 11,13-dimetil-12-tetradecenilo	Éster	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2,016
Éster Total				19,147
6338	Triclorometano	Halogenado	CHCl ₃	1,691
Halogenado Total				1,691
5283	2-metil-1-Penteno	Hidrocarboneto	C ₆ H ₁₂	3,155
7250	2,4-Dimetil-1,4-pentadieno	Hidrocarboneto	C ₇ H ₁₂	0,836
11419	4-metil-Heptano	Hidrocarboneto	C ₈ H ₁₈	1,464
14016	4,4,5-trimetil-2-Hexeno	Hidrocarboneto	C ₉ H ₁₈	0,819
14316	1,3,5-trimetil-Ciclohexano	Hidrocarboneto	C ₉ H ₁₈	1,027