

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
ENGENHARIA AMBIENTAL**

BEATRIZ FERNANDA CROTTI

ESTUDO DA PIRÓLISE DE POLIPROPILENO PARA PRODUÇÃO DE ÓLEO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

BEATRIZ FERNANDA CROTTI

ESTUDO DA PIRÓLISE DE POLIPROPILENO PARA PRODUÇÃO DE ÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli.

LONDRINA

2018



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Estudo Da Pirólise De Polipropileno Para Produção De Óleo

por

Beatriz Fernanda Crotti

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no dia 26 de novembro de 2018 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Alexandre Sordi
(UTFPR)

Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro
(UTFPR)

Profa. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

Queria agradecer primeiramente a Deus, por ter me direcionado todos esses anos às escolhas e oportunidades que me levaram aonde estou hoje.

Sei que não são todas as pessoas que tem a oportunidade de realizar uma faculdade, morar sozinha, e encarar todas as dificuldades, se isso foi possível para mim só tenho a agradecer aos meus pais, Vera e Luiz, por isso. Eu me orgulho muito de tê-los como pais, de se envolverem com tudo o que eu faço, de se importarem, de me incentivarem, de participarem (até das visitas técnicas) e principalmente de serem exemplos de seres humanos para mim.

Por toda união da minha família não posso deixar de agradecer minha irmã Laís, ao meu padrinho Fabio e as minhas tias Iolanda (elegante), Roseli (parceira na cozinha), Solange (confidente) e Ana Beatriz (minha chefe e madrinha), sem vocês eu não seria metade do que eu sou hoje. Aos meus avôs, João, Maria de Lourdes (vó de cima) e Iria (vô de baixo), eu sei que a saudade foi difícil de enfrentar. E aos meus primos, Paulo Henrique, Renata e Fernando.

Gostaria de destacar a importância das minhas amigas ao longo dessa caminhada. Nosso grupo Andressa, Barbara, Camila, Joyce e Rafaela, sempre nos ajudando a enfrentar essa faculdade. Ao Dioni, Thaysla, Jessica, Dandley e todos que me ajudaram de alguma maneira. Em especial ao Leandro, Maysa e Manu meus melhores amigos.

Em especial, ao meu namorado Rodrigo, por ter sido tão paciente e carinhoso, por ser meu porto seguro, e por querer crescer junto comigo. Você estimula o que há de melhor em mim, obrigada por tudo.

Ao meu orientador Aulus, que contribuiu para mim, não só de maneira técnica e profissional, mas também por me mostrar esse mundo da engenharia ambiental de outra maneira, por me apoiar e ensinar como ser uma profissional.

Aos meus professores da banca Alexandre e Alexei pela participação. A Joseane, Tatiane, Isabela, Ricardo, Mauricio, Lígia e a todos os meus professores que contribuíram para a minha formação, vocês não foram importantes apenas para minha vida profissional, mas também pela minha vida pessoal. Vocês fazem a diferença na sociedade, admiro todos, obrigada pelos anos de experiência que compartilhamos.

Por fim, obrigada a essa universidade por ter me acolhido durante esses 5 anos (e dois meses), e tudo que essa experiência trouxe para mim.

RESUMO

CROTTI, Beatriz Fernanda. **Estudo da pirólise de polipropileno para produção de óleo**. 2018. 64 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

O polipropileno é, hoje, o segundo plástico mais consumido no mundo. Tendo como matéria prima o petróleo é muito versátil para diversas aplicações. Entretanto, por ser originado a partir de uma fonte não renovável, seu uso indiscriminado pode causar grandes impactos negativos ao meio ambiente. Neste contexto, este trabalho envolve uma alternativa para dois problemas: o primeiro relacionado a geração desenfreada de resíduos poliméricos e a consequente destinação incorreta destes pós-consumo; e o segundo relacionado à necessidade de fontes alternativas de combustíveis. Portanto, o objetivo deste trabalho foi adaptar um reator em escala de bancada para realizar a pirólise de amostras de polipropileno pós consumo e reciclado para geração óleo pirolítico a fim de avaliar seu potencial e oferecer uma alternativa de utilização após a reciclagem mecânica comumente utilizada. O procedimento experimental foi conduzido no sistema adaptado contendo um fusor, para alimentação do material no reator tubular, e duas entradas para o gás de arraste, uma no fundo do reator para realizar a ascensão dos gases e outra no alimentador, ambas para direcionar os gases condensáveis até uma coluna de resfriamento. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 500°C e 600°C e com vazões do gás de arraste de 120ml/s e 180ml/s. Como resultado observou-se a geração de um óleo consistente de coloração amarelada e translúcida. Além disso, pôde-se constatar que tanto a temperatura quanto a vazão do gás de arraste influenciaram no rendimento do produto obtido, contudo o melhor resultado para as duas amostras foi observado na temperatura de 500°C e vazão de arraste de 120ml/s. Conclui-se assim que o polipropileno de pós-consumo obteve um rendimento maior comparado com o reciclado, 85,25% e 63,27% de rendimento respectivamente. Apesar disso sugere-se a realização de mais estudos afim de compreender melhor a influência dos parâmetros operacionais. Destaca-se que o óleo pirolítico possui potencial tanto de fornecer energia por meio da combustão quanto para converte-los em outros materiais e combustíveis nos mais diversos processos existentes.

Palavra-chave: Pirólise, Polipropileno, Óleo de Pirólise.

ABSTRACT

CROTTI, Beatriz Fernanda. **Study of polypropylene pyrolysis to oil production**. 2018. 64 p. Course conclusion work (Bachelorship in Environmental Engineering) – Federal Technological University of Paraná (UTFPR), Londrina, 2018.

Polypropylene is today the second most consumed plastic in the world. Having the petroleum as raw material the oil is very versatile for diverse applications. However, as a non-renewable source, its indiscriminate use can cause great negative impacts to the environment. In this context, this work involves an alternative to two problems: the first related to the unrestrained generation of polymeric residues and the consequent incorrect destination of these post-consumption; and the second related to the need for alternative sources of fuel. Therefore, the objective of this work was to adapt a bench scale reactor to perform the pyrolysis of waste polypropylene and recycled for the generation of pyrolytic oil in order to evaluate its potential and to offer an alternative use after the mechanical recycling commonly used. The experimental procedure was conducted in the adapted system containing a spindle, to feed the material in the tubular reactor, and two entrances to the entrainment gas, one in the bottom of the reactor to carry out the rise of gases and another in the feeds, both to direct the gases to a cooling column. The experiments were performed at temperatures of 500°C and 600°C and with creep gas flow rates of 120mL/s and 180mL/s. As a result generation of a yellowish, translucent, consistent oil was observed. In addition, it was observed that both the temperature and the flow rate of the entrainment gas influenced the yield of the product obtained, but the best result for the two samples was observed at the temperature of 500°C and drag flow of 120mL/s. It is this concluded that the waste polypropylene obtained a higher yield compared to the recycled, 85.25% and 63.27% yield respectively. In spite of this it is suggested to carry out more studies in order to better understand the influence of the operational parameters. It should be noted that pyrolytic oil has the potential both to provide energy through combustion and to convert it into other material and fuel in the most diverse processes.

Key words: Pyrolysis, Polypropylene, Pyrolysis oil

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 01 – Gráfico de Tensão X Deformação de comportamento de polímeros | 5 |
| Figura 02 – Esquematização do processo de pirólise e seus produtos | 16 |
| Figura 03 – Relação Temperatura X Rendimento da Pirólise de PP | 20 |
| Figura 04 – Fluxograma do processo | 21 |
| Figura 05 – Amostra de polipropileno pós-consumo pronta para o experimento | 21 |
| Figura 06 – Amostra de polipropileno reciclado pronta para o experimento | 22 |
| Figura 07 – Esquematização do processo: pirolisador, condensador e alimentador de gás de arraste | 23 |
| Figura 08 – Representação do aparato experimental com reator de fuso utilizado nos testes | 26 |
| Figura 09 - Polipropileno fundido durante processo. A) Polímero fundido na saída de produtos. B) Polímero fundido que depôs no coletor de sólidos. C) Polímero fundido fora do sistema | 26 |
| Figura 10 – Cera encontrada no coletor de sólidos | 26 |
| Figura 11 – Reator de fuso com polímeros fundido aderido à superfície | 27 |
| Figura 12 – Reator de leito fluidizado com entrada para gás de arraste destacada | 28 |
| Figura 13 – Sistema do experimento e seus componentes | 29 |
| Figura 14 – Reator com óleo após experimento da análise 2 | 31 |
| Figura 15 – Óleo obtido do experimento de análise 2 | 31 |
| Figura 16 – Obstrução da saída do material para entrada no reator na análise 3 | 33 |
| Figura 17 – Comparação da fibra de vidro utilizada no reator na análise 4 | 34 |
| Figura 18 - PP fundido obstruindo passagem de gases na análise 4 | 35 |
| Figura 19 – Cera encontrada junto ao óleo produzido na análise 4 | 36 |
| Figura 20 – Fibra de vidro saturada de óleo da análise 5 | 37 |
| Figura 21 – Fibra de vidro saturada de óleo da análise 6 | 38 |
| Figura 22 – Polímero aderido à parede do reator na análise 6 | 39 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 – Presença de óleo no lado inferior da fibra de vidro da análise 7 | 40 |
| Figura 24 – Presença de material carbonizado no lado superior da fibra de vidro da análise 7 | 41 |
| Figura 25 – a) Lado superior da fibra de vidro com material seboso e prateado. b) lado inferior da fibra de vidro com material oleoso | 41 |
| Figura 26 – Fibra de vidro com material carbonizado e PP fundido da análise 8 | 43 |
| Figura 27 – Comparação do óleo logo após a pirolise e 3 dias após o experimento, respectivamente | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 01 – Termoplásticos e seus produtos | 6 |
| Tabela 02 – Termofixos e seus produtos | 6 |
| Tabela 03 – Termoplásticos e seus produtos após reciclagem | 9 |
| Tabela 04 – Relação de produtos e polímeros utilizado para a produção | 10 |
| Tabela 05 – Compostos orgânicos encontrados no óleo pirolítico do PP | 20 |
| Tabela 06 – Descrição das análises | 23 |
| Tabela 07 – Relação velocidades testadas do polímero dentro do reator | 25 |
| Tabela 08 – Relação perda de material em massa durante o arraste | 25 |
| Tabela 09 – Produtos e porcentagens obtidas da análise 1 | 30 |
| Tabela 10 – Produtos e porcentagens obtidas na análise 2 | 32 |
| Tabela 11 – Produtos e porcentagens obtidas na análise 3 | 34 |
| Tabela 12 – Produtos e porcentagens obtidas na análise 4 | 35 |
| Tabela 13 – Produtos e porcentagens obtidas na análise 5 | 38 |
| Tabela 14 – Produtos e porcentagens obtidas na análise 6 | 40 |
| Tabela 15 – Produtos e porcentagens obtidas na análise 7 | 42 |
| Tabela 16 – Produtos e porcentagens obtidas na análise 8 | 43 |
| Tabela 17 – Resultados obtidos em todas as análises | 44 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 OBJETIVOS GERAIS | 3 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 4 |
| 3.1. POLIOLEOFÍNEAS | 4 |
| 3.1.1 Tipos de Polímeros | 4 |
| 3.1.2 Polipropileno | 7 |
| 3.1.3 Subprodutos dos Polímeros | 8 |
| 3.2 PRODUÇÃO, CONSUMO E GESTÃO DE PLÁSTICOS | 9 |
| 3.3 RECICLAGEM DE PLÁSTICOS | 11 |
| 3.3.1 Reciclagem Mecânica | 12 |
| 3.3.2 Reciclagem Química | 13 |
| 3.3.3 Reciclagem Energética | 13 |
| 3.4. PIRÓLISE | 15 |
| 3.5. PIRÓLISE DE POLIPROPILENO | 17 |
| 3.5.1 Óleo de Pirólise | 19 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 22 |
| 4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS | 22 |
| 4.2 PIRÓLISE | 24 |
| 4.3 RENDIMENTO | 25 |
| 5 RESULTADOS | 26 |
| 5.1 ANÁLISES PRELIMINARES | 26 |
| 5.2 POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO | 30 |
| 5.2.1 Análise 1 | 30 |
| 5.2.2 Análise 2 | 31 |
| 5.2.3 Análise 3 | 33 |
| 5.2.4 Análise 4 | 34 |
| 5.3 POLIPROPILENO RECICLADO | 37 |
| 5.3.1 Análise 5 | 37 |
| 5.3.2 Análise 6 | 38 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 5.3.3 Análise 7 | 40 |
| 5.3.4 Análise 8 | 43 |
| 5.4 COMPARAÇÃO DO RENDIMENTO..... | 44 |
| 6 CONCLUSÃO | 49 |
| REFERÊNCIAS..... | 50 |

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de uma política e estilo de vida capitalista, o consumo de recicláveis, principalmente o plástico, vem aumentando. Com destaque, o polipropileno foi o plástico que tomou maior espaço no mercado de consumo nos últimos anos devido a sua versatilidade, aumentando sua produção e geração, e conseqüentemente criando uma problemática de destinação desse material (PETRY, 2011).

A reciclagem dos resíduos plásticos no Brasil não possui grandes conquistas, principalmente pelo fato que o plástico reciclado perde cerca de 40% do seu valor, além de apontarem perda de suas propriedades mecânicas e sua função inicial após a reciclagem (FERNANDES; DOMINGUES, 2007). A CEMPRE destaca que 23% do plástico consumido no Brasil é polietileno e polipropileno, e que cerca de 21,7% dos plásticos totais foram reciclados no Brasil em 2011.

Concomitantemente a essa problemática, está a necessidade e aumento no consumo de energia, cuja demanda vem sendo atendida a partir do petróleo e outras fontes fósseis não renováveis. A maior preocupação ambiental da utilização do petróleo é referente ao processo de extração e refino, nos quais podem ser emitidos diversos poluentes e contaminantes. Em 2016, no Brasil, 56,5% da oferta interna de energia eram não-renováveis, sendo 36,5% apenas de petróleo e derivados (excluindo gás natural). Para suprir a demanda energética do Brasil, em média, são extraídos diariamente 2,52 milhões de barris de petróleo, onde 40,1% é voltado para produção de óleo diesel e 21,2% para a produção de gasolina (Balanço Energético Nacional, 2017).

Visando o complexo processo da exploração do petróleo, a reutilização do polipropileno como matéria prima para geração de combustíveis é uma solução que reduz tempo, gastos e impactos ambientais negativos, através da otimização do uso do petróleo após sua extração. Além de valorizar resíduos plásticos minimizando seu descarte inadequado e suas conseqüências como contaminação de solos e águas. (OLIVEIRA et. al., 2009).

A pirólise de resíduos plásticos pode ser especialmente rentável no caso de aumento contínuo dos impostos sobre aterros e do custo mundial do petróleo bruto.

Este estudo apresenta alguns resultados de dados experimentais sobre processamento térmico de poliolefinas, especificamente polipropileno (PP), projeto de reator, bem como possíveis produtos (ALMEIDA, MARQUES, 2016).

A utilização de poliolefinas produzidas por este processo apresenta bons resultados (APC, 2017), sendo assim, neste trabalho foi aperfeiçoado um reator de pirolise em escala de bancada e desenvolvido um estudo preliminar sobre a pirólise com polipropileno pós-consumo e reciclado, confirmando o grande potencial que estes resíduos apresentam como geradores de óleo pirolítico, propondo uma destinação alternativa com potencial de valorização desse material.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é a adaptação de um reator em escala de bancada e a realização da pirólise do polipropileno pós consumo e reciclado para geração de óleo pirolítico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adequar o equipamento experimental para realização do experimento;
- Avaliar a eficiência de produção do óleo a partir de ensaios experimentais;
- Comparar o rendimento e a composição do óleo obtido pelo polipropileno virgem e polipropileno reciclado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. POLIOLEOFÍNEAS

O processo de destilação das refinarias de petróleo é o ponto de partida para a produção dos plásticos. O processo de destilação envolve a separação do petróleo bruto em frações de diferentes cadeias de hidrocarbonetos, diferenciadas pelo tamanho e estrutura das moléculas, gerando mais de sete tipos de precursores de polímeros (SHAW; SAHNI, 2014).

A composição química está diretamente ligada com a natureza do monômero e o método de polimerização. Os plásticos são assim subdivididos em classes, poliolefinas, polímeros vinílicos, estirênicos, poliamidas, poliésteres, resinas epoxídicas, policarbonatos, poliuretanos, entre outros. Fatores como rigidez e estrutura química são determinantes para classificação do tipo de polímero (SCHEIRS; KAMINSKY, 2006).

Em 1999, foi estimado que cerca de 61% do plástico produzido no Brasil era utilizado como embalagem de alimentos. Estes plásticos possuem uma característica termofísica, chamados de termoplásticos, referente a mudar suas propriedades físicas quando submetidas a alterações de temperatura, alterando suas ligações químicas (FORLIN; FARIA, 2002).

3.1.1 Tipos de Polímeros

Os polímeros podem ser diferenciados por diversas características. Lucas, Soares e Monteiro (2001) dividiram em algumas classificações quanto: a ocorrência, fórmula molecular fixada por ligações, tipo de encadeamento, modo de preparação, comportamento mecânico, fusibilidade, estrutura química e variedade que compõem a cadeia.

O teor de polímeros presente em um plástico pode variar de 20% a 100%. Os níveis e o teor de polímeros dependem da aplicação a qual esse plástico se destina. Nos Estados Unidos, por exemplo, mais de 18.000 tipos de material polimérico estão disponíveis comercialmente (GOODSHIP, 2007).

Goodship (2007) e Lucas et. al. (2001) afirmam que os plásticos podem ser subdivididos em três categorias principais: termoplásticos, termofixos e elastômeros. Essa distinção é baseada na estrutura molecular e nas rotas de processamento que podem ser aplicadas, sendo as mais usuais a diferenciação pelo processamento de condensação ou adição. A condensação comumente produz polímeros como: poliamida, proteína, lã, seda, poliéster e celulose. Os polímeros de adição são: polietileno, poliidobutileno, poliestireno, poli isopropeno, entre outros. A diferenciação dos tipos de plásticos é feita pelo comportamento de deformação do material, que pode ser observado na Figura 1. As diferenciações também se referem a rotas de reciclagem, pois cada uma das categorias precisa de uma abordagem diferente para utilizar o potencial de recuperação (LUCAS; SOARES; MONTEIRO 2001).

Figura 1 - Gráfico de Tensão x Deformação de comportamento de polímeros



Fonte: LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. (2001)

3.1.1.1 Termoplásticos

Estes materiais fundem e fluem quando aquecidos e solidificam à medida que esfriam. No reaquecimento subsequente, eles fundem novamente e recuperam a capacidade de fluxo. Isso significa que eles podem ser reprocessados e, portanto, reciclados refazendo-os. São exemplos de materiais termoplásticos e seus produtos são apresentados na Tabela 1 (GOODSHIP, 2007).

Tabela 1 - Termoplásticos e seus produtos.

| Termoplásticos | Produtos |
|-----------------------|--|
| PP | revestimento de bateria, tampinhas, potes de iogurte |
| PEAD | garrafas, embalagens, tubos |
| PEBD | sacolas de compras, brinquedos |
| OS | artigos transparentes, embalagens térmicas, isopor |
| Nylon | rolamentos, rodas de skate, linhas de pesca, roupas |
| PET | garrafas transparentes de bebidas |
| PVC | sapatos, canos, embalagens de alimentos industrializados |

Fonte: (GOODSHIP, 2007) adaptado.

3.1.1.2 Termofixos

Os materiais termofixos são processados por fusão, muitas vezes de maneira semelhante aos termoplásticos. No entanto, uma vez formados e resfriados, eles não podem ser reprocessados, eles se decompõem antes de poderem fundir e serem remoldados. Portanto, eles não podem ser reprocessados da mesma maneira que os termoplásticos. Isso ocorre porque eles são quimicamente reticulados por um processo denominado "cura". O resultado é uma rede molecular altamente densa, tornando o material rígido e quebradiço. Termofixos, que estão apresentados na Tabela 2, são frequentemente usados onde sua resistência mecânica e durabilidade podem ser utilizadas (GOODSHIP, 2007).

Tabela 2 - Termofixos e seus produtos.

| Termofixos | Produtos |
|-------------------|---|
| Epóxi | Adesivos e isolantes elétricos |
| Resina Melamínica | Superfícies laminadas resistentes ao calor |
| Fenólico | Alças resistentes ao calor para painéis, ferros, torradeiras |
| PU | Espumas para estofamento e isolamento |
| PE insaturados | Divisórias de escritório, laterais de torradeira, antenas parabólicas |

Fonte: (GOODSHIP, 2007) adaptado.

Os Termofixos são materiais reticulados e por isso não podem ser fundidos e reprocessados da mesma maneira que os termoplásticos, sendo considerados por muito tempo como não recicláveis, porém atualmente já existe tecnologia para reciclar alguns desses materiais por processos de reciclagem química (GOODSHIP, 2007).

3.1.2 Polipropileno

O polipropileno cristalino foi descoberto no início dos anos 50 e a produção comercial começou em 1957 na Itália, Alemanha e EUA. Giulio Natta é amplamente considerado como o descobridor do cristalino polipropileno, resultante de uma experiência que Natta realizou em seu laboratório em Milão, Itália, em 11 de março de 1954. Desde o começo, o polipropileno se tornou um dos mais importantes polímeros sintéticos, ficando atrás apenas do polietileno. Estimativas indicam que aproximadamente 55 milhões de toneladas de polipropileno foram fabricadas globalmente em 2011. Estes polímeros líquidos/oleosos foram produzidos por polimerização ou oligomerização de propileno utilizando iniciadores de radicais livres ou catalisadores ácidos/catiônicos a alta temperatura e pressão (MALPASS, BAND, 2012).

O propileno, composto que quando submetido ao processo de polimerização dá origem ao polipropileno, possui a fórmula molecular C_3H_6 , quando o composto é polimerizado ocorre a seguinte reação quando submetida a um catalisador, representada pela Equação 1:



Polipropileno é um filme brilhante claro com uma alta resistência, tem uma barreira moderada à umidade, gases e odores, que não é afetada por mudanças na umidade, é relativamente flexível, possui boas propriedades ópticas. Tem moderada permeabilidade a gases e odores e uma maior barreira ao vapor de água, que não é afetado por mudanças na umidade. É amplamente utilizado para embalar alimentos. As características principais e mais atrativas do polipropileno, deve-se tolerância à altas temperaturas, resistência quando em exposição ao sol, segurança quando usado como embalagens pois não reage com os alimentos, baixo custo, vida útil longa, facilidade de armazenamento e possibilidade de reciclagem (BOWDITCH, 1997).

Segundo Dogan (2012), o polipropileno é a poliolefina com maior tempo de degradabilidade, sabe-se que o intemperismo e os raios UV aceleram esse processo, porém há poucos estudos nesse quesito, o que gera uma preocupação ambiental quando este produto se torna um resíduo pós-consumo, reforçando a necessidade de alternativas para que este material não fique exposto a ambientes.

3.1.3 Subprodutos dos Polímeros

Os materiais recicláveis são diferenciados por possuir duas fontes: o descarte pós consumo e o descarte industrial. São consequências de linha de produção produtos fora de qualidade, resinas, acabamentos entre outros, e se apresentam como ótimos resíduos para reciclagem, pois apresentam maior homogeneidade e uniformidade. Os polímeros reciclados são comumente revendidos como matéria prima, ou seja, estão prontos para serem processados como novos produtos. As indústrias de artefatos plásticos são as maiores consumidoras de plástico reciclado para a produção de materiais como: baldes, cabides, garrafas de água sanitária, peças de automóveis, entre outros (FORLIN; FARIA, 2002).

Com exceção de materiais para alimentos e para produtos médicos, os materiais reciclados podem ter diversas utilidades. Sacos de lixo são os mais

utilizados, principalmente por PEBD. Porém, produtos produzidos 100% por plástico reciclado são raros, a maioria contém material virgem e outros componentes em sua estrutura. Existem processos como moldagem por co-injeção ou por sopro onde os reciclados podem ser inseridos em materiais virgens, removendo os problemas de cor. Isso reduz a quantidade e, portanto, os custos da matéria-prima virgem necessária. Para fins de custo muitos produtos podem conter alguma quantidade de material reciclado, muitas vezes isso não é divulgado pelo fabricante (GOODSHIP, 2007). Alguns exemplos de produtos que comumente usam reciclados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Termoplásticos e seus produtos após reciclagem

| Termoplásticos | Produtos reciclados |
|-----------------------|--|
| PEAD | Garrafas (produtos não alimentares) |
| PEBD | Sacos de lixo e sacolas de supermercado |
| PVC | Conduítes, dutos e tubulações, pisos multicamadas, garrafas (produtos não alimentares) |
| PP | Revestimento de baterias, para-choques, móveis de jardim |
| OS | Fitas K7, capas de CD, cabides |
| PA | Fibra para carpetes |
| PET | Garrafas (produtos não alimentícios), fibra para roupas, saco de dormir |
| Mistura | Produtos de substituição de madeira, como paletes e cercas |

Fonte: (GOODSHIP, 2007) adaptado.

3.2 PRODUÇÃO, CONSUMO E GESTÃO DE PLÁSTICOS

Todos os anos, são produzidos cerca de 280 milhões de toneladas de plástico, e grande parte desse material acaba no meio ambiente, cerca de 14 milhões de toneladas acabam despejados nos oceanos anualmente, gerando um impacto para a sociedade, principalmente o ecossistema marinho. Pois as ligações químicas que tornam o plástico tão durável é o que os definem resistentes a processos de biodegradação, sendo muito difícil eliminar esses resíduos da natureza. Desde a

década de 1950, 1 bilhão de toneladas de plástico foram descartadas que irão persistir por centenas ou mesmo milhares de anos (SHAW; SAHNI, 2014).

A quantidade de plástico produzido é de interesse global além de apresentar vantagens financeiras, produtivas e logísticas para as indústrias como a massa do plástico, facilidade de produção e processamento simples, apresentar alta resistência a impacto, ser um bom isolante elétrico, econômico, resistência a intempéries, além, é claro, da grande versatilidade do plástico e potencial de produção diversificado, atendendo vários ramos. Na Tabela 4 podemos observar alguns produtos que são produzidos por polímeros (KIPPER, MÄHLMANN, RODRÍGUEZ, 2009).

Tabela 4 - Relação de produtos e polímeros utilizado para sua produção

| Produto | Polímero |
|---|------------------------------|
| Borrachas | Elastómeros |
| Baldes, garrafas de plásticos e bombonas | PEAD |
| Condutores para os fios e cabos elétricos | PVC, PEBD, PEAD, PP |
| Copos de água mineral | PP e OS |
| Embalagens de massas e biscoitos | PP e PEBD |
| Frascos de produtos de limpeza | PP, PEAD, PEBD, PVC |
| Frascos de produtos de higiene | PP, PEAD e PEBD |
| Garrafas de óleo e refrigerante | PET (rótulo PEBD e tampa PP) |
| Potes de margarina | PP |
| Sacolas de adubo e de leite | PEBD |
| Sacos de Lixo | PEBD, PEAD, PVC |
| Sacos de ráfia, estopa | PP |

Fonte: (KIPPER, MÄHLMANN, RODRÍGUEZ, 2009). Adaptada

A política de gestão de resíduos concentra-se na hierarquia de resíduos, dando grande prioridade à prevenção ou redução de resíduos, seguida de reutilização, reciclagem, recuperação e manejo residual. Tal estratégia inclui uma abordagem integrada à gestão de resíduos, com ênfase na reciclagem de materiais, que é preferível à recuperação de energia. A prevenção (ou redução) de resíduos envolve

ambas as alterações no design do produto, bem como nos hábitos de consumo. Tais estratégias asseguram que os dois objetivos, de quantidade: menos desperdício produzido; e qualidade: menos constituintes perigosos utilizados, sejam ambos atendidos. A prevenção de resíduos é uma estratégia que evita que os resíduos e seus riscos associados sejam produzidos em primeiro lugar (SCHEIRS; KAMINSKY, 2006).

Segundo o Relatório Anual de Administração da Braskem, no Brasil foram produzidos aproximadamente 1,16 milhões de toneladas de Polipropileno em 2017, 5% a mais que no ano de 2016, no geral a produção foi de 5,06 milhões de toneladas de resinas plásticas. Tendo um lucro de R\$ 8,675 bilhões de EBITDA (*Earnings Before Interest, Taxes, Depreciation and Amortization*, Lucro Bruto), No total de vendas de PP e PE realizado no Brasil foi obtido um capital de 2,96 bilhões e 1,44 bilhões com exportação. Nos EUA foi produzido pela empresa Braskem 1,57 milhões de toneladas e na Europa 625 mil toneladas de polipropileno, no mesmo ano, resultando juntas em R\$ 9,8 bilhões de receita líquida (Braskem, 2017).

Na Europa Ocidental, são produzidos 38,1 milhões de Toneladas de plásticos, porém, apenas 20,4 milhões de toneladas são coletadas, cuja reciclagem ocorreu em apenas 23% do montante produzido no ano de 2002. Ou seja, a maior parte das poliolefinas produzidas termina sua vida útil em aterros ou dispersos. O PP e o PE representam 67% desses plásticos consumidos (Scheirs, 2006).

3.3 RECICLAGEM DE PLÁSTICOS

Os resíduos de plástico são oriundos de sua produção e do pós consumo, porém a maior parte desses resíduos acabam em aterros ou são descartados incorretamente, tornando-se um potencial contaminante de solos e água. Uma das alternativas para controlar a poluição por resíduos sólidos é o incentivo e prática de reciclagem. Para a reciclagem algumas problemáticas são enfrentadas: contaminação dos resíduos e identificação e separação por tipos de plásticos, que são mais frequentes nos resíduos pós consumo. Esses impecilios dificultam a efetividade da reciclagem necessitando de custos extras para o processo além de poder desvalorizar o produto final (SHAW; SAHNI, 2014).

Forlin e Faria (2002) afirmam que o potencial de reciclagem de um material está diretamente ligado ao retorno financeiro das rotas de reciclagem desse material. A contaminação dos resíduos plásticos contendo resíduos orgânicos diminuiu seu potencial de reciclagem e gera mais impacto ambiental uma vez que o material perde seu valor. O sucesso na reciclagem desses materiais está inteiramente ligada a fatores culturais, políticos e socio-econômicos. O objetivo da reciclagem é otimizar o gasto energético exercido para sua produção visto seu potencial de reutilização, como matéria prima, preservando sua criação e re-destinando sua funcionalidade como novos produtos. Segundo CEMPRE (2015), o Brasil perde cerca de R\$ 8 bilhões por ano por destinar a aterros materiais que poderiam ser reciclados e voltar ao mercado consumidor.

3.3.1 Reciclagem Mecânica

Também conhecida como reciclagem física, o objetivo é basicamente triturar os materiais e reprocessar, para que voltem a ser os componentes anteriores, ou para criar novos produtos. Trata-se do processo de reciclagem mais utilizado, porém nem sempre os materiais atendem aos padrões necessários para serem submetidos nesse processo, por estarem contaminados por outros materiais ou baixo custo-benefício (GOODSHIP, 2007).

Os resíduos plásticos gerados dentro do próprio processo industrial, descartados e não utilizados por falta de qualidade, voltam como matéria prima. Goodship (2007) e Forlin e Faria (2002) denominam esse processo de reciclagem primária, também realizado por reciclagem mecânica. Já o processo de reciclagem mecânica secundária é realizado com resíduo plástico pós consumo, onde a homogeneidade do material é essencial para qualidade do produto final.

A reciclagem mecânica pretende submeter os produtos plásticos em processos mecânicos para molda-los fisicamente em novos produtos. Os termoplásticos são os mais usuais neste caso por apresentar uma resistência e vantagem no processo mecânico. Neste processo o primeiro passo é desestruturar mecanicamente os materiais selecionados depois de limpos e separados pela natureza que apresentam. Após desestruturados, são submetidos a altas temperaturas e imediato resfriamento, após secagem seguem para revenda como material reciclado (CEMPRE, 2015).

Muitos autores como Malpass e Band (2012) e Fernandes e Domingues (2007) afirmam que esse método pode interferir na estrutura física de materiais poliméricos como o polipropileno. Causando alterações mecânicas em sua resistência, maleabilidade, rigidez e deformação. Dessa maneira, alguns solventes são introduzidos no processo de reciclagem como estabilizantes, para garantir que essas interferências não ocorram, ou ainda para agregar essas características novamente ao produto, garantindo sua qualidade para ser comercializado.

3.3.2 Reciclagem Química

A reciclagem química (reciclagem terciária), assim como a mecânica possui restrição para produzir um produto de qualidade, porém, trata-se de um método que propõe uma alternativa ao uso de aterro. O intuito desse processo é a reciclagem de Termofixos, já que a reciclagem mecânica não pode ser aplicada a estes. Também chamada de reciclagem de matéria prima, os plásticos são processados para despolimerização e posterior utilização em processos petroquímicos. Para esse processo pode ser utilizado hidrogenação, pois trata-se de um processo que altera a estrutura molecular. Neste processo, o polímero é quebrado em moléculas menores (monômeros) na presença de hidrogênio, como se estivessem realizando o processo inverso da produção de polímeros. Ou seja, para a produção de polímeros é realizado a polimerização unindo vários monômeros, e para a reciclagem química é realizada a despolimerização quebrando os polímeros em monômeros, voltando ao seu produto inicial (GOODSHIP, 2007).

3.3.3 Reciclagem Energética

Dado que os polímeros são oriundos do petróleo, não é surpreendente que eles sejam fontes de combustível muito boas quando são queimados, gerando um retorno energético relativamente alto principalmente quando comparados com a incineração do papel e de lixo orgânico. Os valores caloríficos médio de resíduo de plástico é cerca de 35MJ/kg, sendo o do papel 16MJ/kg e do lixo orgânico 3MJ/kg. A reciclagem energética visa a liberação do potencial calorífico do plástico para geração de energia. Para esse objetivo, os métodos utilizados são: incineração, pirólise,

hidrogenação e gaseificação. A incineração é um dos mais utilizados devido seu baixo custo, porém os outros três métodos apresentam rotas ambientalmente mais limpas e com menor impacto ambiental negativo ao meio ambiente (GOODSHIP, 2007).

A pirólise (como já discutida anteriormente) consiste em despolimerizar e craquear os materiais através de altas temperaturas e ausência total de oxigênio, onde ocorre um rearranjo molecular gerando um óleo pirolítico com alto potencial energético. A hidropirolise é um processo muito semelhante a pirólise, porém o resíduo é aquecido na presença de hidrogênio e pressão constante para garantir a repolimerização, onde as moléculas serão quebradas, saturadas com as moléculas de hidrogênio e produzir hidrocarbonetos líquidos e gasosos. A parte líquida é um óleo bruto sintético de alta qualidade (SCHEIRS, KAMINSKY, 2006).

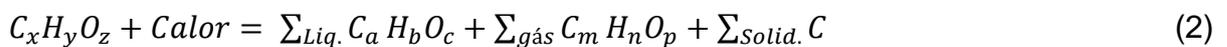
Já gaseificação é baseada na combustão parcial com presença de oxigênio, que destrói completamente a estrutura química inicial. É um ótimo processo para produção de gás combustível, visto que um produto gasoso sem muita variabilidade de composição é formado com alta eficiência, sem exigir plantas de separação complexas. O gás de síntese produzido pode ser classificado de acordo com a sua composição, valor calorífico e aplicação (SCHEIRS, KAMINSKY, 2006).

Muitos países europeus utilizam processos de combustão de resíduos sólidos como recuperação energética, atendendo necessidades de eletricidade domésticas. Podendo ser aproveitada até mesmo para aquecimento de água, alguns edifícios instalam combustores para fornecer aquecimento de baixo custo aos moradores. A primeira usina geradora de energia a partir de resíduo plástico está localizada no Japão e alimenta cerca de 30 mil residências. A utilização do resíduo plástico como gerador de um óleo com potencial energético é classificada como fonte secundária de material como combustível que pode ser utilizado em fornos e fundições. A utilização da fonte secundária apresentou redução nas emissões de óxido de nitrogênio e óxido de enxofre em aproximadamente 40%, além de ser necessário 16% a menos de combustível quando comparado com combustível de fonte primária (EUROSTAT, 2016).

3.4. PIRÓLISE

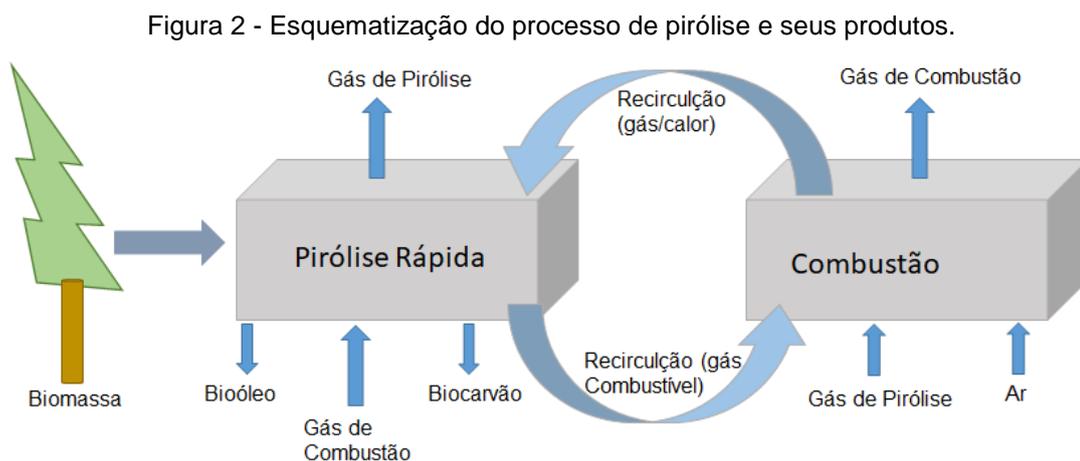
O aquecimento de um composto orgânico leva à sua decomposição, uma vez que suas ligações químicas têm uma estabilidade térmica limitada. Esse tipo de decomposição geralmente ocorre formação de moléculas menores, embora os fragmentos resultantes possam interagir e gerar ainda compostos maiores em comparação com a molécula inicial. Quando a temperatura de aquecimento é superior a 350°C, esse processo de rearranjo químico causado pela energia térmica é chamado de pirólise (MOLDOVEANU, 2010).

A pirólise é a decomposição termoquímica que pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas (300 a 650°C), quando comparadas com outros processos (gaseificação ocorre entre 800 a 1000°C), e na ausência total de oxigênio, podendo ainda ser utilizado um catalisador para reduzir ainda mais a temperatura do processo. Na decomposição, grandes moléculas de hidrocarbonetos são quebradas em moléculas menores e mais simples gerando parte gasosa, líquida e sólida. Para entender melhor a reação que ocorre no processo, a Equação 2 representa a conversão de uma molécula simples nas três frações mencionadas (BASU, 2010):



A pirólise é frequentemente associada à queima, embora esta seja quimicamente mais complexa. O processo principal na queima é a combustão, embora outros processos, incluindo pirólise, volatilização, destilação a vapor, formação de aerossóis, entre outros, estejam presentes. A combustão é um processo de oxidação, que produz calor e geralmente gera moléculas muito pequenas, como H₂O, CO, CO₂ e N₂, a partir de compostos orgânicos. Uma mistura de produtos de pirólise, produtos de combustão e parte do material inicial intacto pode resultar da queima. Por outro lado, a pirólise pode ser estudada em atmosfera inerte ou na presença de um gás, como nitrogênio ou gás carbônico, e apesar de a pirólise ser um processo quimicamente mais simples que a queima, os produtos resultantes são mais complexos, ocorrendo a degradação mais completa dos constituintes. Por estas razões, a pirólise e a queima são assuntos intimamente relacionados (MOLDOVEANU, 2010).

A Figura 2 ilustra a esquematização de um reator de pirólise contendo sólidos quentes (leito fluidizado) o qual é alimentado com o resíduo (podendo ser biomassa, compostos orgânicos sintéticos ou naturais) que aquece até a temperatura de pirólise, na qual a decomposição começa. Os vapores condensáveis e não condensáveis liberados da matéria saem da câmara, enquanto o carvão sólido produzido permanece parcialmente na câmara e parcialmente no gás, como particulado. O gás é separado do carvão e resfriado no condensador do reator como bio-óleo ou óleo de pirólise; os gases não condensáveis deixam a câmara como produto gasoso. Esses gases podem ser queimados em um queimador para aquecer a câmara de pirólise, ou armazenados para outros propósitos. O carvão sólido pode ser coletado como um produto comercial ou queimado em uma câmara separada para produzir calor que é necessário para a pirólise, como mostrado no esquema da Figura 2 (BASU, 2010).



Fonte: Adaptado de GOMEZ, et. al., 2008.

No processo da pirólise os vapores gerados passam pelo condensador para obtenção do óleo e levados à coluna de separação em três frações (leve, média e pesada). No topo da coluna é encontrado um óleo com menor densidade que o querosene, o óleo médio é armazenado como produto de fonte de energia térmica (muitas vezes no próprio processo de pirólise), e a fração pesada é sólida em temperatura ambiente (SCHEIRS; KAMINSKY, 2006).

Mesa-Pérez e Felfli (2015) e Prabir (2010) descrevem que a pirólise não se trata apenas de um processo de conversão de energia, defendem que é um processo que também produz matéria prima, como gases e líquidos, para produção de combustíveis. Por produzir combustíveis mais fáceis de serem transportados, a

pirólise também resolve problemas de logística, associados a redução de volume do produto.

A formação de produtos de pirólise depende da estrutura do composto inicial e também das condições de pirólise. No estudo da pirólise as condições (como temperatura, gás de arraste, tipo de reator, entre outros) geralmente são direcionadas para diminuir a variabilidade dos resultados e simplificar o resultado. Na fase da condensação também ocorrem múltiplas interações químicas, onde a própria taxa de resfriamento pode influenciar no produto obtido. Durante o processo pode ocorrer as seguintes reações químicas para geração de produtos: reação de eliminação, reações de fragmentação e de extrusão, rearranjo, oxidação e redução, substituição e adição (MOLDOVEANU, 2010).

A pirolise de polímeros ocorre pela quebra de ligação através de um mecanismo radical, sendo os radicais formados pela clivagem de uma ligação C-C ou C-H, entretanto, um ligação simples C-C possui uma energia de dissociação de 85kcal/mol, e C-H de 99kcal/mol, dessa maneira as ligações C-C começará a clivar em temperaturas mais baixas das ligações C-H, Como regra geral, quanto mais substituídos são os átomos de carbono que participam de uma ligação, menor é a energia de dissociação da ligação, menor é a energia de dissociação da ligação. A diminuição da energia de ligação com o aumento da substituição do átomo de carbono também é aplicável às ligações C – H. Estas regras podem mostrar variações dependendo da verdadeira natureza dos substituintes, ou seja, o valor para propileno e etileno são diferentes, podendo consumir mais ou menos energia. Diferenças maiores na energia de dissociação de ligação influenciam o resultado da pirólise (MALDOVEANU, 2010).

3.5. PIRÓLISE DE POLIOLEFINAS

Pirólise e craqueamento de resíduos de poliolefinas (plásticos) podem ser categorizados como o modo terciário de reciclagem. A aplicação deste tipo de reciclagem é razoável, especialmente no caso de poliolefinas quando a sua posterior utilização na reciclagem primária (conversão em produtos de natureza semelhante ao produto original) e reciclagem secundária (conversão em produtos de diferentes formatos para produtos menos exigentes) é impraticável. A pirólise e o craqueamento

são considerados métodos alternativos para o processamento final de resíduos plásticos. Em comparação com a incineração, conhecida como o modo quaternário de reciclagem, a pirólise é geralmente mais aceita (GOODSHIP, 2007).

Os polímeros são majoritariamente compostos por carbono e hidrogênio, que se combinam formando pequenas moléculas chamadas monômeros, essas moléculas se aglomeram formando uma cadeia de monômeros que dá a origem aos polímeros. Quando os polímeros se rompem em certos pontos é chamado de degradação do polímero. Essa cisão quando ocorre aleatoriamente é chamada de “Despolimerização Aleatória”. No processo para conversão de resíduos plásticos em combustíveis aleatórios a Despolimerização ocorre em um reator projetado para total ausência de oxigênio e temperaturas maiores que 350°C. O produto gerado agrega valor aos resíduos de plásticos utilizados como matéria prima. Os principais produtos de processamento são gás, nafta, frações leves e pesadas de óleo gasoso e resíduo sólido semelhante ao coque. O principal produto do processo de pirólise a alta temperatura, 600–800°C, são as olefinas C2 – C4 contendo a fração gasosa (ZADGAONKAR, 2015).

Quando aplicado esse procedimento a materiais poliméricos é obtido três tipos de produto: fração sólida, uma fração gasosa e uma fração líquida; onde cada uma delas pode ter uma aplicação diferente. A fração sólida é composta pelo que é conhecido como ‘resíduo carbonoso’, muitas vezes também é encontrado partes do produto original que devido a alguma condição experimental (como baixa temperatura, alta velocidade de reação, entre outros) acabou não sendo degradado. A fração gasosa é formada por hidrocarbonetos de curto prazo que constituem os monômeros do produto inicial. Esses hidrocarbonetos gasosos possuem alto poder calorífico, podendo ser utilizados até para alimentar o próprio sistema de pirólise, reduzindo significativamente os custos desse procedimento. A fração líquida obtida contém compostos semelhantes com os presentes em gasolina. Os óleos gerados possuem uma boa flamabilidade e poder calorífico, podendo ser utilizados em refinaria de petróleo, pois, devido à gama de produtos encontrados em seu produto final, necessitaria a passagem pela refinaria para e estreitar o espectro de compostos que contém e mais se aproximam das gasolinas comerciais. A proporção encontrada de produtos líquidos, sólidos e gasosos, depende diretamente de variáveis como

temperatura, velocidade de arraste, tempo de reação e tamanho das partículas (Férez, 2007).

3.5.1 Óleo de Pirólise

A fração líquida gerada no processo de pirólise é dividida em duas categorias, a fração leve com formação de hidrocarbonetos com cadeia de carbono $C_5 - C_{11}$ e fração pesada com formação de hidrocarbonetos com cadeia de carbono de $C_{11} - C_{21}$. Os hidrocarbonetos mais leves são os que mais se assemelham a gasolina (KAHLOW, 2007).

Além dos hidrocarbonetos, nafta, benzeno, aminas, tolueno por exemplo, também são produtos gerados após a pirólise, que são compostos frequentemente encontrados em óleos combustíveis derivados de petróleo, indicando alto potencial de geração de combustíveis como gasolina quando submetido a tratamentos de refinaria de petróleo (LAGARINHOS; TENÓRIO. 2008).

O rendimento líquido (óleo de pirólise) é um fluido alcatrão preto contendo até 20% de água, e compostos orgânicos produzido pela rápida e simultânea despolimerização e fragmentação dos componentes, que ocorre pela submissão à um rápido aumento de temperatura seguido do “congelamento” imediato dos produtos de pirólise, sendo necessário esse choque térmico para evitar degradação, clivagem ou reação com outras moléculas. Os compostos encontrados no alcatrão pirolítico resultante são comumente: séries parafínicas, olefínicas, naftênicas e aromáticas. (PRABIR, 2010).

Tomazini (2016) identificou os compostos orgânicos na composição final do produto produzido da pirólise de polipropileno com gás de arraste de nitrogênio com vazão de 50mL/min, ao qual alguns são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Alguns dos compostos orgânicos encontrados no óleo pirolítico do PP.

| Composto | % Presente |
|--|------------|
| 2,4-Dimetil-1-hepteno | 13,72 |
| (1 α ,3 α ,5 β)-1,3,5-Trimetilciclohexano | 1,56 |
| trans-1,1,3,5-Tetrametilciclohexano | 5,85 |
| 2,6-Dimetilnonano | 1,83 |
| 4-Metil-3-hepteno | 2,48 |
| 3,3,5-Trimetil-1,4-hexadieno | 1,01 |
| 2,4-Dietil-1-metilciclohexano | 1,63 |
| 1,2,4-Trimetilciclohexano | 9,22 |
| 1,1-Dimetil-2-propilciclohexano | 6,38 |
| cis-1,1,3,5-Tetrametilciclohexano | 1,74 |
| 1-Etil-2-propilciclohexano | 5,02 |
| 3-Etil-5-metil-1-propilciclohexano | 1,67 |
| 1R,2c,3t,4t-Tetrametilciclohexano | 1,72 |
| (1 α ,2 α ,4 α ,5 α)-1,2,4,5-Tetraetilciclohexano | 3,62 |
| Octacoeisil heptafluorobutanoato | 1,49 |
| Octacoeisil trifluoroacetato | 5,02 |
| 1-Pentil-2-propilciclopentano | 1,28 |
| Triacontil pentafluoropropanoato | 2 |
| 6-Hidroxi-2-metil-6-(4-metil-3-ciclohexen-1-il)-2-hepten-4-ona | 10,92 |
| 1,2-Dietil-3-metilciclohexano | 2,18 |

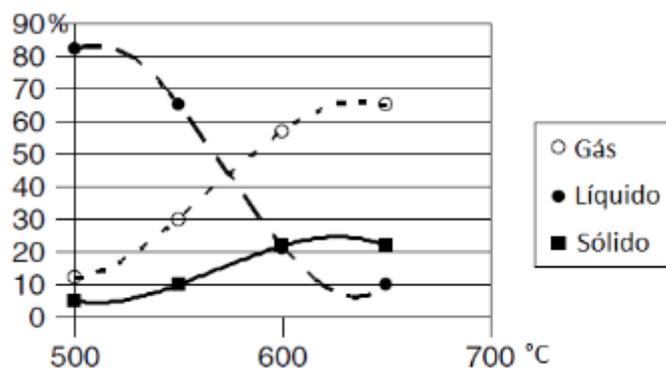
Fonte: Adaptado Tomazini (2016).

A pirólise rápida para produção de óleo trata-se de um pré-tratamento de resíduo tornando-o uma fonte calorífica e otimizando sua logística de transporte. Normalmente é utilizado biomassa para realização do processo, porém, tanto

biomassa quanto materiais sintéticos apresentam vantagem de produção, apesar de os materiais sintéticos apresentarem uma fração líquida com menor percentual de água, agregando qualidade ao produto. De maneira geral, ambientalmente, o óleo gerado apresenta vantagens por produzir um gás pouco poluente quando utilizado em motores e turbinas para geração de energia, e também no processo de refinaria para combustíveis. No processo, os gases gerados normalmente são reutilizados para geração de calor, e no processo termoquímico que necessita de água, é uma quantidade mínima podendo também ser água de reúso e ser destinada ao reúso após passagem pelo condensador, não tendo, portanto, um impacto significativo para sua produção (MESA-PÉREZ et. al., 2009).

Scheirs (2006) afirma que a identificação de compostos individuais em produtos líquidos, especialmente moléculas ramificadas de polipropileno, é bastante difícil, devido ao craqueamento do polipropileno produzir um grande número de compostos isoméricos. Na pirólise de polímeros residuais realizada, Scheirs encontrou frações de nafta com hidrocarbonetos C5-C18, e C9-C25 e C21-C30 que são semelhantes aos encontrados em óleo diesel, a presença do polipropileno os compostos C6, C9 e C12 foram encontrados com concentração. Notou-se também, que conforme a temperatura aumentava ocorria maior geração de aromáticos, assim como, com o aumento da temperatura ocorre maior produção de coque. A Figura 3 apresenta um gráfico que relaciona o aumento da temperatura com a produção de gases, líquidos e sólidos da pirólise de polipropileno.

Figura 3 - Relação Temperatura X Rendimento da Pirólise de PP



Fonte: Scheris, 2006

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologias de Conversão de Energia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina. O fluxograma do processo está representado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma do processo



Fonte: Autoria Própria (2018)

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram realizados testes com dois tipos de amostras: uma com polipropileno pós-consumo e outra amostra com polipropileno pós-reciclagem, para avaliar sua eficiência, seus produtos resultantes e na interferência da qualidade do óleo pirolítico produzido.

A amostra de polipropileno pós-consumo inserida no reservatório de alimentação foi previamente triturada reduzindo seu tamanho e aumentando sua área de contato, como mostra na Figura 5, para em teoria, possibilitar uma reação mais eficiente. As amostras foram trituradas no Laboratório de Polímeros, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, com um moinho de facas.

Figura 5 - Amostra de polipropileno pós-consumo triturado pronta para o experimento



Fonte: Autoria Própria (2018)

Já as amostras de polipropileno reciclado foram fornecidas por uma empresa que produz embalagens plásticas e que compram o polipropileno em sua forma já reciclada e triturada, Figura 6. Dessa maneira foi decidido utilizar a granulometria encontrada no material para venda para se aproximar da realidade encontrada pelas empresas, e da realidade que indústrias possam aderir.

Figura 6 - Amostra de polipropileno reciclado pronta para o experimento



Fonte: Autoria Própria (2018)

Para condução dos experimentos foram separadas oito amostras de aproximadamente 20 gramas para cada ensaio, quatro de polipropileno virgem e quatro de polipropileno reciclado. Na Tabela 6 está apresentada as amostras com suas respectivas massas e experimento utilizado.

Tabela 6 - Descrição das análises

| Análise | Material | Massa (g) | Temperatura (°C) | Vazão do gás de arraste (N₂) (ml/s) |
|----------------|-----------------|------------------|-------------------------|---|
| 1 | Pós-Consumo | 20,0270 | 500 | 120 |
| 2 | Pós-Consumo | 20,0033 | 500 | 180 |
| 3 | Pós-Consumo | 20,0048 | 600 | 120 |
| 4 | Pós-Consumo | 19,9997 | 600 | 180 |
| 5 | Reciclado | 20,0199 | 500 | 120 |
| 6 | Reciclado | 20,0051 | 500 | 180 |
| 7 | Reciclado | 20,0170 | 600 | 120 |
| 8 | Reciclado | 20,0067 | 600 | 180 |

Fonte: Autoria Própria (2018)

4.2 PIRÓLISE

O reator utilizado foi uma adaptação do pirolisador do tipo fuso com alimentação em batelada. Rocha (2016) refere-se ao modelo de fuso como mais eficiente por possuir remoção automática de frações sólidas que diminui o craqueamento do vapor, porém por se tratar de um plástico o material a ser pirolisado o sistema não teve um comportamento eficiente por apresentar fusão do material entre o fuso antes de realizar a reação, comprometendo todo sistema. Dessa forma, unindo os dois objetivos, o fuso foi conectado a um reator tubular para que a distribuição e alimentação do polipropileno fosse eficiente, na Figura 7 está a esquematização do processo. No reator o aquecimento foi realizado por uma resistência elétrica associada a controladores de temperatura no sistema.

Figura 7 - Esquematização do processo: pirolisador, condensador e alimentador de gás de arraste



Fonte: Autoria própria (2018).

Imagem com fluxograma de entrada e saída de materiais.

Para as análises testes a temperatura iniciou com 450°C afim de analisar o desempenho e em seguida foi aumentada gradualmente para avaliar sua influência na amostra. A temperatura foi monitorada e controlada por uma caixa de controle, composta por controladores PID, relés de estado sólido e termopar do tipo K.

Além disso, foram realizados testes de velocidade de transporte do material com o fuso, o qual foi utilizado como alimentador. Foram testadas três velocidades diferentes II, III e IV para determinação do tempo de despejo do material no reator tubular.

4.3 RENDIMENTO

O rendimento do experimento foi contabilizado através da relação de material inserido no reator e quantidade de óleo obtido ao longo do experimento. Portanto, o rendimento de óleo obtido foi calculado através de uma simples equação (3):

$$Rendimento = \frac{M_{\text{óleo}} * 100}{M_{PP}} \quad (3)$$

Onde $M_{\text{óleo}}$ é a massa obtida do óleo, e M_{PP} é a massa de polipropileno alimentada no reator, fornecendo o rendimento em porcentagem. Tanto a amostra de polipropileno quanto o óleo obtido após a reação foram pesadas em uma balança de precisão. Ao final de cada experimento obtivemos quatro produtos:

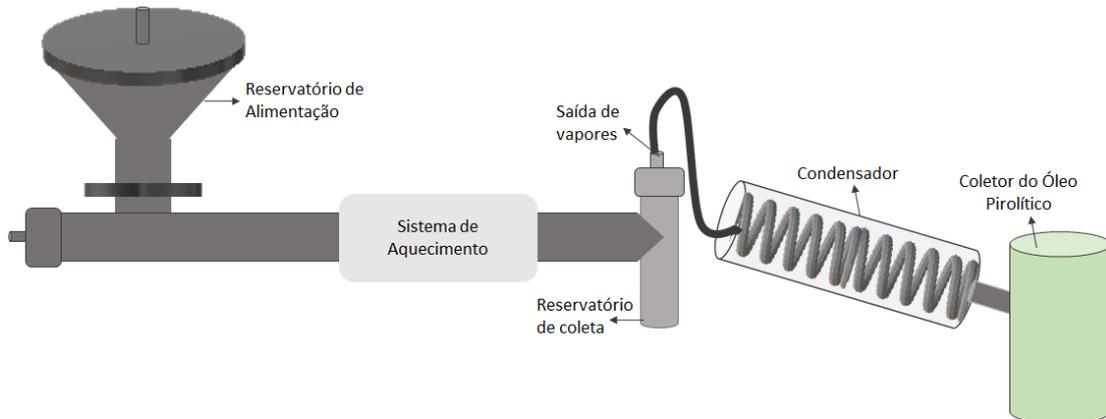
1. Óleo: rendimento líquido, sendo o produto de interesse;
2. Polipropileno (PP): a quantidade de material (PP) que ficava retido no fuso ou não pirolisava;
3. Coque: material carbonizado em função das altas temperaturas;
4. Gás: parte dos gases gerados não foram condensados e não contribuíram para o rendimento líquido.

5 RESULTADOS

5.1 ANÁLISES PRELIMINARES

Os primeiros testes foram realizados em um reator de fuso, representado na Figura 8.

Figura 8 – Representação do aparato experimental com reator de fuso utilizado nos testes



Fonte: Autoria Própria (2018)

Inicialmente foram analisados a velocidade de arraste do material dentro do leito, e o quanto de material poderia ficar retido nessa trajetória. Foram testadas três velocidades diferentes (II, III e IV), os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7 - Relação das velocidades testadas do polímero dentro do reator

| Velocidades/ Teste | Vel. II | Vel. III | Vel. IV |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Teste 1 | 0,011 g/s | 0,0216 g/s | 0,0307 g/s |
| Teste 2 | 0,0105 g/s | 0,0240 g/s | 0,0318 g/s |
| Teste 3 | 0,0116 g/s | 0,0211 g/s | 0,0366 g/s |
| Média | 0,01103 g/s | 0,02223 g/s | 0,03303 g/s |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Durante a trajetória percorrida pelo material ao longo do fuso foi observado pequenas porções de amostra retidas no sistema, os quais estão apresentadas na Tabela 8:

Tabela 8 - Relação perda de material em massa durante o arraste

| Velocidades/ Teste | Vel. II | Vel. III | Vel. IV |
|----------------------|-----------|-----------|----------|
| Teste 1 | 0,7173 g | 0,3552 g | 0,0588 g |
| Teste 2 | 0,093 g | 0,2455 g | 0,0789 g |
| Teste 3 | 0,1073 g | 0,1707 g | 0,0987 g |
| Média | 0,5849 g | 0,2571 g | 0,0788 g |
| Massa Inicial | 10,3648 g | 10,7810 g | 10,164 g |
| Porcentagem | 5,64% | 2,38% | 0,77% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

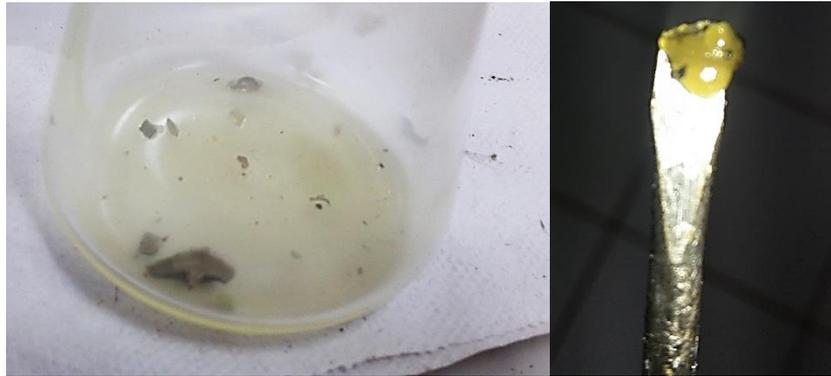
Após testes da velocidade e da perda de massa, iniciou os testes da pirólise para análise da temperatura. No primeiro teste, o reator foi submetido a velocidade II, temperatura de 500°C no termopar (considerando que essa temperatura era da superfície do reator) e inserida uma amostra de 10,3737g. O primeiro sólido, ou seja, o primeiro sinal de material que atravessou o reator foi aos 13 minutos. O sistema funcionou por 17 minutos e 28 segundos. Neste ensaio foi encontrado apenas polipropileno fundido, como ilustra a Figura 9 e um material com aspecto de cera amarelada (Figura 10). Além disso, foi observado que o polipropileno ficou aglomerado ao longo do reator e principalmente na saída para o coletor.

Figura 9 - Polipropileno fundido durante processo. A) Polímero fundido na saída de produtos. B) Polímero fundido que depôs no coletor de sólidos. C) Polímero fundido fora do sistema.



Fonte: Autoria Própria (2018)

Figura 10 - Cera encontrada no coletor de sólidos



Fonte: Aatoria Própria (2018)

Durante os experimentos testes foram encontradas dificuldades com a utilização do reator de fusão, uma vez que o polímero fundia antes de começar a reagir, agregando o material sobre do fusão, travando o sistema, e impedindo a realização do processo. Na Figura 11 é apresentado a imagem do fusão após um teste no qual se nota o material que ficou aderido à sua superfície.

Figura 11 - Reator de fusão com polímeros fundido aderido à superfície



Fonte: Aatoria Própria (2018)

Dado os resultados do teste preliminar foi encontrada a necessidade de uma adaptação no reator, pois o polipropileno estava fundindo e saindo do reator antes de reagir. Dessa forma um reator tubular foi acoplado ao fusão como a melhor alternativa encontrada. O reator tubular possuía uma entrada para o gás de arraste na parte inferior do sistema, como indicado na Figura 12. Como estratégia de operação do reator o material foi despejado gradativamente no tubo, respeitando o tempo de reação e impedindo o “congestionamento” de material ao longo do fusão.

Figura 12 - Reator de leito fluidizado com entrada para gás de arraste destacada



Fonte: Autoria Própria (2018)

Para garantir que os canais de entrada de gás não fossem obstruídos foi colocado um pedaço de fibra cerâmica no fundo do reator para proteção. O sistema finalizado e utilizado para os experimentos está representado na Figura 13:

Figura 13 - Sistema do experimento e seus componentes



Fonte: Autoria Própria (2018)

5.2 POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO

5.2.1 Análise 1

Na primeira análise foi utilizado 20,0270 gramas de polipropileno pós-consumo triturado, em uma temperatura de 500°C e vazão de 120 ml/s de gás de arraste. O experimento durou 2 horas e 43 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 17 minutos.

No balão volumétrico que foi utilizado como coletor do condensador foi obtido 16,1253 gramas de óleo. Ao longo do condensador era possível observar uma quantidade de óleo que ficou retida, para retirá-la foi utilizado álcool metílico. Foi despejado 10mL deste com auxílio de uma micropipeta, o volume foi pesado e subtraído o volume do metanol previamente pesado.

Ao longo do fuso 0,4224 gramas de polipropileno ficou retido e não chegou até o reator. A utilização da fibra no fundo do reator foi essencial para detectar a massa de carvão produzida, no caso foi de 0,1936 gramas. Ao somar as massas encontradas (óleo, resíduo de PP retido e carvão) e subtraí-la da massa inserida no experimento foi obtida a massa de gases gerado, de 1,9892 gramas. Na Tabela 9 encontra-se os dados obtidos e sua relação percentual.

Tabela 9 - Produtos e porcentagens obtidas da análise 1

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 17,8442 g | 85,246% |
| PP | 0,4224 g | 3,8547% |
| Coque | 0,1936 g | 0,9667% |
| Gás | 1,9892 g | 9,9326% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Não foram detectados entupimento, polímero fundido e problemas com o reator nessas condições de uso.

5.2.2 Análise 2

Na segunda análise foi utilizado 20,0033 gramas de polipropileno pós-consumo triturado, em uma temperatura de 500°C e vazão de 180 ml/s de gás de arraste. O experimento durou 2 horas e 12 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 20 minutos.

Nesta análise a fibra não foi utilizada para avaliação do comportamento do experimento. Pode se constatar que a ausência desta interferiu mais do que o esperado, o óleo produzido se aglomerou ao fundo e permeou no difusor de entrada do gás de arraste, além disso, e a porcentagem de óleo coletada pelo condensador foi menor. No balão volumétrico que foi utilizado como coletor do condensador foi obtido 12,4554 gramas de óleo. Ao longo do fuso foi encontrado 0,6141 gramas de material não pirolisado e que não chegou ao reator. A quantidade de carvão foi menor que o primeiro experimento, conforme Tabela 10. Através da subtração da quantidade de material encontrado faltou 6,9338 gramas que foi atribuído aos gases não condensáveis. No fundo do reator foi encontrado uma grande quantidade de óleo o qual não foi medido. Na Figura 14 é possível observar a situação do reator após o experimento.

Figura 14 - Reator com óleo após experimento da análise 2



Fonte: Autoria Própria (2018)

Apesar de ter possuído um menor rendimento mássico, o volume de óleo obtido foi satisfatório. Como mostra na Figura 15, a quantidade de óleo gerada foi de quase 20 mL.

Figura 15: Óleo obtido do experimento de análise 2 – Desconfigurou imagem



Fonte: Autoria Própria (2018)

Na Tabela 10 está a relação de rendimento dos produtos obtidos na análise 2.

Tabela 10 - Produtos e porcentagens obtidas na análise 2

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 12,4554 g | 64,24% |
| PP | 0,6141 g | 3,167% |
| Coque | S.C. | S.C. |
| Gás | 6,9338 g | 32,59% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

A única interferência no experimento foi a obstrução da passagem do gás de arraste no reator causada pelo óleo que se depositou no fundo do mesmo. Porém, não causou grandes interferências pois o canal de entrada de gás de arraste localizado no fuso de alimentador do reator foi suficiente.

5.2.3 Análise 3

Na terceira análise foi utilizado 20,0048 gramas de polipropileno pós-consumo triturado, em uma temperatura de 600°C e vazão de 120 ml/s de gás de arraste (nesta análise foi utilizado o CO₂). O experimento durou 1 hora e 24 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 4,5 minutos.

Nesta análise, quando o material começou a cair no reator foi detectado uma queda brusca na temperatura para 552°C, provavelmente causada pela reação termoquímica. Outro problema encontrado ao desligar e desmontar o equipamento foi a quantidade de polímero que fundiu no encontro dos dois reatores e impediu a reação, interferindo significativamente no desempenho do sistema e na produção de óleo.

O sistema possui duas entradas de gás de arraste, uma pelo alimentador e outra pelo reator. Neste experimento as duas entradas estavam abertas, entrando gás simultaneamente, porém, a temperatura do gás que entra pelo reator acompanha o aumento de temperatura do equipamento. Uma hipótese é que o gás que entrava por baixo do reator e possui um fluxo ascendente chocava-se com o material no encontro do alimentador (final do fuso) com o reator tubular em temperaturas bem elevadas e fundia o material impedindo a passagem dos gases de entrada e de saída e a passagem do óleo produzido. Por consequência, o rendimento dessa análise em específico foi insuficiente. Na Figura 16 podemos observar a obstrução do reator pelo polipropileno fundido.

Figura 16 - Obstrução da saída do material para entrada no reator na análise 3



Fonte: Autoria Própria (2018)

A quantidade de polímero que não chegou até o reator, ou que fundiu na entrada sem reagir foi de 9,6023 gramas, ou seja, aproximadamente metade do material inserido reagiu apenas. A quantidade de carvão encontrada foi de 0,1656 gramas, e a quantidade de óleo foi de 1,9494 gramas. Na Tabela 11 encontramos a relação de rendimento em porcentagem dos produtos obtidos.

Tabela 11 - Produtos e porcentagens obtidas na análise 3

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 1,9494 g | 18,74% |
| PP | 9,6023 g | 48% |
| Coque | 0,1656 g | 1,592% |
| Gás | 8,2875 g | 31,668% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Os imprevistos que surgiram ao longo deste experimento produziram interferências significativas no rendimento dos produtos, porém, indicou variáveis que interferem na produção que não haviam sido consideradas anteriormente. Dessa maneira, uma nova tática foi aderida, ao ligar o experimento, os primeiros 20 minutos apenas a passagem de gás do alimentador ficará aberta, ao garantir a passagem de todo o material para o reator, foi aberta a passagem de gás do reator.

5.2.4 Análise 4

Na quarta análise foi utilizado 19,9997 gramas de polipropileno pós-consumo triturado, em uma temperatura de 600°C e vazão de 180 ml/s de gás de arraste. O experimento durou 1 hora e 29 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 5,5 minutos.

Neste experimento, mesmo com a fibra e controle da entrada de gás pelo reator, muito óleo ficou retido na fibra e no fundo do reator. Houve também presença de um material mais escuro e mais viscoso. Este foi o experimento que apresentou maior produção de carvão dentro das análises com PP pós-consumo. Na Figura 17 está apresentado a fibra de vidro antes e depois do experimento, respectivamente.

Figura 17 - Comparação da fibra de vidro utilizada no reator na análise 4



Fonte: Autoria própria (2018)

Em relação ao rendimento, foi produzido 11,4907 gramas de óleo, 2,1349 gramas de carvão, 2,6349 gramas de PP sólido que não reagiu, e 3,7392 gramas de gases. Na Tabela 12 está apresentado os valores do rendimento de cada produto em porcentagem.

Tabela 12 - Produtos e porcentagens obtidas na análise 4

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 11,4907 g | 66,17% |
| PP | 2,6349 g | 15,1738% |
| Coque | 2,1349 g | 12,2944% |
| Gás | 3,7392 g | 6,3618% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

O procedimento desta análise, ainda que obtido resultados eficazes, apresentou a parte sólida de PP fundida na saída do alimentador, obstruindo o local, e possivelmente interferindo na passagem dos gases e do óleo, justificando a grande concentração de óleo encontrada na fibra cerâmica no fundo do reator. Na Figura 18 podemos observação o polímero obstruindo a passagem.

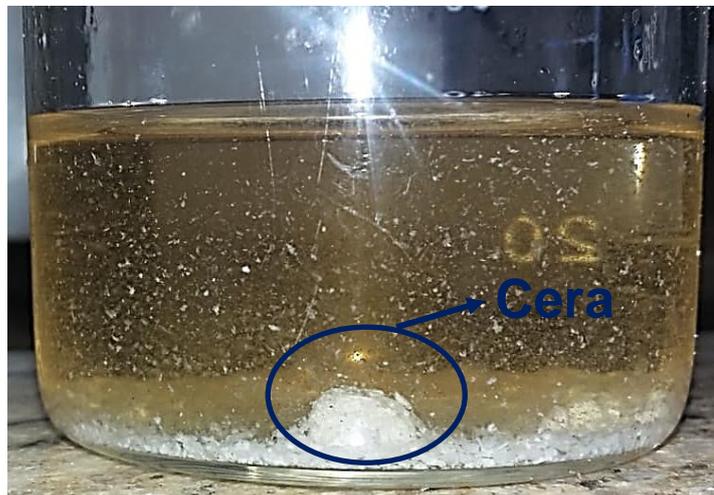
Figura 18 – PP fundido obstruindo passagem de gases na análise 4



Fonte: Autoria Própria (2018)

Nesta análise também foi encontrada uma quantidade significativa de cera, encontrada junto ao óleo e visivelmente destacável, como pode-se observar na Figura 19.

Figura 19 – Cera encontrada junto ao óleo produzido na análise 4



Fonte: Autoria Própria (2018)

5.3 POLIPROPILENO RECICLADO

5.3.1 Análise 5

Na quinta análise foi utilizado 20,0199 gramas de polipropileno reciclado triturado, em uma temperatura de 500°C e vazão de 120 ml/s de gás de arraste. O experimento durou 2 horas e 23 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 15 minutos.

Ao fim do procedimento foi identificado grande concentração de óleo ao longo de todo o reator, inclusive no fuso de alimentação. Ao limpar o equipamento de alimentação com o auxílio de uma toalha de papel para melhor absorção, foi 0,6056 gramas de óleo que ficaram aderido nas paredes e no fuso. A fibra posicionada ao fundo do reator estava saturada de óleo, Figura 20.

Figura 20 – Fibra de vidro saturada de óleo da análise 5



Fonte: Autoria Própria (2018)

O processo com o polipropileno foi muito eficiente, pois sobrou pouco material sem reagir ao longo do equipamento, possivelmente por sua granulometria, restando apenas 0,3682 gramas de PP no alimentador e reator que não foi processado.

A quantidade de óleo produzido nesta análise foi de 12,6621 gramas. Não foi identificado a presença de coque no reator e nos produtos finais. Em relação aos gases foi produzido 6,9896 gramas que foram dispersados. Na Tabela 13 está relacionado os rendimentos de cada material na análise 5.

Tabela 13 - Produtos e porcentagens obtidas na análise 5

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 12,6621 g | 63,25% |
| PP | 0,3682 g | 1,84% |
| Coque | S.C. | S.C. |
| Gás | 6,9896 g | 34,91% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Durante o procedimento da análise 5 não foram encontrados problemas, que pudessem interferir no resultado. Ao fim do experimento, foi identificado que o tubo de passagem de gás de arraste do reator estava obstruído por óleo que se acumulou. Esse óleo não foi contabilizado.

5.3.2 Análise 6

Na sexta análise foi utilizado 20,0051 gramas de polipropileno reciclado triturado, em uma temperatura de 500°C e vazão de 180 ml/s de gás de arraste. O experimento durou 2 horas e 28 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 16 minutos.

Nesta análise também foi identificada a saturação da fibra por conta da presença de óleo que foi absorvida, Figura 21, porém ao longo do reator e do alimentador já não foi encontrada.

Figura 21 – Fibra de vidro saturada de óleo da análise 6



Fonte: Autoria Própria (2018)

Também foi possível observar a presença de grãos de PP que ficaram aderidas à parede do reator, Figura 22, indicando que chegaram ao estado de fusão, entretanto não foi pirolisado. Talvez, alguns minutos a mais de pirólise pudesse processar esse material. Ao todo, a quantidade de material sólido que não foi processado foi de 0,6771 gramas de PP.

Figura 22 - Polímero aderido à parede do reator na análise 6



Fonte: Autoria Própria (2018)

No experimento da sexta análise foi produzido 11,1809 gramas de óleo. Na fibra cerâmica pode-se observar os cantos mais escurecidos, aparentando a presença de coque, contudo, não se pode identificar a quantidade em peso, e a natureza do material, podendo ser da própria fibra, do polímero, ou do óleo que foi absorvido. A quantidade de gás produzido foi de 8,1471 gramas, podendo supor que a vazão mais

alta do gás de arraste fez com que os gases fossem eliminados rapidamente, com pouco tempo para condensar ao longo do condensador, interferindo no rendimento líquido da amostra. Na Tabela 14 está relacionado o rendimento dos produtos encontrados.

Tabela 14 - Produtos e porcentagens obtidas na análise 6

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 11,1809 g | 57,85% |
| PP | 0,6771 g | 3,50% |
| Coque | S.C. | S.C. |
| Gás | 8,1471 g | 42,15% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Não foram encontrados problemas com o reator ao longo do experimento, porém ao finalizar foi observado a obstrução do tubo de passagem de gás de arraste do reator pela presença de óleo.

5.3.3 Análise 7

Na sétima análise foi utilizado 20,0170 gramas de polipropileno reciclado triturado, em uma temperatura de 600°C e vazão de 120 ml/s de gás de arraste (nesta análise foi utilizado o N₂). O experimento durou 1 hora e 26 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 3 minutos.

A fibra posicionada ao fundo do reator absorveu uma quantidade considerável de óleo, Figura 23. Entretanto, também apresentou a uma quantidade mais significativa visualmente de coque, e uma camada de um material com características de cera e com coloração prateada, Figura 24.

Figura 23 – Presença de óleo no lado inferior da fibra de vidro da análise 7



Fonte: Autoria Própria (2018)

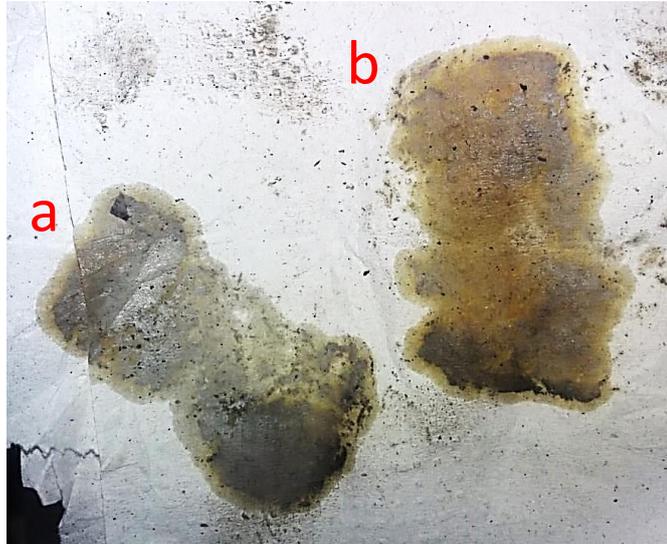
Figura 24 - Presença de material carbonizado no lado superior da fibra de vidro da análise 7



Fonte: Autoria Própria (2018)

A fibra foi depositada para análise em uma toalha de papel, ao retirar a fibra da toalha podemos observar perfeitamente a presença dos dois compostos e suas características, Figura 25.

Figura 25 - a) Lado superior da fibra de vidro com material seboso e prateado. b) lado inferior da fibra de vidro, com material oleoso.



Fonte: Autoria Própria (2018)

O material prateado também foi encontrado ao longo de todo o reator, com o auxílio de uma espátula foi possível retirá-lo. Foi registrado 0,6372 gramas desse material. O material carbonizado estava presente na superfície da fibra de vidro, dessa maneira foi possível encontrar 0,2633 gramas de coque.

Na temperatura imposta para este experimento apresentou rapidez na reação e eficiência ao consumo do material, visto que apenas 0,2694 gramas de PP não reagiu. Porém, também apresentou grande geração de gás, 7,5589 gramas. O rendimento líquido foi de 11,0211 gramas de óleo produzido. Na Tabela 15 encontramos o rendimento dos produtos finais.

Tabela 15 - Produtos e porcentagens obtidas na análise 7

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 11,0211 g | 55,80% |
| PP | 0,2694 g | 1,36% |
| Coque | 0,2633 g | 1,33% |
| Gás | 7,5589 g | 38,27% |
| Sebo Prateado | 0,6372 g | 3,23% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Não foram detectados problemas com o reator e o experimento ao longo do processo.

5.3.4 Análise 8

Na oitava análise foi utilizado 20,0067 gramas de polipropileno reciclado triturado, em uma temperatura de 600°C e vazão de 180 ml/s de gás de arraste (nesta análise foi utilizado o N₂). O experimento durou 1 hora e 40 minutos. O aparecimento do óleo no condensador começou aos 5 minutos.

Nesta análise algumas dificuldades foram encontradas, ocorreu um vazamento de gás no reator no local de entrada do gás de arraste. Este escape comprometeu o rendimento líquido do experimento, já que os gases não estavam sendo direcionado para a coluna de resfriamento e sim sendo dispersado no ambiente. A análise 8 também foi a que apresentou maior quantidade de coque 1,2394 gramas com amostras de PP reciclado.

A alimentação do reator foi satisfatória, apenas 0,6848 gramas de material não foram processados. A produção de óleo, mesmo comprometida, foi de 7,6398 gramas. Portanto, a quantidade de gás gerado foi de 10,4427 gramas, como esperado um valor elevado. Na Tabela 16 está disposto os rendimentos dos produtos gerados na análise.

Tabela 16: Produtos e rendimentos obtidos na análise 8

| Produto | Rendimento em Peso | Rendimento em Porcentagem |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| Óleo | 7,6398 g | 39,54% |
| PP | 0,6848 g | 3,42% |
| Coque | 1,2394 g | 6,41% |
| Gás | 10, 4427 g | 54,05% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

A fibra cerâmica deste procedimento, ainda que com presença de óleo, era predominante a presença de coque, encontramos também a presença de PP em seu estado fundido, como podemos observar na Figura 26.

Figura 26 – Fibra de vidro com material carbonizado e PP fundido da análise 8



Fonte: Autoria Própria (2018)

5.4 COMPARAÇÃO DO RENDIMENTO

O foco dos experimentos foi observar o comportamento do reator, o rendimento líquido, a eficiência entre o material pós-consumo e o material reciclado, e a influência da temperatura e do gás de arraste nos produtos finais. Na Tabela 17 está disposta todos os resultados obtidos para análise mais clara e comparativa dos resultados.

Tabela 17 - Resultados obtidos em todas as análises (colocar os parâmetros na tabela)

| Análise | Temperatura (°C) | Vazão do Gás (mL/s) | Óleo (%) | PP (%) | Coque (%) | Gás (%) |
|---------|------------------|---------------------|----------|--------|-----------|---------|
| 1 | 500 | 120 | 85,25 | 3,85 | 0,97 | 9,94 |
| 2 | 500 | 180 | 64,24 | 3,167 | S.C. | 32,59 |
| 3 | 600 | 120 | 18,74 | 48 | 1,59 | 31,57 |
| 4 | 600 | 180 | 66,17 | 15,17 | 12,29 | 6,36 |
| 5 | 500 | 120 | 63,27 | 1,84 | S.C. | 34,91 |
| 6 | 500 | 180 | 57,85 | 3,5 | S.C. | 42,15 |
| 7 | 600 | 120 | 55,80 | 1,36 | 1,33 | 38,27 |
| 8 | 600 | 180 | 39,54 | 3,42 | 6,41 | 54,04 |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Entre as análises realizadas com o PP pós-reciclagem a que apresentou melhores rendimento líquido (85,25%) foi o primeiro experimento, a 500°C com 120 ml/s de gás de arraste, esta análise apresentou também a menor formação de sólidos (0,97%). Ao considerar a quantidade de material pirolisada, a primeira análise também apresentou melhor resultado de geração de gás, ou seja, foi dispersado apenas 9,94% de gás, indicando uma boa conversão do gás para o líquido. Foi encontrado um valor ainda menor na análise 4, porém neste experimento 15,17% do material não foi pirolisado, além de ter sido o experimento com maior geração de coque (12,29%). Contudo, ainda referente aos procedimentos com PP pós-reciclagem, a análise que gerou menor quantidade de polímero sem reagir, no estado inicial, foi a análise 2, com 3,167%, seguido da primeira análise com 3,85%.

Nos procedimentos realizados com o PP reciclado, a quinta análise, também a 500°C e 120ml/s de gás de arraste, foi a que apresentou melhor rendimento líquido (63,27%), e também a que apresentou a menor geração de gás (34,91%). Em relação ao material encontrado no seu estado inicial, que não pirolisou, a análise 7 apresentou maior eficiência de alimentação (1,36%). Com este material foi observado uma baixa produção de coque em todos os experimentos, sendo as análises 5 e 6 sem

caracterização de carvão. Ressalta-se a presença de um material prateado nas análises com PP reciclado. Nas análises 5 e 6 foram quantidades irrelevantes, porém aparentes, já na análise 7 foi produzida uma quantidade significativa, de 3,23%. A suposta presença de vestígios de resíduos de materiais metálicos poderiam ser responsáveis à essa coloração, ser referente à estabilizantes colocados no polímero quando submetido ao processo de reciclagem mecânica ou ainda de alguma reação entre o PP e a própria fibra de vidro.

Com relação à influência da temperatura na eficiência do processo, pudemos observar que todos os experimentos à 600°C apresentaram problemas referentes a fundição do polímero interferindo na sua pirolise. O reator tubular aquecido transfere seu calor com condução térmica para o alimentador, dessa forma o alimentador também estará em altas temperaturas, porém um pouco menores às apresentadas no reator, portanto o material não deveria reagir no alimentador, ao aumentar a temperatura do sistema, conseqüentemente a temperatura do alimentador também aumentava e transferia o calor para o polímero inserido, dessa forma, naquele local o polímero estava submetido a uma condição de temperatura que resultou em fundir o material, mas não alta o suficiente para o material pirolisar.

Ao compararmos os resultados obtidos com cada material podemos observar que o material pós-consumo proporcionou um rendimento maior em relação ao material reciclado. O polímero quando submetido à processos de reciclagem mecânica sofre alteração em sua estrutura, causando alterações mecânicas, como por exemplo em relação a resistência e maleabilidade, para resolver essas alterações aditivos químicos são adicionados em sua composição para garantir sua funcionalidade. Dessa maneira, tanto os aditivos quanto as próprias alterações em sua qualidade podem influenciar na produção do óleo pirolítico, tanto em seu rendimento, como em sua composição (Malpass & Band, 2012). Podemos destacar também, que nesse material muitas vezes pode haver vestígios de outros materiais, como papel, cola, outro tipo de polímero ou até mesmo resíduo orgânico, já que o PP é muito utilizado em embalagens de alimentos.

O óleo gerado com ambas as amostras e em todas as análises mantiveram características visuais. Entretanto, com o passar do tempo o óleo apresentava um escurecimento no seu aspecto, sendo atribuído a oxidação de seus componentes. Na

Figura 27 podemos observar o óleo obtido logo após a pirólise, e o óleo após 3 dias, respectivamente.

Figura 27: Comparação do óleo logo após a pirólise e 3 dias após o experimento, respectivamente



Fonte: Autoria Própria (2018)

Segundo Ciliz, Ekinci e Snape, (2003), o rendimento líquido do PP pós-consumo é superior ao PP reciclado, 76% e 71% respectivamente, em um reator de leito fluidizado, à 600°C. Com relação a produção de gases, foi encontrado 11% e 15% para cada. Podendo observar, então, que ambos os experimentos obtiveram alta eficiência no rendimento líquido, ainda que distintos, a produção de gás para o pós-consumo foi compatível à análise 1 e 4 deste experimento, porém para as análises 2, 3, 5, 6, 7 e 8 foram discrepantes, podendo ser vista como um indicativo de possíveis problemas, como vazamentos de gás ou ineficiência do condensador, podendo ser agregado um condensador secundário a este caso para garantir a conversão, e possivelmente melhorar os rendimentos líquidos.

Com relação ao uso da fibra cerâmica discutido anteriormente, na segunda amostra o experimento foi realizado sem sua presença, foi possível perceber uma alteração no rendimento e resultado, como a densidade do líquido e o tempo de reação. Dessa maneira, pode se inferir que pode haver uma interação entre os dois materiais. Este fato foi observado por Rahman, Hassan e Heidarian (2018), os quais afirmam que a blindagem de polipropileno com fibra de vidro pode causar impacto na estrutura dessa polioleofina, como em diminuir sua resistência térmica e perda de características mecânicas.

Assim, os resultados com a menor temperatura, à 500°C, foram os mais eficientes. Apesar disso, uma investigação referente ao rendimento e a composição

química do óleo com e sem fibra cerâmica é recomendada e necessária para maiores informações e precisão das hipóteses formuladas.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na geração de óleo a partir da pirolise de polipropileno foram satisfatórios, indicaram se tratar de um material potencial e eficiente, mas que ainda precisam de ajustes em relação ao aparato experimental, para melhor captação dos gases gerados, aumentando ainda mais o rendimento líquido desse material.

O experimento mostrou os benefícios da utilização da pirolise para produção de óleo como uma alternativa viável ambientalmente como reciclagem do polipropileno, tanto para o pós-consumo quanto para o reciclado, tendo em vista que ambos possuem alto rendimento, ainda que o pós-consumo tenha apresentado melhores resultados, porém com ajustes técnicos no equipamento, como adição de outro condensador, podem elevar esses resultados referentes ao PP reciclado.

Durante as análises foi possível observar a influência e atuação de cada variável, como temperatura e vazão, além de outros fatores não previstos, como a granulometria do material e a presença da fibra cerâmica, ao qual foi realizada uma suposição de interação entre a fibra e o polímero.

Análises para composição química presente nos produtos devem ser realizadas para conhecimento aprofundado desse produto, e estudos de qualidade e aplicação desses materiais.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D.; MARQUES, M. de F.. **Pirólise térmica e catalítica de resíduos de plástico**. Polímeros , São Carlos, v. 26, n. 1, p. 44-51, março de 2016. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000100007&lng=en&nrm=iso>.
- BASU, Prabir. **Biomass Gasification and Pyrolysis** . Burlington, MA, USA: Elsevier, 2010. 364 p.
- BRASKEM, **Relatório da Administração e as Correspondentes Demonstrações Financeiras** – Administração Braskem S/A, 31 de dezembro de 2017.
- BOWDITCH, T.G. **Penetration of Polyvinyl Chloride and Polypropylene Packaging Films by *Ephestia cautella* (Lepidoptera: Pyralidae) and *Plodia interpunctella* (Lepidoptera: Pyralidae) Larvae, and *Tribolium confusum* (Coleoptera: Tenebrionidae)**. *Jornal of Economic Entomology*, vol. 90, 1 de agosto de 1997.
- CEBOLLA, V. L. et al. **Application of Thin-layer Chromatography with Fluorescence Scanning Densitometry for Analysing Saturates in Heavy Liquids Derived from Co-pyrolysis of Biomass and Plastics** . *Chromatographia*, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 87-94, jan. 2002.
- CEMPRE, Compromisso Empresarial para Reciclagem. Ficha Técnica. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/4/plasticos>> . Acesso em: 05 de maio de 2018.
- CILIZ, N. K.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. **Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mistures with polyethylene and polystyrene**. *Waste Management*, Elsevier, n. 24, p 173-181. Istanbul, Turkey. Accepted 24 june 2003.
- DOGAN, F. **Polypropylene**. Published by In Tech. Maio, 2012.
- EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco nacional energético**. Ministério de minas e energia. Rio de Janeiro. Ano base: 2016. Publicação: 2017.
- EUROSTAT. **Energy, transport and environment indicators**. Statistical book. Luxemburg: Publications office of the European Union, 2016.

FERNANDES, B. L., DOMINGUES, A. J. **Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, p. 85-87, 2007

FORLIN, F. S.; FARIA, J. A. F. **Considerações Sobre Reciclagem de Embalagens Plásticas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Campinas, SP, v. 12, n. 1, p. 1-10, jan. 2002.

GOODSHIP, Vannessa. **Introduction to Plastic Recycling.** 2ª ed, UK: Smithers Rapra, 2007; 184 p.

GOMEZ, Edgardo Olivares et al, **Pirólise Rápida de Materiais Lignocelulósico para Obtenção de Bioóleo.** In: CORTEZ, Luiz Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GOMEZ, Edgardo Olivares. Biomassa para Energia. Campinas, SP: UNICAMP, 2008. Cap 11, p. 353-418.1

JORK, Hellmut et al. **Thin-Layer Chromatographi** : Reagents and Detection Methods. Weinheira:) VCH Verlagsgesellschaft, 1990. 497 p. v. 1.

JORTAY, Marcel et. al. **Energy, Transport and Environment Indicators**, Statistical Book, Europe Union, Luxembourg, 2016.

KAHLOW, Samuel. **Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos** . 2007. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais)- UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

KIPPER, Liane Mahlmann; MÄHLMANN, Cláudia Mendes. RODRÍGUEZ, Adriane Lawisch. **Ações estratégicas sistêmicas visando à integração da cadeia produtiva e de reciclagem de plásticos.** Revista Produção Online, v.9, n.4, p. 848-865, dez. de 2009. Disponível em <<http://www.producaoonline.org.br/index.php/rpo/article/view/348>>.

LAGARINHOS, Carlos Alberto F.; TENORIO, Jorge Alberto S. **Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil.** Polímeros, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 106-118, junho de 2008.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth E. C. **Caracterização de Polímeros:** Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 365 p.

MALPASS, D. B.; BAND E. I. **Introduction to industrial polypropylene: properties, catalyst process**. Scrivener publishing. Co-publishing by John Wiley & Sons. 2012.

MESA-PÉREZ, Juan M. et al. **Roadmap tecnológico da termoconversão de biomassa para a tecnologia BTL (Biomass to Liquid)**. Diretrizes de políticas públicas para a indústria canavieira do estado de são paulo , Campinas, SP, 08 set. 2009. Programa de Pesquisa em Políticas Públicas (PPPP), p. 1.

MESA-PÉREZ, Juan Miguel ; FELFLI, Felix Fonseca . Technical and marketing criteria for the development of fast pyrolysis technologies. In: MESA-PÉREZ, Juan Miguel ; FELFLI, Felix Fonseca (Org.). **Perspectivas de uso da palhada residual da produção de sementes de capim para produção de energia** . [S.I.]: EMBRAPA, 2015. p. 1-29.

MOLDOVEANU, S. C. **Pyrolysis of organic molecules with applications to health and environment**. Techniques and instrumentation in analytical chemistry, vol. 28. Elsevier. 2010

OLIVEIRA, M. L. et. al. **Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore**. Polímeros: Ciência e Tecnologia [en linea] 2009, 19 (Sin mes) : [Fecha de consulta: 22 de mayo de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47020179009>>

PETRY, André. **Mercado Brasileiro de Polipropileno com Ênfase no setor Automobilístico** . 2011. 35 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)- UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RAHMAN, N. A.; HASSAN, A.; HEIDARIAN, J. **Effect of compatibiliser on the properties of polypropylene/glass fibre/ nanoclay composites**. Polimeros, vol v. 28. Malaysia, 2018.

RAHMAN, Normasmira Abd; HASSAN, Aziz; HEIDARIAN, Javad. **Effect of compatibiliser on the properties of polypropylene/glass fibre/nanoclay composites**. Polímeros, São Carlos , v. 28, n. 2, p. 103-111, Junho de 2018.

ROCHA, André Luiz Losano et al. **Desenvolvimento de um reator de pirólise em escala de bancada para estudos com resíduos sólidos urbanos** . 2016. 45 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, 2017.

SANTOS, Marcelo Henrique dos et al. **Um espalhador de baixo custo de fase estacionária em placas para cromatografia em camada delgada.** Química Nova , Alfenas, MG, 28 ago. 2007. ., p. 1747.

SCHEIRS, John; KAMINSKY, Walter (Org.) **Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic: Converting Waste Plastic into Diesel and Other Fuel.** Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2006. 792 p.

SHAW, Dipak Kumar; SAHNI Pranav. Plastic to Oil. **Jounal of Mechanical and Civil Engineering.** International Conference on Advances in Engineering & Technology, 2014, p. 46.

TOMAZINI, R. O. **Degradação termocatalítica de misturas de polioleofinas e biomassa.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2016.

ZADGAONKAR, A. **Conversion of waste plastic into liquid hydrocarbons / energy.** A major breakthrough in the arena of non-conventional sources of energy! Information Brochure and Technical Write-up