

CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA – UNIFOR-MG
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
RHAONNI MEGARON QUEROBINO

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS POR PIRÓLISE DE
POLÍMEROS**

FORMIGA – MG

2019

RHAONNI MEGARON QUEROBINO

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS POR PIRÓLISE DE
POLÍMEROS**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química do UNIFOR-MG, como requisito
parcial para obtenção do título de bacharel.

Orientador: Prof. Rosiene Gonzaga de
Jesus Pimenta

FORMIGA – MG

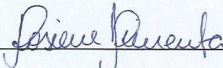
2019

Rhaonni Megaron Querobino

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS POR PIRÓLISE DE
POLÍMEROS

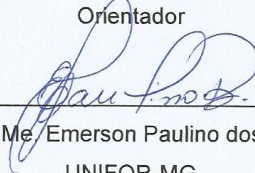
Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química do UNIFOR-MG, como requisito
parcial para obtenção do título de bacharel.

BANCA EXAMINADORA

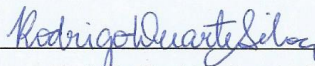


Prof. Rosiene Gonzaga de Jesus Pimenta

Orientador



Prof. Me. Emerson Paulino dos Reis
UNIFOR-MG



Prof. Dr. Rodrigo Duarte Silva
UNIFOR-MG

Formiga, 8 de novembro de 2019.

Dedico esta obra, como todas as demais conquistas da minha vida, a todos aqueles que acreditaram no meu potencial desde o início da minha jornada acadêmica, tornando-me cada vez mais confiante e certo de que apesar das dificuldades rotineiras, quem se dedica e trabalha com afinco, não há outro resultado senão o sucesso, ensinamento este que levarei para a vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me concedido as bênçãos necessárias para concluir mais uma etapa da minha vida e por colocar pessoas cuja importância é imensurável no meu caminho, apoiando-me no cotidiano e se tornando fundamentais a cada dia.

Aos meus familiares, pelos quais tenho um imenso orgulho, agradeço aos meus pais Célio e Ângela e também a minha irmã por estarem ao meu lado desde o meu nascimento, orientando-me para que pudesse ser uma pessoa decente, ética e responsável, ajudando-me quando precisei de um conselho ou uma palavra amiga de encorajamento. Meus avós Maria de Lourdes, Orlando e Maria do Carmo (*in memória*), por acreditarem e rezarem por mim durante toda a minha vida, aplaudindo minhas vitórias e dando-me forças a cada tropeço. Aos meus tios (as), padrinhos e madrinhas, que souberam honrar as promessas firmadas no dia do meu batismo, de se manterem presentes e cuidarem de mim sempre que for necessário.

Aos meus amigos pessoais, Hugo Leonardo, Carla Daniela, Renato Dias, Camilla Michelle e Denise, por sempre se colocarem a disposição para o que eu precisasse, desde o apoio pessoal do dia a dia ao acadêmico. Lembro-me também dos amigos que conquistei ao longo da minha jornada no UNIFOR – MG, Yan Martins, Igor Santos e Nilton com quem pude aprender muito e espero ter contribuído também com todos. Aos meus professores, que tomo a liberdade de também chamá-los de amigos, Marlos Machado, Leonard, José Luiz Giarola, Michael Thebaldi, Antônio Junior, Rodrigo Duarte, Alex Magalhães, Emerson Paulino e em especial a Rosiene Pimenta a qual me sinto honrado de tê-la como orientadora, e por se demonstrar sempre prestativa.

Enfim, agradeço a instituição Centro Universitário de Formiga e todo seu corpo docente, por acolher-me como aluno, e dar condições para que cada etapa do curso seja concluída de forma agradável e eficiente.

*“Nada na vida deve ser temido, somente
compreendido. Agora é hora de compreender
mais e temer menos”*

Marie Curie

RESUMO

Este estudo traz cientificamente comprovações de que é possível realizar a rota inversa da obtenção de plásticos, buscando alcançar compostos líquidos e gasosos combustíveis, que posteriormente possam ser utilizados pela população. Avaliando os estudos que abordam o tema, observou-se que as curvas de destilação dos líquidos situaram-se entre a curva padrão de gasolina e de diesel, o que mostra uma tendência de características semelhantes a estes compostos, com maiores teores de alcanos com estruturas carbônicas entre C₆ e C₁₀ e em alguns ensaios apresentando cadeias carbônicas superiores a C₁₄, caracterizando líquidos combustíveis pesados, também foi verificado o poder calorífico dos líquidos e gases obtidos, onde se demonstraram satisfatórios para o objetivo do experimento. Houveram diferenças significativas nas condições de operação dos estudos, a temperatura variou entre 350 e 430 °C entre eles, com relação a pressão, enquanto o primeiro estudo operou com pressão até 3,8 MPa, o segundo utilizou uma pressão de 60 MPa, os tempos de reação também foram diversos, porém as bateladas foram executadas em uma faixa entre 10 e 60 min, o tamanho das partículas utilizadas foram entre 5 e 15 mm e observou-se também o comportamento do segundo estudo, cujo catalisador foi utilizado diferentemente dos demais. Com tudo, notou-se que mesmo com o catalisador em certos momentos apresentando desativação dos sítios ativos, o desempenho no segundo estudo foi satisfatório, pois atingiu níveis semelhantes ao primeiro estudo, com um tempo de reação bem reduzido, porém não se pode afirmar que apenas o catalisador proporcionou este comportamento, pois o reator operou em níveis de pressão muito superiores. Em todos os experimentos, houveram a formação de líquidos e gases combustíveis, mas quando a pirólise tratou especialmente do poliestireno, o mesmo apresentou baixa formação de gases e conseqüentemente maior formação de líquidos, ao contrário dos demais polímeros, que apresentaram relativamente maiores níveis de gases e líquidos.

Palavras-chaves: Combustível, Pirólise, Plástico.

ABSTRACT

This study provides scientific evidence that it is possible to perform the reverse route of obtaining plastics, seeking to achieve liquid and gaseous combustible compounds, which can later be used by the population. Evaluating the studies addressing the subject, it was observed that the distillation curves of liquids were between the standard curve of gasoline and diesel, which shows a tendency of characteristics similar to these compounds, with higher levels of alkanes with structures. carbon dioxide between C6 and C10 and in some trials with carbon chains higher than C14, characterizing heavy combustible liquids, it was also verified the calorific power of the obtained liquids and gases, which proved satisfactory for the purpose of the experiment. There was significant differences in the operating conditions of the studies, the temperature varied between 350 and 430 °C between them, regarding pressure, while the first study operated with pressure up to 3.8 Mpa, the second used a pressure of 60 Mpa, the times The reaction rates were also diverse, but the batches were performed in a range between 10 and 60 min, the size of the particles used are in the range is between 5 and 15 mm and the behavior of the second study was also observed, whose catalyst was used differently. of others. However, it were noted that even with the catalyst at certain times presenting site deactivation the performance in the second study was satisfactory, since it reached levels similar to the first study, with a very short reaction time, but it cannot be stated that only the catalyst provided this behavior as the reactor operated at much higher pressure levels. In all experiments, there was formation of liquids and combustible gases, but when pyrolysis was especially concerned with PS, it presented low formation of gases and consequently higher formation of liquids, unlike the other polymers, which presented compared to the others was higher levels of gases and liquids.

Keywords: Fuel, Pyrolysis, Plastic.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	Objetivos Específicos.....	10
3	JUSTIFICATIVA.....	11
4	METODOLOGIA.....	12
5	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
5.1	História do plástico.....	12
5.2	O plástico e suas características	14
5.3	Relação lixo - plástico	17
5.4	Tipos de plásticos mais utilizados pela população	19
5.4.1	Poliestireno (PS)	19
5.4.2	Polietileno (PE).....	20
5.4.3	Polipropileno (PP).....	22
5.4.4	Policloreto de vinila (PVC)	23
5.4.5	Politereftalato de etileno (PET).....	24
5.5	Pirólise.....	26
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
6.1	Primeira análise	30
6.2	Segunda análise.....	44
6.3	Terceira análise.....	54
7	CONCLUSÃO.....	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o mundo vive uma crise que vem dizimando faunas e floras de diversas localizações no globo terrestre, onde um dos principais vilões é o plástico. Consome-se plástico em todos os setores industriais e domésticos e o reflexo disto, são pilhas e pilhas de resíduos, entretanto algumas poucas toneladas são recicladas enquanto a maioria é depositada de maneira irresponsável no meio ambiente. É possível constatar a presença destes resíduos nos lixões ou até mesmo na área urbana, porém este é um mal que ultrapassa estes limites, milhares de toneladas de plásticos são despejados nos mares e rios, destruindo assim o habitat natural dos animais marinhos.

Segundo WWF (World Wildlife Found) (2019, p. 9), “Se os negócios continuarem como de costume, espera-se que o sistema plástico dobre a quantidade de poluição plástica no planeta até 2030, sendo os oceanos os mais visivelmente afetados. ”. No Brasil o ritmo não é diferente, segundo a mesma revista o país detém a posição de quarto lugar, no ranking dos países que mais geram lixo plástico no mundo, fatos estes oriundos da má gestão de resíduos.

Com isso, observou-se a necessidade de criar rotas de reaproveitamento ou reciclagem efetiva destes resíduos, onde uma delas se destacou, por além de eliminar com rapidez os lixos gerados, também gera líquidos e gases fontes de combustível, semelhantes ao convencional mais utilizado que é a gasolina. Com a crescente evolução da indústria automobilística, a demanda de combustíveis derivados do petróleo pode se encontrar prejudicada em alguns anos, assim ao reduzir os impactos gerados pelo plástico, também se alcança a solução para um problema futuro.

A pirólise, por ser um método relativamente simples, traz inúmeras vantagens ao processo, como a baixa complexidade de operação, mínima geração de resíduos sólidos, os resíduos gasosos que normalmente são um problema, se tornam produtos e um custo de operação barato se comparado a outros métodos.

Enfim, unindo todo esse conhecimento, o estudo busca mostrar a possibilidade de se obter combustíveis através da degradação de polímeros comumente descartados, através do processo de pirólise, sejam eles resíduos do cotidiano ou resíduos gerados em construções de edificações civis e industriais.

2 OBJETIVO GERAL

Analisar como a pirólise pode contribuir na conversão de plásticos em combustíveis

2.1 Objetivos Específicos

- Verificar rotas existentes para a conversão de plásticos em combustíveis
- Comparar os resultados obtidos de estudos já elaborados.
- Avaliar quais tipos de plásticos proporcionam um rendimento maior no reator, e avaliar se há tipos de plásticos que não são viáveis no processo.
- Analisar as condições físico-químicas do processo
- Examinar quais tipos de combustíveis podem ser obtidos destilando o líquido produzido.

3 JUSTIFICATIVA

Com base na atual situação do Brasil e do mundo, quando se trata de poluição, um dos principais pontos observados é a deposição de resíduos plásticos no meio ambiente, devido à grande quantidade depositada e a complexidade das moléculas de plástico que impedem que esse material seja tratado de forma adequada. Em muitos países o aterro sanitário ainda é o destino principal do plástico, apesar de haver inúmeras unidades de reciclagem, porém, essas unidades nem de longe conseguem acompanhar o crescimento do lixo plástico gerado.

No ritmo de produção e descarte que há hoje, até 2050 poderemos ter mais plásticos do que peixes no mar. A ONU Meio Ambiente considera a poluição plástica o grande desafio do século. De 2000 a 2015, a produção do material dobrou e a indústria nos próximos 10 a 15 anos pretende dobrar a produção. (LIGÓRIO, 2018).

Atrelado a isso, o mundo vive uma crise de combustíveis profunda pois suas principais fontes estão sendo consumidas por se tratar de combustíveis fósseis, com isso todos os esforços estão voltados para as energias renováveis, porém muitas destas energias esbarram em um problema inevitável que é a adaptabilidade dos maquinários que exigem uma demanda maior de investimentos.

Portanto, a escolha deste tema justifica-se justamente por unir estas duas vertentes e mostrar através das rotas de produção se é possível gerar combustíveis utilizáveis, degradando plásticos através da pirólise, ao mesmo tempo reduzindo significativamente a quantidade de plásticos no meio ambiente, haja vista que o material tem uma durabilidade alta e agride de forma substancial o ecossistema.

4 METODOLOGIA

Este trabalho de conclusão de curso é uma pesquisa bibliográfica explicativa, em que o intuito da mesma, é estudar o processo de pirólise de plásticos mais comuns para a produção de combustíveis qualitativamente, avaliando a aplicação do processo de pirólise para a redução de plásticos recicláveis mais comuns, descartados indevidamente, analisando a eficiência do processo e suas condições de operação, como temperatura, taxa de aquecimento do reator, pressão e o tempo de reação. A pesquisa foi elaborada através artigos e teses publicados e dispostos via internet, livros ofertados pela biblioteca universitária e sites, de uma abrangência cronológica de aproximadamente 20 anos.

5 REFERENCIAL TEÓRICO

5.1 História do plástico

Ao final do século XIX e início do século XX, estudos eram realizados na Europa para a criação de um inovador produto, que revolucionaria o setor industrial até os dias atuais. Com a expansão da indústria e do comércio, o insumo que mais tarde foi chamado plástico palavra derivada da origem grega “Plastikós”, pela sua característica de tomar formas diferentes se aquecido e permanecer moldado quando resfriado, começava a ser formulado e desenvolvido experimentalmente em alguns laboratórios ao redor do mundo (PIATTI; RODRIGUES, 2005).

Com base nisso, Alexander Parkes (1813-1890) em 1846, desenvolveu aquilo que seria o primeiro protótipo de plástico no mundo, a denominada parkesina que tinha sua composição formada basicamente do nitrato de celulose. Impressionado com as características físico-químicas da parkesina como a maleabilidade, a facilidade de fixar formas e com o imenso desejo de mostrar ao mundo sua descoberta, decidiu expor sua invenção na Great London Exposition, que para a época era a maior exposição de inventos do mundo. Porém foi o inventor, John Wesley Hyatt (1813-1890), que tomou a dianteira na corrida do plástico, pois ele apresentou

o “celulóide”, que era uma evolução inconsciente do nitrato proposto por Parkes em um concurso na cidade de Albany no estado de New York (EUA). O concurso baseava-se na criação de um material resistente e denso, que pudesse substituir o marfim presente na confecção de bolas de bilhar com a intenção de reduzir não só o custo das bolas, mas também facilitar a aquisição da matéria-prima (LÊDO, 2015).

Com o sucesso do invento apresentado no concurso, é criada então a primeira indústria especializada na fabricação e utilização do “Celulóide”, a Albany Dental Plate Company, empresa que objetivava usar o composto fabricado no setor odontológico, porém em 1872, a empresa passou por uma reforma estrutural em que seu nome foi alterado e ela veio a chamar-se Celluloid Manufacturing Company que a partir daí focou seus esforços na produção do plástico primitivo para venda e não só para o uso próprio. (PIATTI; RODRIGUES, 2005).

Com uma proposta diferente de estudos, Hermann Staudinger em 1920, iniciou sua pesquisa sobre as estruturas dos polímeros naturais e sintéticos. Nesta época acreditava-se que os polímeros eram arranjos de moléculas na forma de anéis ligados entre si, porém com um estudo mais aprofundado, pode-se concluir que a formação dos polímeros se dá pela junção de pequenas moléculas que ao se polimerizar, se juntam formando macromoléculas e adquirem as características conhecidas até hoje (JACQUES, 2011).

A pesquisa de Staudinger, a princípio não foi bem vista por todos os cientistas da época, mas foi tão importante para a ciência, que a partir dela foi possível a criação do poliestireno, material composto basicamente de benzeno e eteno, considerado o primeiro polímero sintético criado no mundo na década de 30, que só seria produzido em escala comercial na Alemanha em 1936 (JACQUES, 2011).

No Brasil, a primeira fábrica de poliestireno foi criada em São Paulo em 1949, a Bakol S.A, que revolucionou a indústria brasileira da época, pois muitos materiais que antes eram utilizados, como o vidro, lã, madeira, marfim e outros, puderam ser substituídos pelo plástico e em consequência disso, o valor agregado dos produtos produzidos reduziu e a população com menor poder aquisitivo pode adquirir produtos que antes não podiam (LÊDO, 2015).

A criação do poliestireno deu margem ao desenvolvimento de outros diversos tipos de plásticos, como o polietileno, PVC, o Nylon (poliamidas) e muitos outros que apresentam, ainda hoje, características parecidas que fazem deles um material tão

especial. Resistência, maleabilidade e alterações de forma eram atributos cujas pessoas da época não eram acostumadas a lidar, pois tudo que se tinha era rígido, resistente, e a possibilidade de moldar esses materiais era descartada devido à dificuldade, portanto, com a introdução do plástico, foi possível ter-se uma visão diferente quanto à forma das coisas e propiciou aos mais criativos a possibilidade de vários inventos (LÊDO, 2015).

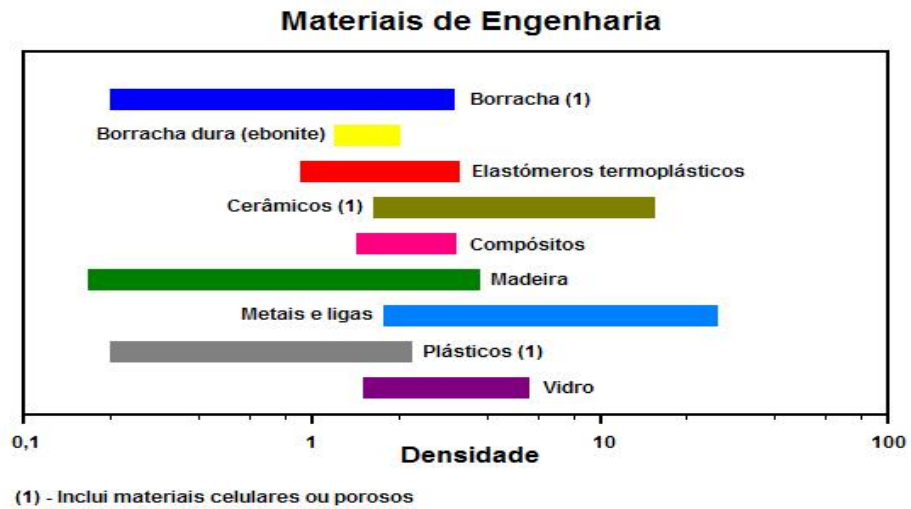
5.2 O plástico e suas características

Nos dias atuais, o plástico ainda é fundamental na vida das pessoas, pela sua versatilidade de uso, podendo substituir metais, vidros, madeira e não só o substituir, mas também ser aplicado conjuntamente com estes materiais. A exemplo disso, na construção civil o plástico já é empregado para dar mais durabilidade aos materiais já utilizados, devido a sua resistência a água, principal problema nas construções de edificações.

A definição de plástico, ainda hoje é uma incógnita, pela sua gama de propriedades, porém algumas literaturas se atrevem a defini-lo como “[...]material que contém como ingrediente essencial uma substância orgânica polimerizada de grande massa molecular, que é sólida no seu estágio terminal e, numa certa etapa de sua fabricação ou do seu processamento, pode ser moldada ou conformada no artigo acabado mediante um processo de fluxo. ” (SHEREVE; BRINKS, 2014, p. 510). Este importante insumo, tem sua fabricação baseada na utilização do carvão, derivados do petróleo, algodão, madeira, gases, ar, sal comum e água, como matéria-prima. Com isso, através de um processamento adequado e utilizando estes materiais, é possível obter um plástico com boa resistência mecânica, hídrica e relativamente de fácil produção (SHEREVE; BRINKS, 2014).

As densidades dos plásticos mais comuns podem variar entre 0,85 a 2,3 g/cm³, com isso é possível observar, comparando a outros materiais o porquê de o plástico ter um amplo espaço nos mais variados setores industriais (GRAF. 1).

Gráfico 1 - Gama de variação de densidade.

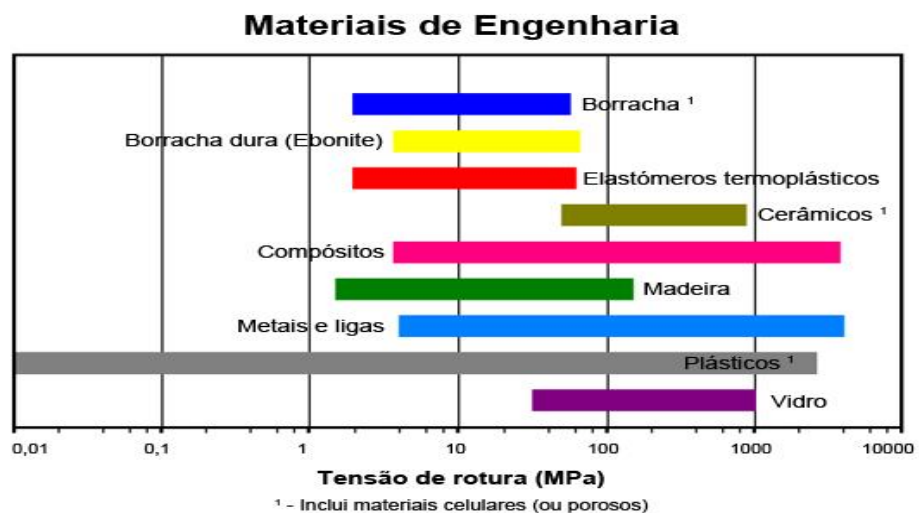


Fonte: CTBORRACHA, 2019.

A tensão de ruptura, também é uma propriedade mecânica importante que dá ao plástico uma enorme vantagem sobre outros materiais, pois é ela que determina a pressão que o plástico suporta até sua ruptura (GRAF. 2). “A resistência à tração na ruptura é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. É expressa em MPa ou N/m²”. (SEBIO, 2003).

$$\text{TENSÃO DE RUPTURA} = \frac{\text{FORÇA DE RUPTURA}}{\text{ÁREA MÍNIMA}} \quad [\text{MPa}, \text{N/m}^2] \quad (1)$$

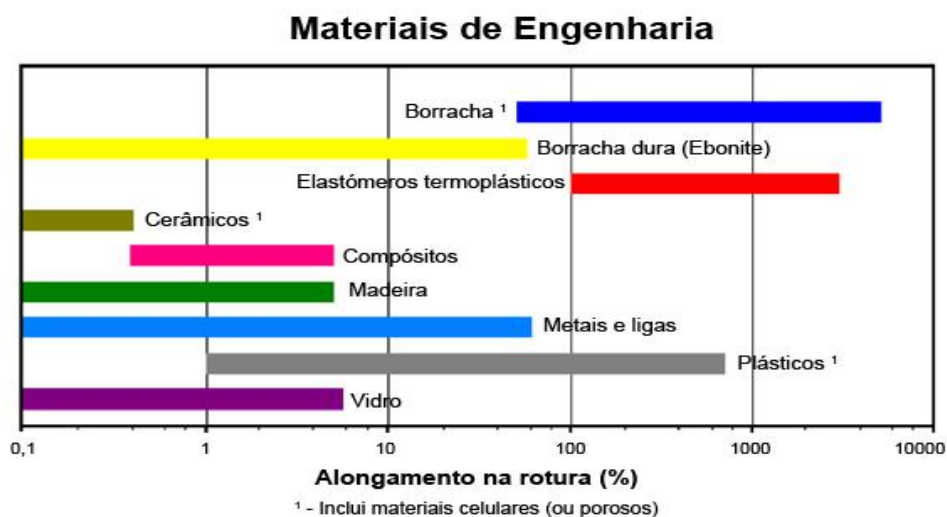
Gráfico 2 - Tensão de ruptura.



Fonte: CTBORRACHA, 2019.

Já o alongamento de ruptura, é o quanto o material pode ser alongado até que seja rompido, normalmente mensurado em porcentagem, pois é uma medida adimensional que apenas informa o número de vezes que o material se alonga partindo do seu estado fundamental (GRAF. 3).

Gráfico 3 - Alongamento até o ponto de ruptura.



Fonte: CTBORRACHA, 2019.

Com tudo, os gráficos 1, 2 E 3 supracitados permitem pontuar algumas características comportamentais dos plásticos obtidos através de ensaios analíticos. O plástico possui menor densidade quando comparado aos outros materiais, isto se dá devido à baixa densidade molecular e aos intervalos entre elas que é preenchido por ar. Já no tocante a tensão de ruptura (GRAF. 2), nota-se que uma característica essencial dos plásticos é a resistência a tensão antes da ruptura, que se aproxima consideravelmente das ligas metálicas proporcionando uma ampla utilização nos mais variados setores industriais.

O alongamento do polímero também é um fator determinante para sua empregabilidade, pois existem processos cujo a necessidade obriga os profissionais a utilizarem ou desenvolverem materiais resistentes e flexíveis, ou seja, o plástico mais uma vez poderá ser aplicado (PIATTI; RODRIGUES, 2005).

Uma desvantagem que deve ser mencionada, é seu baixo ponto de ebulição, que o restringe a empregabilidade em estruturas ou materiais que utilize o aquecimento em alguma etapa do processo (DE LIMA; DA ROCHA, 2012).

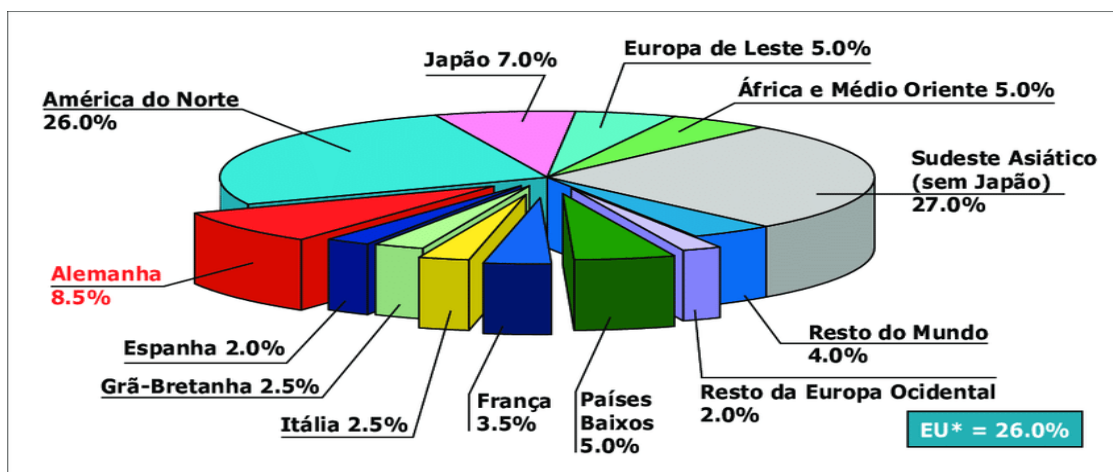
5.3 Relação lixo - plástico

Para que se estabeleça uma relação entre o lixo e a quantidade de plásticos presentes nele, é necessário primeiramente definir o que é lixo e como se dá a produção dele por meio do homem. É difícil definir o lixo precisamente devido a gama de variáveis que influenciam na produção dele, por exemplo as condições climáticas, a sazonalidade e localização que dificultam a definição precisa do que é o lixo. Basicamente, lixo é resultado das atividades rotineiras do homem seja ele em microescala em termos de casa própria ou também em escala macro quando se trata de indústrias (LIMA, 2004).

Com um crescimento alarmante no mundo, o lixo é o principal problema que os seres humanos enfrentam atualmente, ainda que inconscientemente, pois a medida que o tempo passa o meio ambiente vem alterando o seu ciclo, que para os mais observadores e sensíveis, é possível sentir essa alteração facilmente. Um levantamento feito no ano de 2007, constatou que por dia, são produzidas no mundo milhares de quilogramas de lixo, levando em consideração apenas o comercial e o residencial, o que resulta por pessoa, aproximadamente 700 gramas de lixo por dia. Esse número cresce a cada dia, por ocasião da superpopulação nos arredores de grandes centros urbanos, que não possuem uma infraestrutura para alocar este material com qualidade impossibilitando assim tratar o lixo como deveriam, pois apenas 11% do volume desse lixo é enviado para os aterros sanitários credenciados. Em grandes metrópoles como Nova York a produção de lixo por pessoa/ dia pode chegar a 3,5 kg de lixo, uma realidade não muito longe do Brasil que tem na cidade de São Paulo uma média de produção de aproximadamente 1,5 kg por dia (CASTRO, 2012).

Dentre os lixos produzidos no mundo, uma grande parcela é composta por plástico (GRAF. 4), perdendo apenas para a produção de papel e papelão. (LIMA, 2004).

Gráfico 4 - Percentual de lixo plástico no mundo.



Fonte: RESEARCHGATE, 2003.

Nota-se que aproximadamente $\frac{1}{4}$ do lixo plástico do mundo é gerado pelos países norte-americanos e outra grande parcela pelos países europeus e asiáticos, o que se leva a crer que os países ditos como desenvolvidos possuem uma tendência maior ao uso de polímeros em seu cotidiano. Dos países sul-americanos, o Brasil ocupa a quarta colocação no índice de países que mais geram lixo plástico (TAB. 1), porém o contrário de alguns países desenvolvidos, o mesmo não possui uma política forte de reciclagem ou até mesmo de incineração de resíduos.

Tabela 1 - Produção e reciclagem de plástico no mundo em toneladas.

PRODUÇÃO E RECICLAGEM DE PLÁSTICO NO MUNDO

Números em toneladas

País	Total de lixo plástico gerado*	Total incinerado	Total reciclado	Relação produção e reciclagem
Estados Unidos	70.782.577	9.060.170	24.490.772	34,60%
China	54.740.659	11.988.226	12.000.331	21,92%
Índia	19.311.663	14.544	1.105.677	5,73%
Brasil	11.355.220	0	145.043	1,28%
Indonésia	9.885.081	0	362.070	3,66%
Rússia	8.948.132	0	320.088	3,58%
Alemanha	8.286.827	4.876.027	3.143.700	37,94%
Reino Unido	7.994.284	2.620.394	2.513.856	31,45%
Japão	7.146.514	6.642.428	405.834	5,68%
Canadá	6.696.763	207.354	1.423.139	21,25%

Fonte: WWF,2018.

Portanto, o Brasil é o 4º país que mais gera resíduos plásticos e número tende a um crescimento espantoso, pois não se consegue processar o que se gera, fato este que sinaliza que o Brasil recicla apenas 1,28% de todo plástico descartado, por não se ter incineradores e os aterros ainda serem a destinação final para eles.

5.4 Tipos de plásticos mais utilizados pela população

Com um enfoque grande pela mídia quanto a deposição de plásticos, a população tem acesso pelas principais vias de comunicação, da importância da coleta seletiva e até mesmo outros meios de destinação dos resíduos plásticos pelo setor urbano e industrial. Por meio desse tipo de segregação dos plásticos, é possível identificar os principais tipos utilizados pela população na natureza e conseqüentemente descartados, como Poliestireno (PS), Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Policloreto de vinila (PVC) e Politereftalato de etileno (PET) (CARASCHI, 2002).

5.4.1 Poliestireno (PS)

O poliestireno conhecido popularmente como PS, cuja estrutura molecular é representada na FIG. 1, é um composto termoplástico, em que seu monômero é o estireno, composto vinílico com um grupo fenila unido a um carbono do grupo vinila, possui aparência transparente, uma grande semelhança com o vidro, é rígido, porém é bem frágil se comparado com os demais plásticos. Sua polimerização acontece por meio de radicais livres. (VERONESE, 2003).

Figura 1 - Estrutura molecular do poliestireno e seu monômero.



Fonte: PIATTI; RODRIGUES, 2005.

A polimerização via radicais livres do poliestireno pode ser obtida de três formas, em que a diferença entre elas está no arranjo estrutural. Na conformação atática, o grupo fenila está conectado a estrutura do polímero ao acaso, se tornando assim um polímero amorfo. Na conformação isotática e sindiotática que possui o grupo fenila ligado de forma alternada ou segue ligada em um mesmo plano da cadeia polimérica respectivamente. O poliestireno revela características importantes para a indústria de plásticos, como “ [...] alta temperatura de transição vítrea, transparência, facilidade de processamento, estabilidade térmica, alto módulo de elasticidade, excelentes propriedades elétricas e baixo custo. ” (VERONESE, 2003).

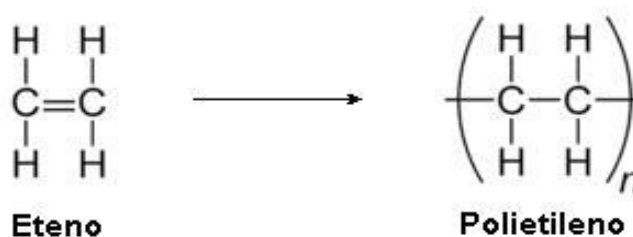
Na América latina, o Brasil é o país que mais faz uso do poliestireno seja na forma de resina ou expandida (tipo espuma), tem uma representatividade de 64% do total utilizado, dado do ano de 2001. O produto possui uma gama de utilização no Brasil, 40,7% está presente nas embalagens, 23,8% nos descartáveis, 18,5% em componentes técnicos, 5,1% na fabricação de calçados, 2,7% em utilidades domésticas e 9,2% em outros. O país detém o título de maior produtor sul-americano, do ano de 1997 a 2001 dobrou-se sua produção e conseqüentemente as exportações (MONTENEGRO, et al. 2002).

5.4.2 Polietileno (PE)

O uso de polietileno é associado a utensílios ou até mesmo em materiais de segurança utilizados na indústria, porém, a utilização deste produto vai muito além de simples acessórios cotidianos. Existem muitos tipos de polietileno, todos obtidos de

seu monômero (eteno) como mostrado na FIG. 2, o polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), polietileno linear de baixa densidade (PEBD ou LLDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), existem outros menos usuais, mas não menos importantes que também assumem algumas características comuns entre eles, como a não toxicidade haja vista que a maioria é amplamente usado na indústria alimentícia e da saúde, isso se dá pela inércia perante a maioria dos produtos químicos mais utilizados (COUTINHO, 2003).

Figura 2 - Formação do polietileno através de seu monômero



Fonte: TECNOLOGIA DE LOS PLÁSTICOS, 2012.

O polietileno de alta densidade (PEAD), é extremamente importante para a população, pois é através deles que se tem inúmeras ferramentas domésticas e industriais. Sua densidade é representada aproximadamente por 0,941 g/m³ ou acima, isso devido a forma de fabricação em temperaturas entre 130 a 141 °C relativamente alta se comparado ao polietileno de baixa densidade. Isso dá ao PEAD características importantes como maior resistência a tensão e ao impacto, alta cristalinidade e facilidade de moldagem quando aquecido, talvez seja por isso que este material representa 30% do consumo mundial e seu consumo cresce aproximadamente 7,8% ao ano (CANDIAN, 2007).

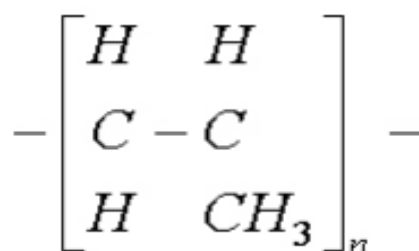
Já o PELBD, é utilizado também no ambiente doméstico, porém, com sua baixa densidade e alta flexibilidade sua funcionalidade difere-se dos PEAD. O polietileno de baixa densidade é comumente aplicado na fabricação de sacos plásticos de lixo, filmes protetores de alimentos, e algumas embalagens que exijam uma maior flexibilidade. Sua densidade varia entre 0,91 a 0,94 g/m³, uma temperatura de fusão de aproximadamente 117 °C e uma resistência a tração de 179 a 331Kgf/cm² o que possibilita ao plástico uma gama de aplicações (GOMES MILAGRES, et al. 2006).

A utilização do polietileno de ultra alto peso molecular não é muito comum. A sua utilização é comum em áreas da medicina que necessitem de próteses ortopédicas, cirurgias o joelho ou quadril onde os desgastes das cartilagens são iminentes. Geralmente o PEUAPM é aplicado com um nível alto de porosidade para que tenha aderência ao contato com os fluídos corporais e possam de fato substituir a cartilagem desgastada (NEVES, et al. 2002). É utilizado também em empresas de usinagem na confecção de peças plásticas como tarugos, chapas de desgaste, tubulações e perfis de formas variadas por apresentar alta densidade, temperatura de fusão de aproximadamente 133 °C e conseqüentemente uma rigidez relativa alta, tem uma conformação molecular plana com espaçamento entre as lamelas de 5 a 10 μm (ISLABÃO, 2005).

5.4.3 Polipropileno (PP)

Baseado na sua grande versatilidade, o polipropileno é um dos tipos de polímeros mais utilizados no mundo, obtido via seu monômero como mostrado na FIG. 3, tem grande equilíbrio de características como resistência mecânica, resistência a solventes, propriedades químicas, térmicas e baixo custo. Este termoplástico da classe poli olefinas, possui grande cristalinidade, cor branca opaca e uma conformação molecular essencialmente plana, tem aproximadamente 50 anos de descoberta na forma isotática e perde apenas para o polietileno no quesito demanda, o que tem uma representatividade mundial de aproximadamente 36 milhões de toneladas. O PP é amplamente usado como compósito, onde possibilita uma maior aplicabilidade e até mesmo substituição de materiais tradicionais, isso só é possível graças a modificação de suas características na forma de copolímeros (SOUZA, 2013).

Figura 3 - Formação do polipropileno



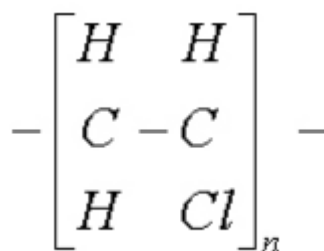
Fonte: GORNI, 2003.

O polipropileno possui grande massa molecular, variável entre 200.000 e 700.000 g/mol, e como é fabricado em temperaturas mais altas quando comparado com alguns outros polímeros, permite que ele seja utilizado em materiais que possam ser esterilizados, vantagem importante sobre o polietileno, por outro lado, as moléculas α -olefinas (PP) reagem lentamente em termos comparativos, o que obriga a presença de catalisadores para a formação do polímero, situação não existente na produção de polietileno (ABREU, et al. 2006).

5.4.4 Policloreto de vinila (PVC)

O PVC, (FIG. 8), um dos mais utilizados tipos de plásticos do mundo, teve no Brasil, no ano de 1998 um consumo surpreendente de aproximadamente 600 mil toneladas de resina de PVC, isso se deu por meio do grande crescimento dos polos urbanos do país e da crescente aplicação do plástico na construção civil. É amplamente utilizado na confecção de tubulações rígidas e flexíveis de esgoto e água, forros domésticos, cortinas, toalhas de mesa, couro artificial, revestimento de cabos elétricos, pisos e muitas outras aplicações, o que justifica a necessidade de uma grande produção do mesmo. Tomando como exemplo a cidade de São Paulo, são geradas diariamente 13.000 toneladas de resíduos sólidos onde 5% deste valor é representado por plásticos e uma grande parte desses plásticos são o PVC, o que obriga o envio desses resíduos para aterros sanitários, pois ainda hoje se enfrenta um grande preconceito quando se trata da reutilização de plásticos no cotidiano, apesar de serem usados muitas vezes sem o conhecimento da população, como por exemplo em cerdas de vassouras, botões pretos de fogões, roupas de poliéster, tubos cinzas para chuveiros, acessórios automotivos e muitos outros (PIVA, et al. 1999).

Figura 4 - Formação do cloreto de vinila.



Fonte: GORNI, 2003.

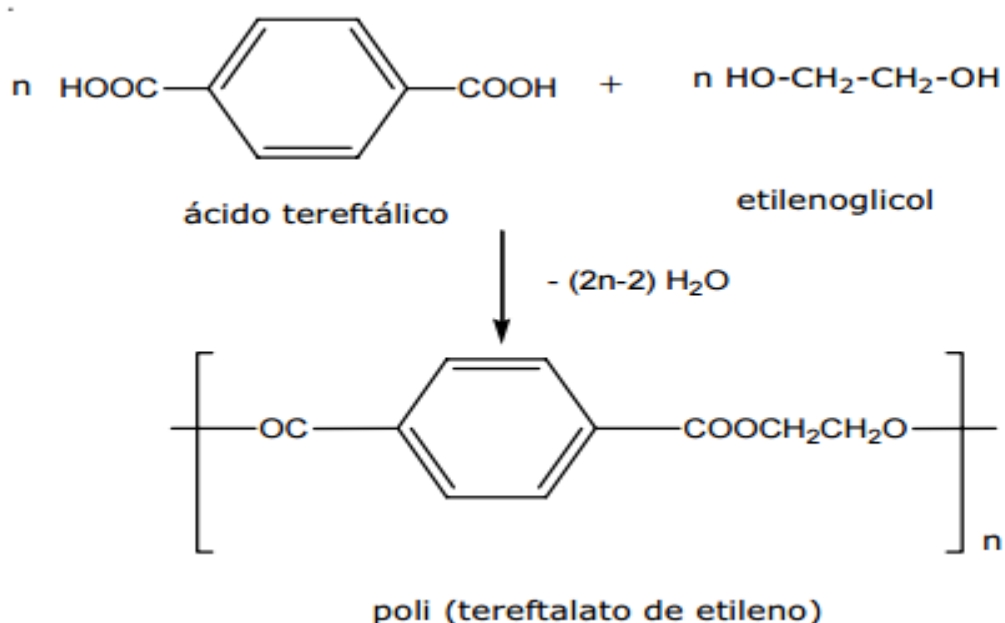
Algumas características que tornam o comércio e uso do PVC atrativos, são a facilidade de moldagem, resistência a abrasão e o fato de ser atóxico. Com essas características combinadas muitos dos instrumentos de medicina são constituídos por este tipo de plástico, como por exemplo, as “bolsas” de armazenamento de sangue, as mangueiras que são usadas para a aplicação de soros e medicamentos, seringas, e muitos outros, isso é possível graças a inércia química e sua não reação com fluidos biológicos. Entretanto, a utilização do PVC também possui desvantagens, principalmente quando sua aplicação exige um esforço maior, pois devido a sua baixa resistência a fratura e baixa estabilidade térmica, assim sua aplicação se encontra limitada. Com a descoberta dos nano compósitos muitas dessas desvantagens estão sendo eliminadas, como por exemplo a fumaça preta que a combustão do PVC emitia, o que gerava muito preconceito por parte da população (SOUSA; PESSAN; RODOLFO, 2006).

5.4.5 Politereftalato de etileno (PET)

Desde 1998, o Brasil entrou forte na briga pelo consumo de garrafas PET no mercado mundial, apesar de pouquíssimas empresas atuarem no ramo de produção deste plástico já no grau finalizado (garrafa). A produção no país gira em torno de 360 mil toneladas ao ano, o que por outro lado é alarmante devido a sua reciclagem que ainda caminha a passos lentos, mesmo havendo campanhas e incentivos à política

verde. Apesar de representar apenas 10% do total de plásticos utilizados no Brasil, dados do ano de 2004, mostram que somente nas grandes metrópoles aproximadamente 6 bilhões de garrafas oriundas do politereftalato de etileno (FIG. 5), foram consumidas pela população, com isso, inúmeros questionamentos feitos na época culminaram na utilização da logística reversa, para resolver parte dos impactos gerados pela irresponsabilidade no uso deste plástico de tão difícil degradação natural. A logística reversa, basicamente consiste em o fornecedor comercializar o produto, mas com a obrigação de recolher o resíduo gerado, no caso o recipiente vazio, para que não seja descartado de forma irresponsável e ao mesmo tempo possa-se reutilizá-lo em outros lotes de comercialização (GONÇALVES-DIAS; TEODÓSIO, 2006).

Figura 5 - Processo de polimerização do Politereftalato de etileno (PET).



Fonte: PIATTI; RODRIGUES, 2005.

As garrafas PET de um modo geral tem um processo de reciclagem semelhante aos demais tipos de plástico, porém, alguns contaminantes tornam o processo muitas vezes custoso e em algumas situações inviável. Basicamente o processo de reaproveitamento deste polímero consiste em seleção, trituração, moagem, lavagem, separação por densidade, secagem e extrusão que pode ser opcional, entretanto alguns obstáculos são encontrados nesse processo até que se chegue a etapa final

onde se obtém o PET em grãos para a reutilização, que são sujeiras residuais como ferrugem, cola, terra e etc (GONÇALVES-DIAS; TEODÓSIO, 2006).

Outro impedimento importante para o reciclo deste polímero, é o risco de contaminação por meio do contato de alimentos com plásticos reutilizados, cuja esterilização não tenha sido feita de forma adequada ou até mesmo formação de gases tóxicos quando elevado a temperaturas mais altas. Uma pesquisa detalhada sobre a estabilidade térmica do PET, mostra a formação de ésteres vinílicos e grupos carboxílicos terminais quando degradados, comprovando assim a toxicidade do produto em degradação (FREIRE; REYES; CASTLES, 1998).

5.5 Pirólise

O nome “pirólise” é de origem grega *Pyrós* que significa fogo e *Lýsis* que denota dissolução, ou seja, a dissolução através do fogo. Esse processo é amplamente utilizado nas indústrias químicas, cujo objetivo é a degradação da matéria em um ambiente sem a presença de oxidantes e com forte aquecimento. A energia fornecida ao processo (calor), é absorvida pela matéria que por sua vez tem a capacidade de se converter em seus três estados fundamentais, sólido, quando o processo é eficiente e operado em níveis medianos de temperatura e longos períodos, líquido quando o processo exige temperatura elevada por curtos períodos, e gás quando é necessário altas temperaturas e longo tempo de residência dos vapores (TAB. 2). A pirólise pode ser efetuada de forma rápida, gradativa e lenta dependendo das suas variáveis de operação, principalmente pressão e temperatura (LORA, 2012).

Tabela 2 - Tabela comparativa de operação.

Processo	Condições operacionais	Líquido	Sólido	Gás
		(%p/p)	(%p/p)	(%p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa ~ 400°C	30	35	35
	Tempo de residência - horas/dias			
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~ 500°C	75	12	13
	Tempo de residência dos vapores baixo ~ 1s			
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~ 800°C	5	10	85
	Tempo de residência dos vapores longo			

Fonte: ALMEIDA, 2008, p. 12.

A pirólise lenta, também conhecida como pirólise convencional é muito utilizada em alguns processos como as carvoarias, processos estes que exigem um longo tempo de residência da matéria no interior do reator, a uma temperatura de aproximadamente 400°C podendo chegar no máximo 600°C, em que o objetivo principal é diminuir as taxas de líquidos e gases, otimizando a produção de sólidos isentos de umidade (MOTA, 2015).

Quando é empregada no processo a pirólise rápida, esta possui a capacidade de produzir uma espécie de sólido saturado em carbono (carvão e cinzas) e uma porcentagem de gases e vapores orgânicos condensáveis, operando em temperaturas próximas de 700°C e geralmente utiliza-se o nitrogênio como gás de arraste. Após condensados, o líquido resultante pode se dividir em duas fases, a fase sólida (cera) quando o líquido perde calor e solidifica com o passar do tempo e uma fase solúvel em água, ambas são misturas complexas de hidrocarbonetos, olefinas, aromáticos leves, cetonas, fenóis, aldeídos e outros compostos (ALMEIDA, 2010).

A pirólise do tipo gaseificação, também conhecida como pirólise ultrarrápida, tem o objetivo de transformar matéria orgânica sólida em gases energéticos combustíveis, utilizando uma faixa de operação de 700 a 1000 °C, para isto podem ser utilizados reatores de leito fixo ou fluidizados para a conversão. A princípio obtém-

se um gás combustível onde a composição pode variar e conseqüentemente o poder calorífico do composto (TAB. 3) (FIGUEREDO, 2009).

Tabela 3 - Produção em função da metodologia pirolítica empregada.

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta (Carbonização)	horas/dias	300-500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5-30min	400-600	Baixa	Bio-óleo, Carvão e gases
Pirólise rápida	0,5 – 5s	400-650	Alta	Bio-óleo
Pirólise flash				
- Líquidos	< 1s	400-650	Alta	Bio-óleo
- Gases	< 1s	> 650	Alta	Químicos e gás comb.
Ultra-rápida	< 0,5s	1000	Muito alta	Químicos e gás comb.

Fonte: ALMEIDA, 2008, p.13.

Em processos como a pirólise, em que o produto final deve ser bem especificado e sua composição química não fuja do esperado, é necessário que se isole a área de reação, de forma que o reator perca o mínimo possível de energia (calor) para a vizinhança, garantindo que suas condições internas não sejam afetadas drasticamente para que o processo seja o mais estável possível. O tipo de reator utilizado, pode ser batelada ou CSTR, dependerá do material e do produto beneficiado de desejo, pois o procedimento independe do tipo escolhido (LIMA, 2004).

Nos reatores do tipo batelada (BRs), os que são comumente utilizados no processo de pirólise (FIG. 6), obtém-se alta taxa de conversão por não haver limite entre períodos de batelada para batelada, porém, algumas desvantagens são iminentes, como o alto custo de mão de obra e a dificuldade de obter uma produção em larga escala. Já na utilização dos reatores do tipo CSTR, também conhecidos como reatores de mistura perfeita, tem-se uma taxa de conversão inferior ao reator batelada, mas por outro lado, podem ser operados em larga escala, o custo de

operação é reduzido e possui equivalência entre a taxa de entrada dos reagentes e a taxa de saída dos produtos (FOGLER, 2014).

Figura 6 - Reator Batelada de uma usina pirolítica.



Fonte: DELTABRAVO RECICLAGEM, 2019.

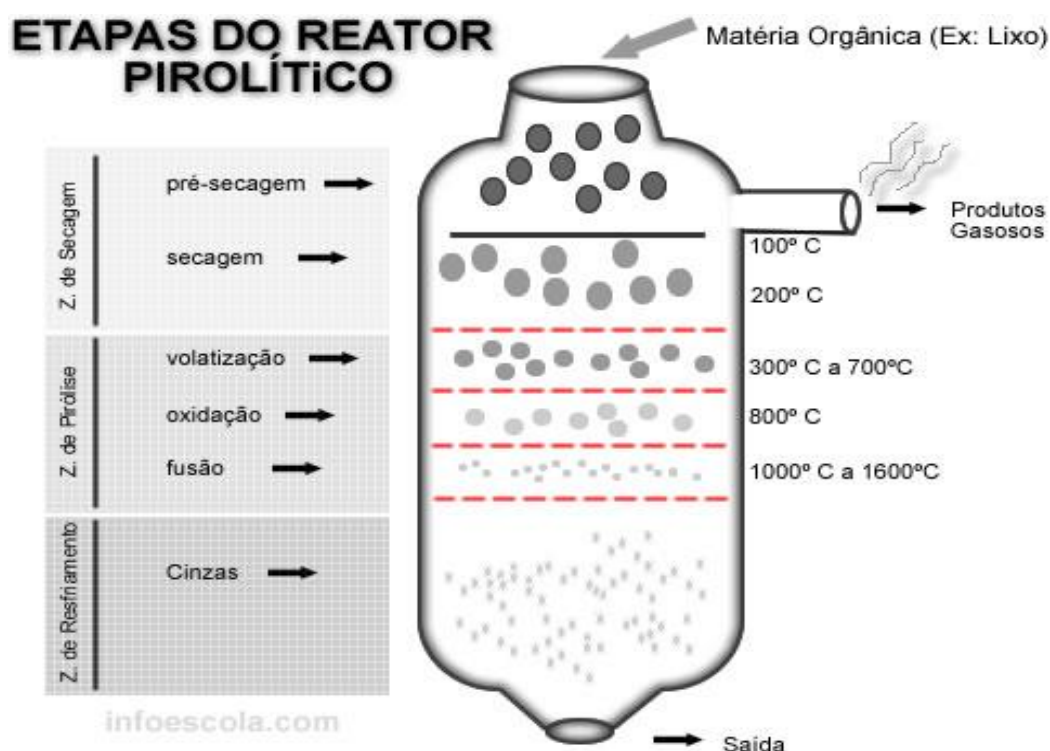
O emprego dos reatores de fluxo contínuo (FIG. 7), também pode ser muito compensativo se a demanda for alta, pois o rendimento do mesmo, neste processo específico garante a mesma qualidade na conversão que um reator do tipo batelada, porém em ambos os tipos de reatores, as etapas da pirólise serão as mesmas. (FIG. 7) (DELTA BRAVO RECICLAGEM, [201-]).

Figura 7 - Reator do tipo CSTR em um processo pirolítico de plásticos



Fonte: DELTABRAVO RECICLAGEM, 2019.

Figura 8 - Etapas básicas da pirólise.



Fonte: INFOESCOLA, 2018.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, serão abordados alguns resultados provenientes de teses, dissertações e artigos científicos para fins de comparação e análise do rendimento dos reatores e das condições de operação que foram implantadas. Para isso, é necessário selecionar os principais polímeros e observar o comportamento da reação e sua taxa de conversão.

6.1 Primeira análise

A primeira análise foi desenvolvida por Costa (2006), o tema da tese se assemelha com o tema deste trabalho de conclusão de curso denominado como “Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos”.

Os plásticos utilizados no experimento, foram o polietileno (PE), poliestireno (PS) e o polipropileno (PP), oriundos de indústrias de plásticos recicláveis após a

coleta seletiva feita em um perímetro urbano. Para que fossem estabelecidas as temperaturas de decomposição ótima, foi utilizada a análise termogravimétrica dos três tipos de plásticos e chegou-se à conclusão que para o PP, PE e PS as temperaturas ótimas foram 520,538 e 486 °C respectivamente, a análise foi feita em um ambiente com a temperatura controlada em 625 °C com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Com o objetivo de identificar a presença de alguns compostos mais relevantes nos polímeros, foi utilizada a fluorescência de Raio-X, o que foi determinante para definir grau de concentração das principais substâncias (QUAD. 1) presentes em cada tipo de polímero.

Quadro 1 - Análise semi qualitativa em fluorescência de raio-X.

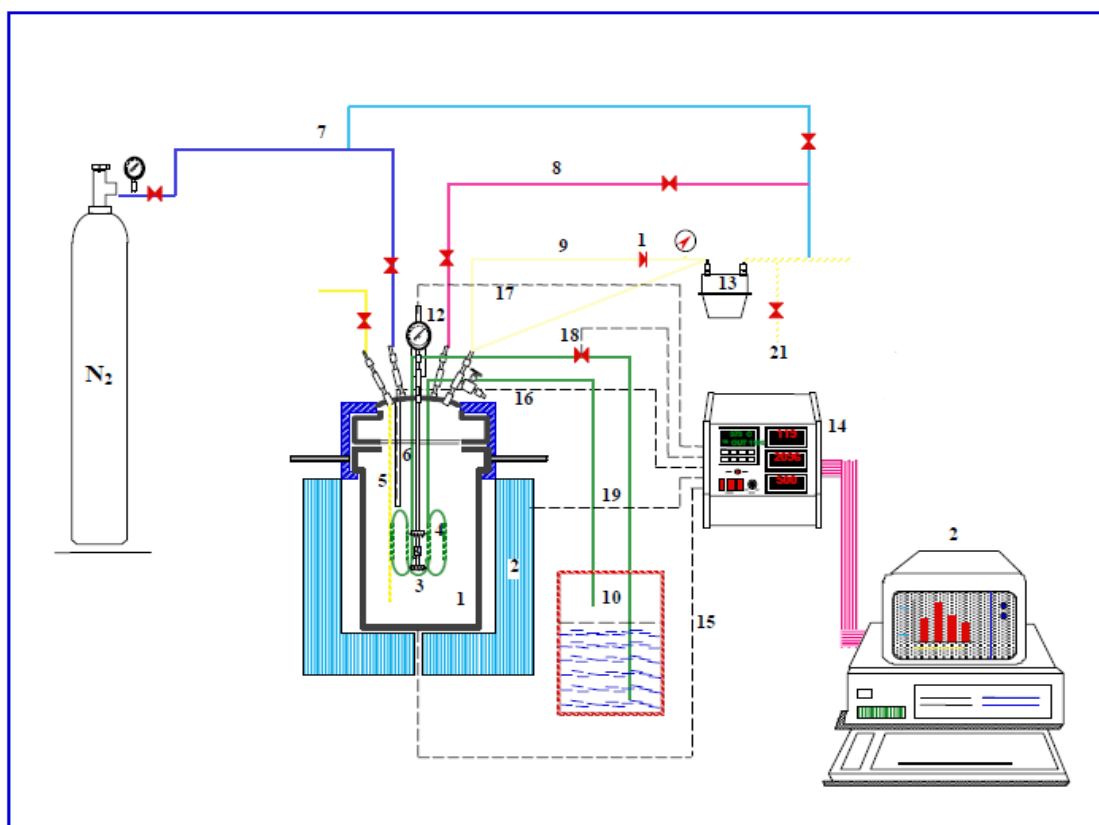
Concentrações	PE	PP	PS
Mais elevadas	titânio	cloro, cálcio	-
Mais baixas	chumbo, enxofre, cálcio, silício, alumínio, magnésio.	chumbo, zinco, titânio, cálcio, enxofre, potássio, ferro, silício, alumínio.	enxofre, ferro, silício, alumínio, magnésio, sódio.
Vestigiárias	zinco, cloro, magnésio, sódio, potássio.	estrôncio, crômio, potássio, magnésio	titânio, zinco, cloro.

Fonte: Costa, 2006, p. 80.

O equipamento utilizado foi adaptado para o experimento (FIG. 9), foram selecionadas 3 autoclaves que serviram como reatores, cujos limites de operação são, volume de 1 a 5 L, temperatura e pressão máxima de 450 °C e 34 Mpa (5.000 Psi) respectivamente.

A selagem da autoclave de 1L é garantida por uma junta metálica que encaixa entre a tampa e o corpo da autoclave[...]. Essa junta sofre uma ligeira deformação cada vez que é usada, o que garante a perfeita estanquicidade da autoclave. A selagem da autoclave de 5L é garantida por uma junta de grafite que também encaixa entre a tampa e o corpo da autoclave. (COSTA, 2006, p. 86).

Figura 9 - Esquema de análise



Fonte: Costa, 2006, p. 82.

Legenda:

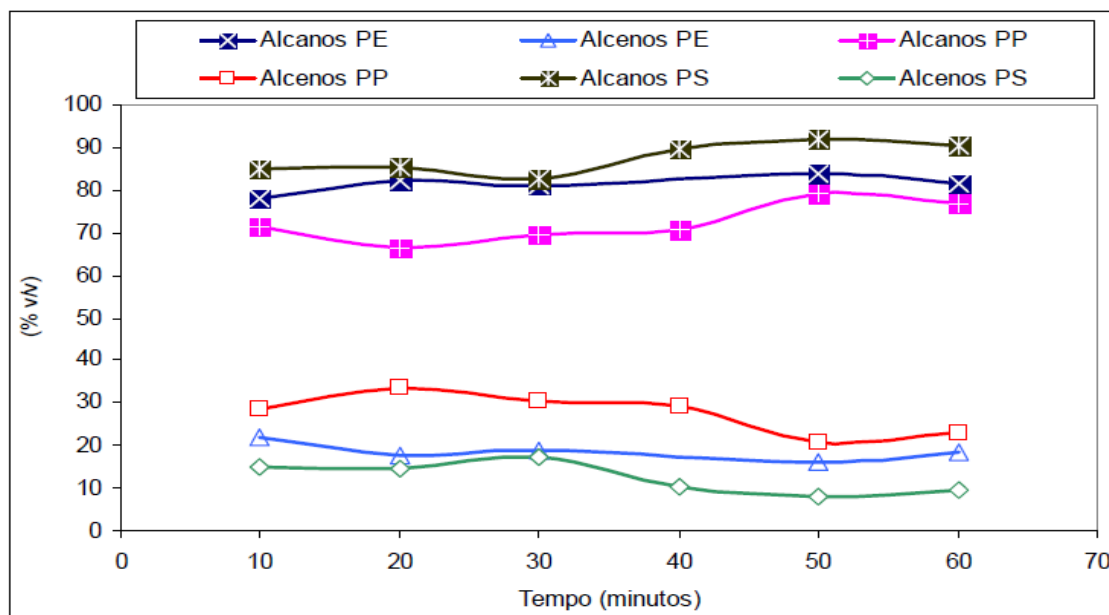
- 1- Autoclave, 2- Forno de Arrefecimento, 3- Agitador, 4- Serpentina de arrefecimento, 5- Tubo de recolha de líquidos, 6- Bainha de termopar, 7- tubagem para a entrada de gases, 8- Tubagem de escape (disco de rotura), 9- Tubagem de saída dos gases, 10- Banho de arrefecimento, 11- Redutor de pressão, 12- Manômetro, 13- Medidor de gases, 14- Controlador, 15- Circuito de leitura de temperatura do forno, 16- circuito de leitura da temperatura da autoclave, 17- Circuito de leitura e atuação da agitação, 18- Circuito de atuação na válvula da água de refrigeração, 19- Circuito de atuação na potência de aquecimento do forno, 20- Computador para a leitura, armazenamento e atuação no processo, 21- Recolha de gases.

Para a obtenção dos resultados, foram realizados testes em três temperaturas diferentes, 400, 430 e 450 °C (levando em consideração a proporcionalidade obtida através do teste termogravimétrico), em que se variavam apenas os tempos de reação e mantinham constantes as temperaturas e pressões. Como os resultados foram idênticos para as três temperaturas, foi escolhida como padrão de operação a temperatura intermediária de 430°C e pressão inicial de 0,41 Mpa podendo chegar até

3,8 Mpa durante o processo. Como 450 °C é a temperatura limite da autoclave, optou-se por uma temperatura com uma margem de segurança para processo. Observou-se que a taxa volumétrica gasosa do PP aumentou 63%, enquanto a dos demais duplicou com o passar do tempo, este comportamento deve-se ao aumento no tempo de reação que conseqüentemente provoca o aumento da taxa gasosa.

Para a identificação das espécies gasosas, nas amostras dos gases resultantes da pirólise dos polímeros, foi utilizado um cromatógrafo gasoso associado a um espectrômetro de massa, onde foi possível verificar maior presença de alcanos e uma porcentagem considerável de alcenos (GRAF. 5) em todos os polímeros do experimento, cerca 70% para o PP, 95% para o PS e 85% para o PE. Contudo, foram identificados pela análise, a presença de metano, etano, etileno, propano, propeno, butano, isômeros de butano e alguns hidrocarbonetos compostos por cinco carbonos, porém, independente do polímero analisado, foi constatada uma maior presença de metano e etano.

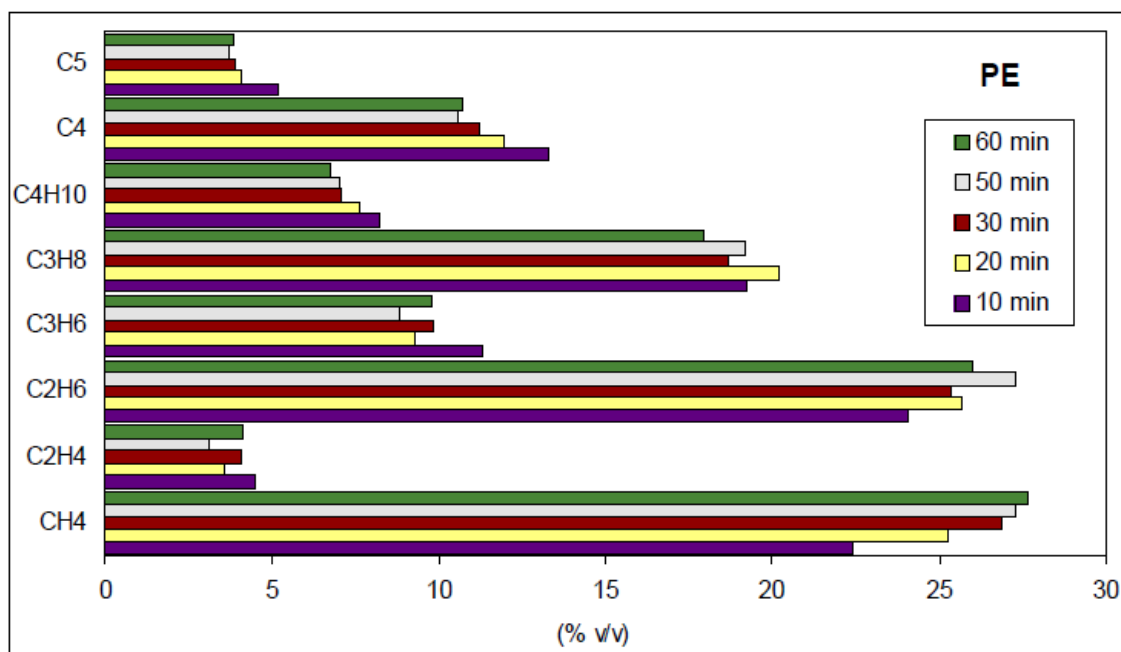
Gráfico 5 - Efeito do tempo na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos.



Fonte: Costa, 2006, p. 105.

Segundo a autora, o efeito do tempo de reação na distribuição de alguns carbonetos não foi claro, porém, ao utilizar o PE (GRAF. 6) no experimento, foi possível observar que o tempo de reação promoveu o aparecimento de hidrocarbonetos leves (metano e etano), o que possibilitou chegar à conclusão que o tempo de reação foi importante para a quebra das estruturas carbônicas maiores.

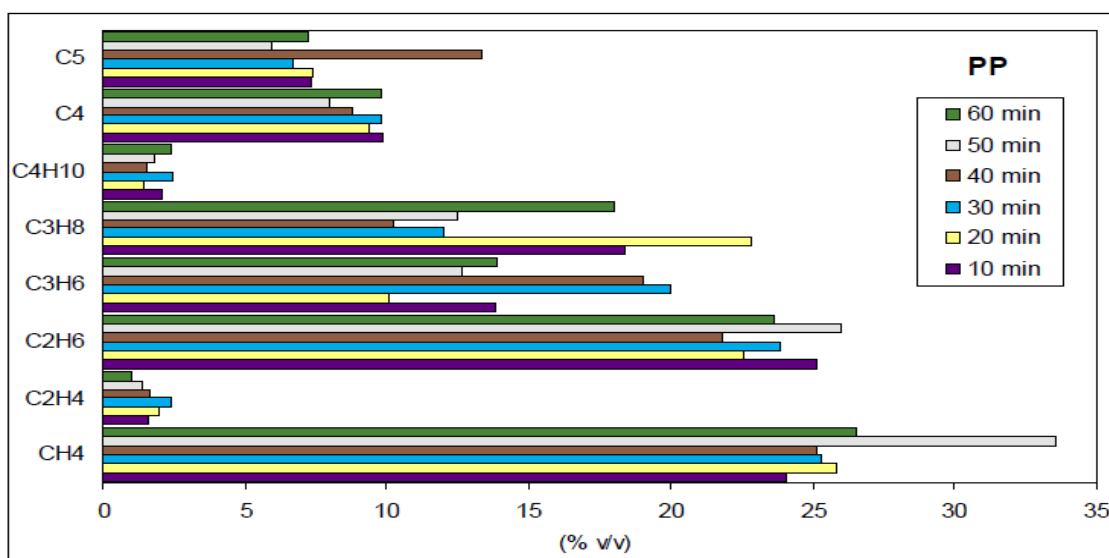
Gráfico 6 - Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PE.



Fonte: Costa, 2006, p. 106.

Quanto aos resultados obtidos através do PP (GRAF. 7), nota-se redução na produção de metano etano e metano produzidos à medida que se aumenta o tempo de reação, porém para os mesmos compostos não houveram variações consideráveis quando o parâmetro de comparação é o tempo de reação.

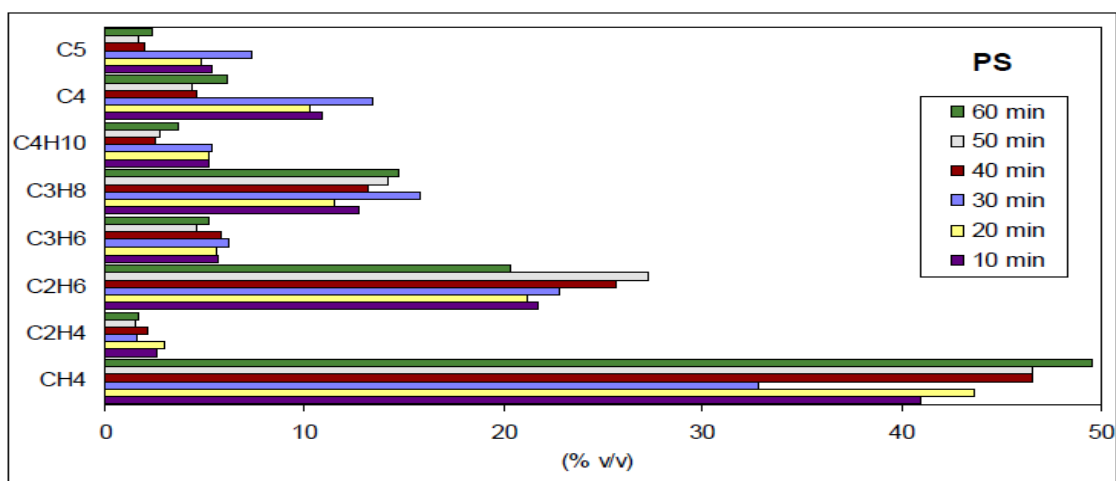
Gráfico 7 - Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PP.



Fonte: Costa, 2006, p. 106.

Já nos efeitos decorrentes do aumento do tempo de pirólise do PS (GRAF. 8), é possível observar uma queda na taxa de quase todos os hidrocarbonetos gasosos, em relação aos demais polímeros, com a exceção do metano que se manteve com taxas altas de produção em todos os três plásticos utilizados. O metano juntamente com o etano, propano e butano compõem uma classe de gases combustíveis com ampla utilidade para a população.

Gráfico 8 - Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PS.



Fonte: Costa, 2006, p. 107.

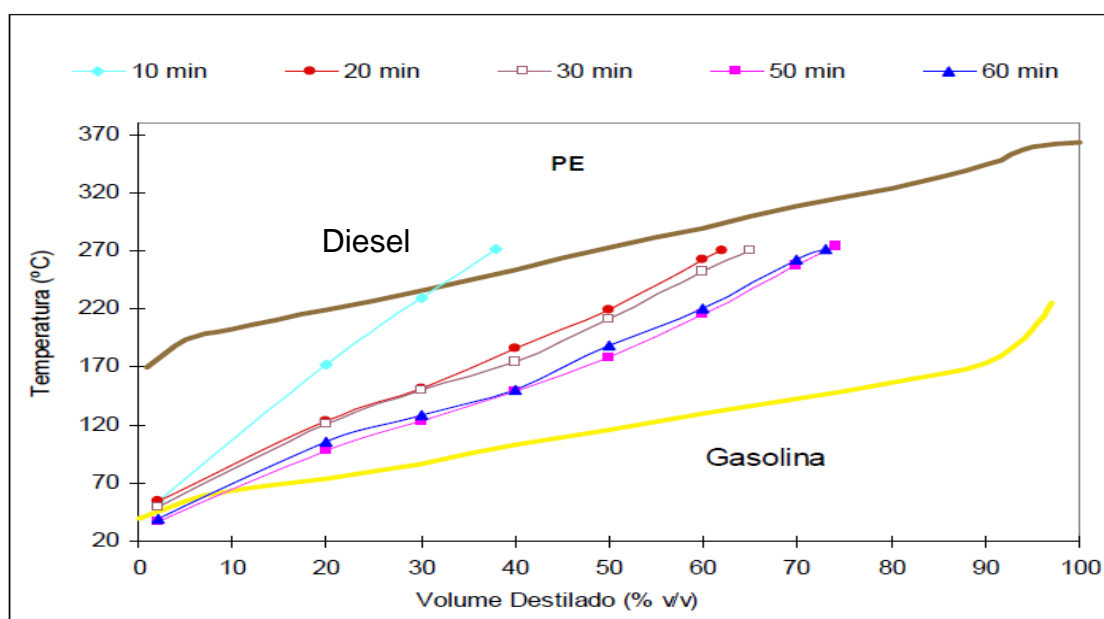
Sendo assim, observa-se que o acréscimo do tempo da pirólise tem efeito de aumentar a geração de metano no PS e no PE, já para o PP o tempo ótimo de produção de metano é de 50 min. que representa aproximadamente 34% do volume total analisado no ensaio.

Para o uso da pirólise na produção de combustíveis, após uma análise de poder calorífico, nenhuma das matérias-primas (PP, PS e PE) apresentou valores superiores a 65.000 kJ/m^3 , o que indica que todos têm poder calorífico entre a classificação de gás natural (aproximadamente 55.000 kJ/m^3) e propano comercial (aproximadamente 83.000 kJ/m^3) e nenhum conseguiu atingir a classificação de butano comercial (90.000 kJ/m^3).

Após a análise dos gases resultantes da pirólise, pode-se concluir que o PE e o PP produziram maiores quantidades de gases com maiores níveis de metano e etano, apresentando similaridade nas quantidades geradas entre ambos, porém no tempo de reação de 50 min. a produção de metano é consideravelmente maior. Para o ensaio de PS, foram produzidas menores quantidades de gases, porém com pico na produção de metano no tempo de reação de 60 min. o que foi maior que todos os outros ensaios feitos nos demais polímeros.

Os líquidos foram destilados e pode-se chegar à conclusão de que a partir de todos os polímeros utilizados, foram obtidos líquidos combustíveis que se situam entre as curvas de diesel e gasolina, onde as maiores taxas de conversão estão entre o tempo de 50 e 60 min e temperatura ótima de aproximadamente $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Notou-se também que quanto maior o tempo de reação, menor é a inclinação da curva experimental, representando a quebra das reações e conseqüentemente o surgimento de líquidos mais leves (GRAF. 9).

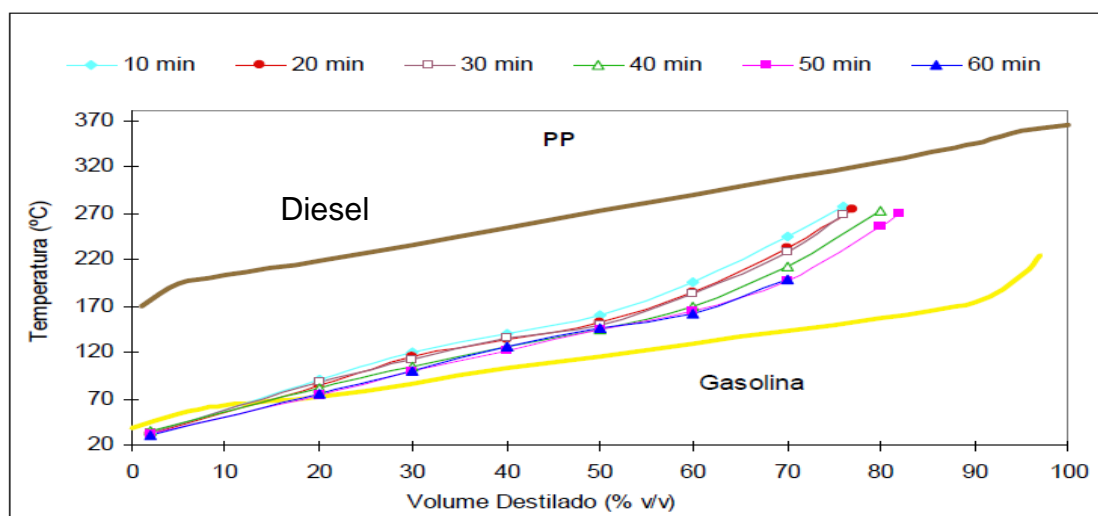
Gráfico 9 - Efeito do tempo de reação na curva de destilação dos líquidos obtidos através da pirólise do PE.



Fonte: Costa, 2006, p. 111.

A partir da pirólise do PP, é possível notar que as curvas (GRAF. 10), apresentam uma dispersão muito menor em relação aos índices obtidos para o PE. Pode-se observar também que o volume destilado de PP foi consideravelmente maior no maior tempo de reação (60 min), do que o PE.

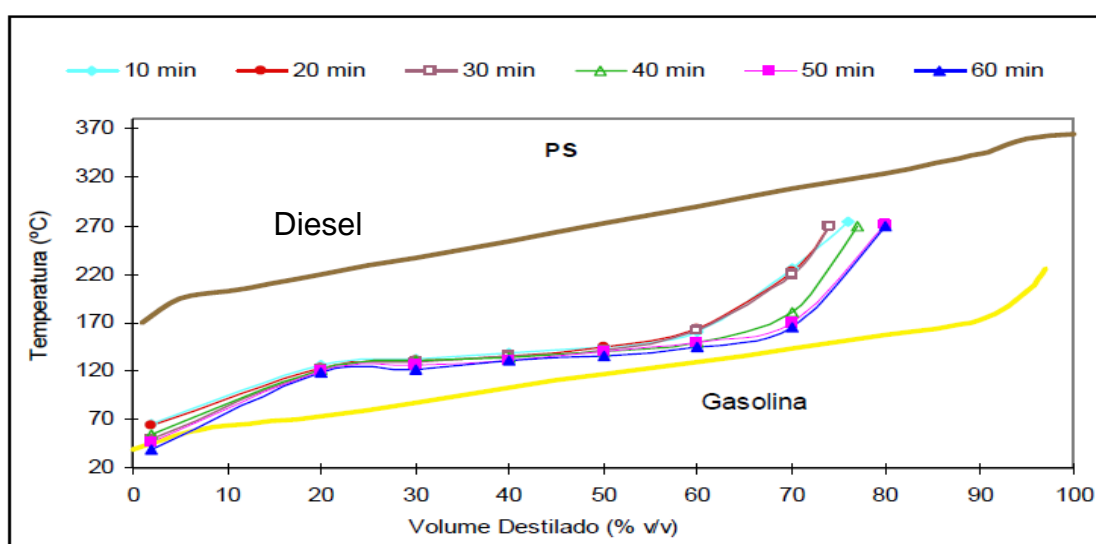
Gráfico 10 - Efeito do tempo de reação na curva de destilação dos líquidos obtidos através da pirólise do PP.



Fonte: Costa, 2006, p. 112.

Notou-se que o comportamento das curvas obtidas pelo processo de pirólise, apresentam maior taxa de destilado nas amostras cujo tempo de reação é de 50 min em que o volume destilado é de aproximadamente 80% do volume do líquido obtido através do processo, tanto para o PE quanto para o PP, entretanto, pode-se observar também que em determinados tempos de reação, a curva experimental se aproxima da curva padrão de gasolina, como expresso no GRAF. 11, que representa a curva de destilação do PS.

Gráfico 11 - Efeito do tempo de reação na curva de destilação dos líquidos obtidos através da pirólise do PS.



Fonte: Costa, 2006, p. 112.

Após as análises, observou-se que o aumento do tempo de reação teve influência significativa na curva de destilação para PS e PP, porém é possível notar que com o aumento da temperatura, o resultado do processo tende a gerar compostos de hidrocarbonetos mais próximos do diesel.

Averiguar quais tipos de compostos estão presentes nestes líquidos destilados, é de suma importância, pois é através destes compostos, que serão feitas as comparações dos valores encontrados com os valores padrões dos combustíveis comerciais, para saber se há a possibilidade de este líquido obtido substituir alguns destes combustíveis. A gasolina, um dos principais combustíveis utilizados pela população, é uma substância composta majoritariamente por octanos, pentanos e butanos, já o óleo diesel possui em sua constituição uma maioria de pentadecanos,

hexadecanos, heptadecanos e octadecanos, o que permite concluir que para a formação de diesel são necessárias moléculas muito densas.

Entre estes dois tipos de combustíveis há também o querosene, que também é muito empregado no cotidiano das pessoas, principalmente para a indústria de aviação. Este composto possui em sua constituição de hidrocarbonetos de moléculas com 9 até 13 carbonos em sua estrutura (nonanos, decanos, undecanos, dodecanos e tridecanos).

Os combustíveis comerciais possuem condições padrões, estabelecidos por normas nacionais cujo objetivo é regulamentar produtos produzidos nas refinarias e comercializados em postos de combustíveis. Para a gasolina tipo C, que representa a gasolina utilizada em automóveis, os padrões de produção estão especificados no QUAD. 2.

Quadro 2 - Especificações da gasolina comum Tipo C. Portaria ANP nº 309.

Característica	Especificação	Importância do Controle	Normas
Cor e Aspecto (se isento de corantes)	De incolor a amarelada, límpido e isento de impurezas.	Indica presença de contaminantes ou à oxidação de compostos instáveis. Materiais em suspensão reduzem a vida útil dos filtros de combustível e prejudicam o funcionamento do motor.	NBR 7148, ASTM D1298
% AEAC (% Vol.)	25%, \pm 1%	A adição de álcool altera a octanagem da gasolina e a emissão de poluentes.	NBR 13992
Massa específica (kg/m ³ , 20°C)	Anotar Faixa típica- 740 e 776	Indica possíveis adulterações, com produtos mais leves ou mais pesados.	NBR 7148, NBR 14065, D1298, D4052
Destilação (°C)		Mede as características de volatilidade da gasolina, como descrito na seção Curvas de Destilação.	NBR 9619, D86
10% evaporado, máx.	65,0		
50% evaporado, máx.	80,0		
90% evaporado	190,0 - 145,0		
PFE, máx.	220,0		
Resíduo, % vol máx.	2,0		
MON, mín.	82,0	Indica a capacidade do combustível resistir à detonação.	MB 457, D2700

IAD	87,0	Mede o desempenho real da gasolina, pois é a média entre o MON (octanagem em condições severas) e o RON (condições suaves).	MB 457, D2700, D2699
Pressão de Vapor ¹ a 37,8 °C, kPa máx	69,0.	Avalia a tendência da gasolina de evaporar-se. Deve ser adequada para garantir a partida fácil do motor e não interromper a passagem do combustível ao sistema de alimentação.	NBR 4149, NBR14156, D4953, D519, D5191, D5482
Goma, mg / 100 ml máx.	5	Indica a formação de goma em função da reação natural entre olefinas, ar e calor. Pode provocar depósitos e obstruções.	NBR 14525, D381
Período de Indução a 100°C, minutos	360	Indica o período de vida útil da gasolina durante a estocagem	NBR 14478, D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	1	Verifica a tendência à corrosão nas partes metálicas do motor.	NBR14359, D130
Enxofre, % massa máx.	0,10	Ação corrosiva no motor, deterioração do óleo lubrificante, formação e emissão de gases tóxicos.	NBR 6563, NBR14533, D1266, D54, D4294, D3120, D2622
Benzeno, % vol máx.	1,0	Composto cancerígeno.	D3606, D6277, D5443, D3237
Chumbo, g/L máx.	0,005	Possui elevada toxidez e é um envenenador dos catalisadores utilizados nos conversores catalíticos.	—
Hidrocarbonetos, % vol:		Controlar emissões atmosféricas e inibir adição de solventes.	MB 424, D1319
Aromáticos, máx.	45		
Olefínicos, máx.	30		

Fonte: Adaptado de Takeshita, 2006, p. 12.

Para o diesel, também são necessários padrões de especificação, conforme as características do composto e suas respectivas formas de refino e comércio (QUAD. 3).

Quadro 3 - Especificações do óleo diesel segundo a Resolução nº 15 da ANP

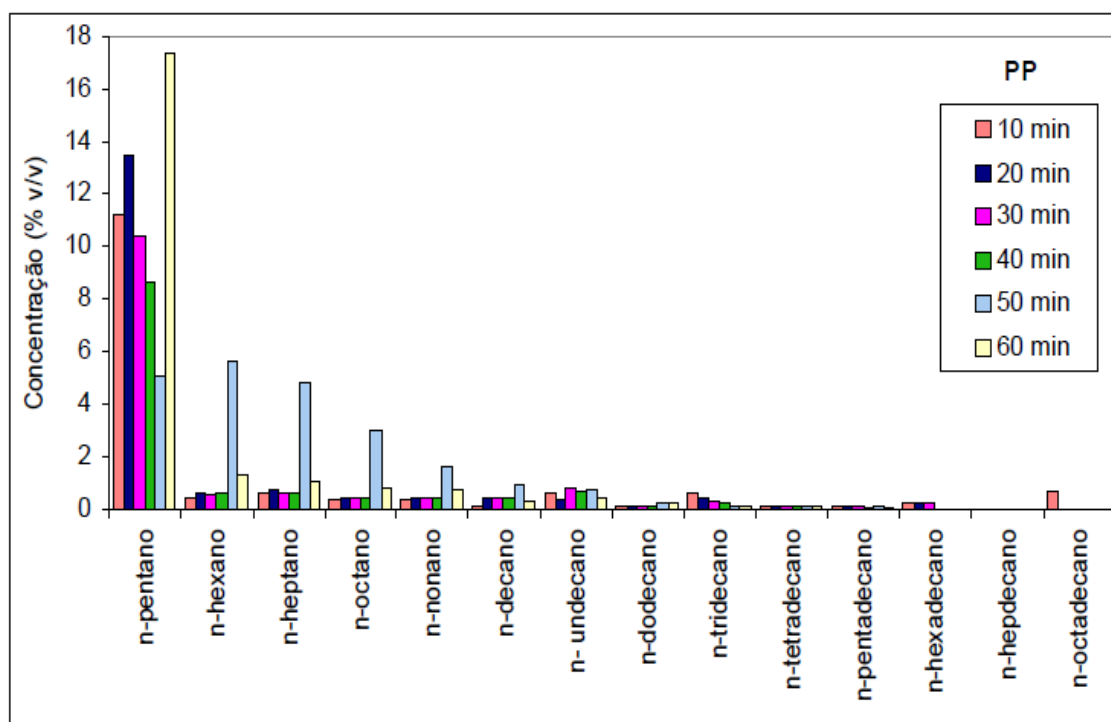
CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor		-	Vermelho	Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0 (3)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel, (4)	% vol.	2,0	2,0	Espectrometria de Infravermelho	
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	2.000	NBR14875 - NBR14533 -	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
10 % vol., recuperados		Anotar			
50 % vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0			
85 % vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
90 % vol., recuperados		Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598 -	D 56 D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40 °C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0		NBR 10441	D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín. (6)	-	42		-	D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10 % finais da destilação, máx.	% massa	0,25		NBR 14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,010		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1		NBR 14359	D 130

CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05		NBR 14647	D 1796
LUBRICIDADE					
Lubricidade, máx. (7)	mícron	460	-		D 6079

Fonte: Adaptado de Santos, 2009, p. 8.

Ao analisar separadamente os destilados produzidos pela pirólise de cada polímero, pode-se observar que há uma tendência ao surgimento de elementos que favoreçam a produção de gasolina e querosene e tem-se também uma pequena taxa de compostos que poderiam vir a ser utilizados na produção de diesel. O polímero que mais apresentou taxa de produção de compostos a serem utilizados na produção de gasolina foi o PP (GRAF. 12), com taxas de produção de n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano de aproximadamente 18, 6, 5 e 4% respectivamente.

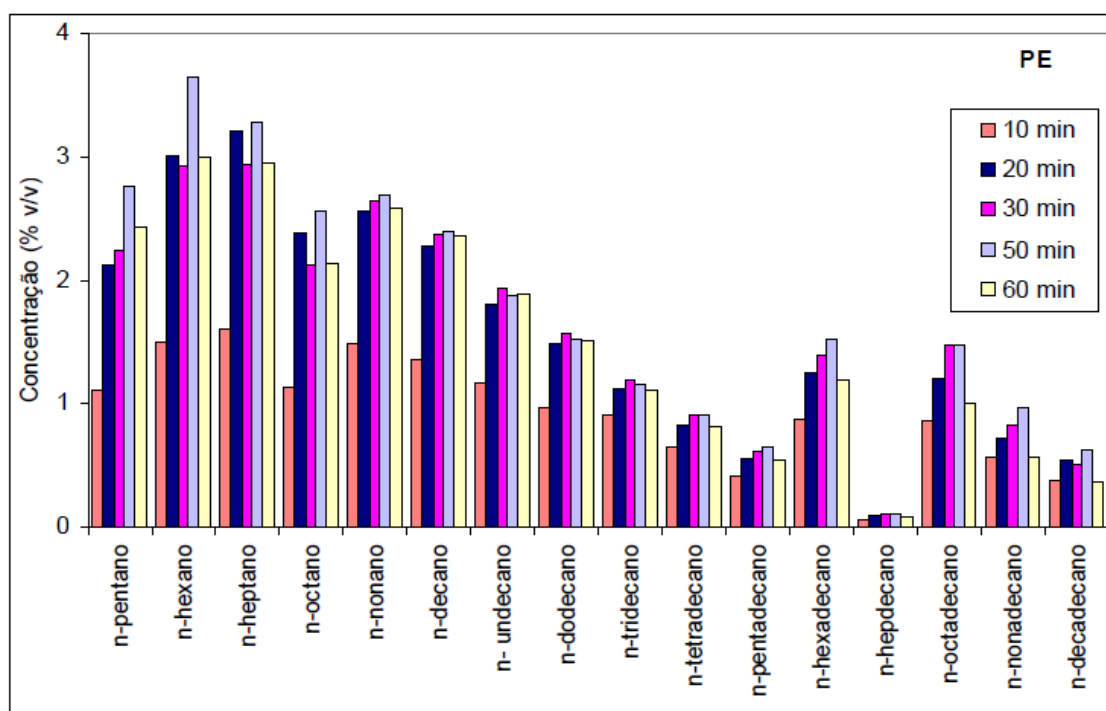
Gráfico 12 - Efeito do tempo de reação na formação de alcanos lineares na fração líquida de pirólise de PP.



Fonte: Costa, 2006, p. 120.

Ao contrário do PP, na análise feita através do PE (GRAF. 13) nota-se uma baixa considerável na concentração de alcanos lineares no líquido obtido, onde o máximo alcançado foi de aproximadamente 4% de n-hexano no tempo de reação de 50 min.

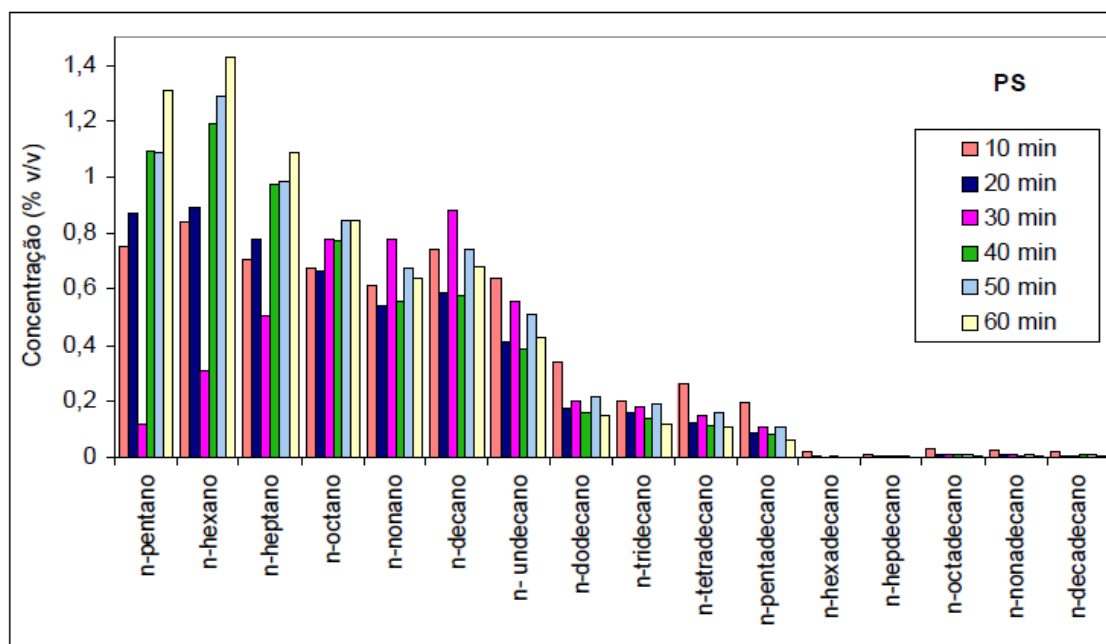
Gráfico 13 - Efeito do tempo de reação na formação de alcanos lineares na fração líquida de pirólise de PE.



Fonte: Costa, 2006, p. 116.

A concentração de alcanos obtidos através da pirólise do PS (GRAF. 14) alcançou baixos índices, em que a máxima concentração encontrada foi de aproximadamente 1,4% com um tempo de reação de 60 min.

Gráfico 14 - Efeito do tempo de reação na formação de alcanos lineares na fração líquida de pirólise de PS.



Fonte: Costa, 2006, p. 117.

Enfim, pode-se concluir que através da pirólise dos polímeros PP, PE e PS é possível obter os principais compostos para a produção de combustíveis, que são de suma importância para a população, em que a pirólise do PP apresentou geração de destilados com maiores concentrações (até aproximadamente 17,5% de n-pentano) de hidrocarbonetos aproveitáveis no processo de produção de combustíveis. Em taxas de concentrações menores se encontram o PE e PS, que apesar de possuírem índices baixos, também é possível obter os mesmos compostos (alcanos lineares).

6.2 Segunda análise

Na segunda análise, Saiote (2012) analisou primeiramente cada componente polimérico utilizado na pirólise (TAB. 4) para verificar as diferenças existentes entre eles como energia por unidade de peso, percentuais de umidade, e outras características próprias de cada um.

Tabela 4 - Resultados da análise elementar imediata, relativo aos polímeros.

Propriedade do polímero	PE	PP	PS
PCS (kJ.kg^{-1})	46 390	37 605	38 950
PCI (kJ.kg^{-1})	43 290	35 100	37 380
C (%)	84,8	70,5	86,1
H (%)	14,5	11,6	7,4
N (%)	0,3	0,5	6,1
S (%)	0,3	<0,1	<0,1
Humidade (% m/m)	0,0	0,1	0,3
Teor em cinzas (% m/m)	0,1	17,2	0,0
Matérias voláteis (% m/m)	99,8	82,6	99,5
Carbono fixo (diferença % m/m)	0,1	0,1	0,2

Fonte: Saiote, 2012, p. 65.

O reator, possui um volume de 1 dm^3 (1 litro), com pressão inicial de 0,41 MPa e uma taxa de aquecimento de 4,4 e 6,2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. foi implantado em sua parte superior um medidor de pressão e um termopar tipo K, para a manutenção de suas condições de operação, além de um saco coletor de amostras gasosas.

Conduzido com a introdução no meio reacional de um catalisador zeólito (ZSM-5) com área superficial de $105 \text{ m}^2/\text{g}$, densidade média de $0,80 \text{ g}/\text{cm}^3$ e dimensões médias de $89 \mu\text{m}$. Este catalisador é conhecido como Máximum Olefins Additive (MOA), amplamente utilizado nas refinarias de petróleo para controlar a octanagem (teor de n-octanos) de combustíveis.

As reações ocorreram de duas formas, na primeira, a reação foi realizada de forma individualizada, ou seja, uma matéria prima de cada vez. Já na segunda, foram feitas misturas cujo autor chamou de "MIX", obedecendo os padrões pré-estabelecidos de 65, 18 e 17% de polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) respectivamente. Após a reação ter sido concluída, notou-se uma perda de 3 a 10% de massa total inicial, provocada possivelmente pelo escape de gases na mudança de fase dentro do reator.

A confecção das misturas e suas condições de operação estão detalhadas na TAB. 5, para facilitarem as análises e a comparação das formas adotadas.

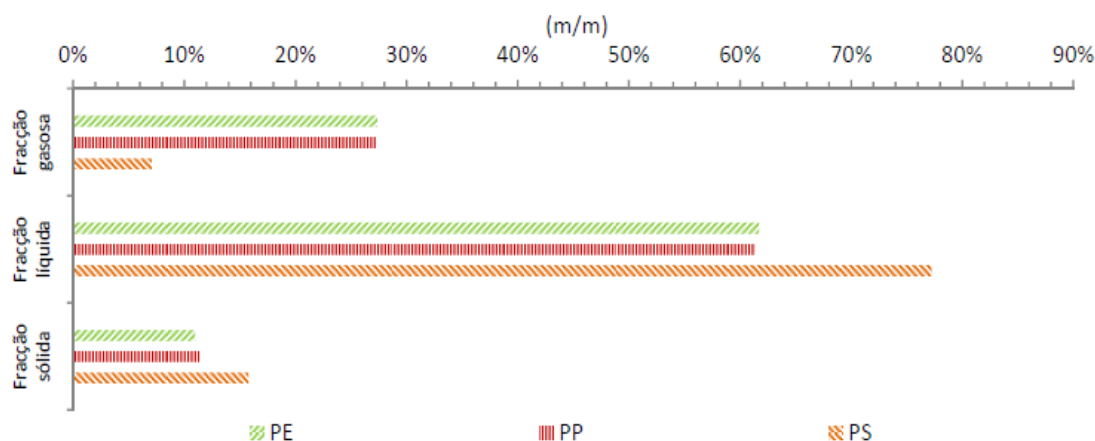
Tabela 5 - Valores das variáveis de operação utilizados nos diferentes ensaios de degradação de plásticos separados e da mistura destes.

Referência do ensaio	PE	PP	PS	Mix1	Mix2	Mix3	Mix4	Mix5	Mix6	Mix7
Temperatura (°C)	400	400	400	400	350	370	370	370	370	370
Tempo (min)	30	30	30	30	30	30	20	10	15	20
Pressão (MPa)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	4,8	4,9	5,4	4,9	5,7	4,7	5,1	5,5	5,5	6,2
Massa de ZSM-5 (g)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	0
Massa de PE (g)	70	0	0	46	46	46	46	46	46	65
Massa de PP (g)	0	70	0	13	13	13	13	13	13	18
Massa de PS (g)	0	0	70	11	11	11	11	11	11	17

Fonte: Saiote, 2012, p. 70.

Após a separação e pesagem dos materiais, iniciou-se o processo de pirólise onde todos os componentes foram analisados separadamente, para que se pudesse visualizar graficamente em termos mássicos (GRAF. 15) o resultado gerado pela queima.

Gráfico 15 - Rendimento mássico das frações sólida, líquida e gasosa, obtidas nos ensaios de PE, PP e PS.



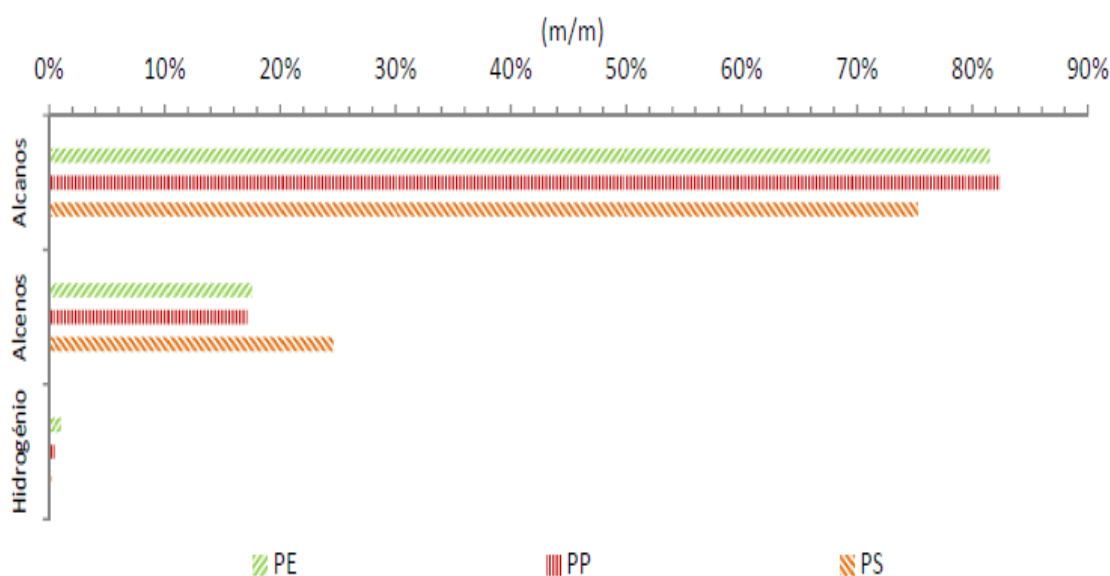
Fonte: Saiote, 2012, p. 80.

Nota-se que não houve diferença significativa entre os valores encontrados entre PP e PE, porém ao analisar o PS é possível observar que o mesmo produziu uma fração mássica líquida muito superior que os demais, e automaticamente menos fração mássica gasosa. Isso se dá, pela dificuldade de “quebra” das ligações

presentes na composição de PS, em que a temperatura máxima (400 °C) não foi suficiente para promover tal “quebra”.

Ao analisar separadamente os resultados de cada fase destes componentes, é possível notar que a fração de alcanos (GRAF. 16) é muito superior a fração de alcenos na fase gasosa, que pode ser explicado pela desativação momentânea do catalisador, pois se não houvesse essa desativação, a reação promoveria o aparecimento de compostos aromáticos (pesados), devido a este tipo de reação ocorrer nos sítios ácidos do mesmo.

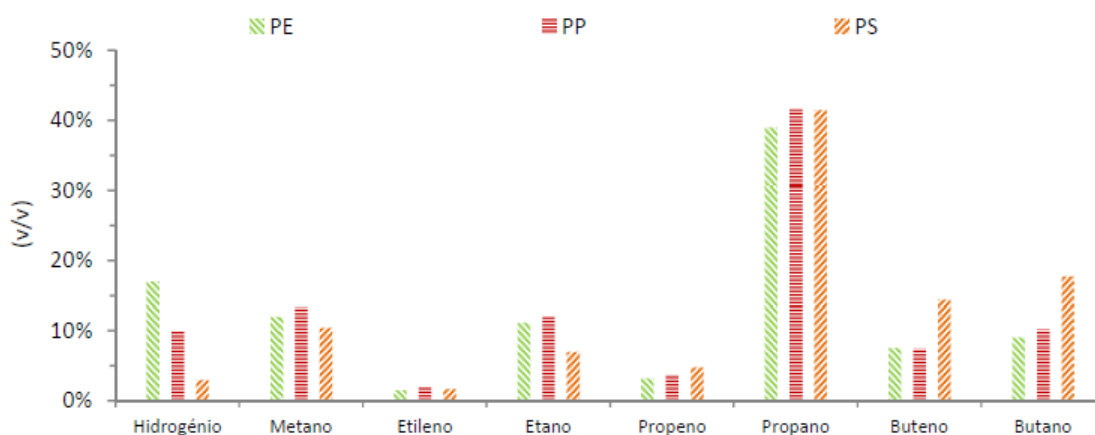
Gráfico 16 - Composição por categorias de compostos, das frações gasosas obtidas em ensaios PE, PP e PS.



Fonte: Saiote, 2012, p. 82.

Por meio de um cromatógrafo gasoso, estes gases foram avaliados para que se obtivesse a composição destes alcanos e alcenos (GRAF. 17) resultantes do processo. Quando comparado com o estudo feito por Costa (2006), observa-se um substancial aumento dos valores volumétricos de alcenos o que já era esperado, pois a presença do catalisador promoveria o aparecimento de compostos desta natureza.

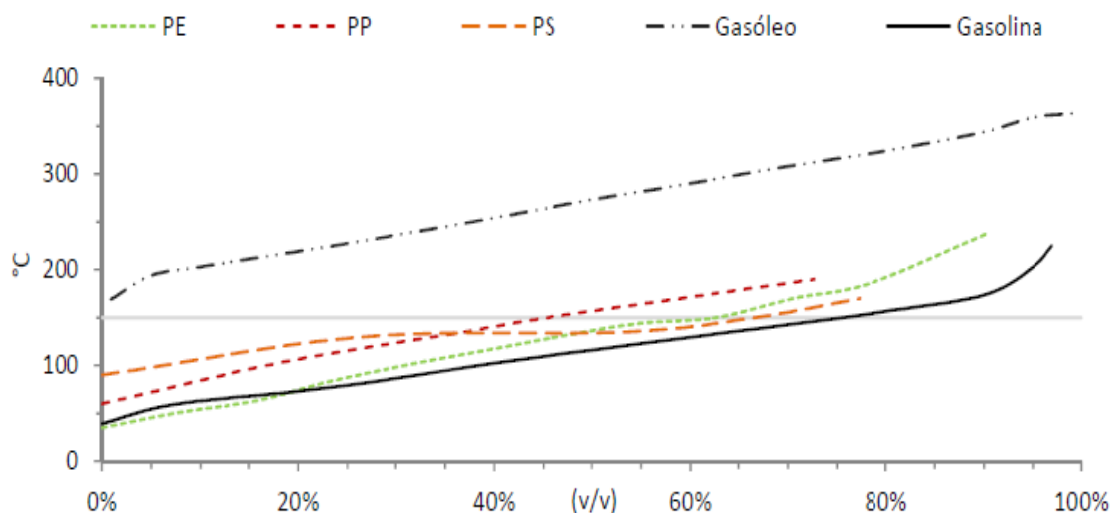
Gráfico 17 - Distribuição relativa volumétrica dos compostos presentes nas frações gasosas obtidas no ensaio PP, PE e PS.



Fonte: Saiote, 2012, p. 84

Para a fase líquida, foi elaborado um gráfico cujo objetivo é comparar as curvas obtidas através da pirólise dos compostos poliméricos, com curvas de destilação de combustíveis (GRAF. 18) pré-estabelecidas pela literatura, como feito anteriormente nos estudos de Costa (2006), para que com isso, possa-se verificar a semelhança entre os compostos obtidos e os compostos combustíveis de interesse comercial.

Gráfico 18 - Curvas de destilação das frações líquidas obtidas no ensaio PP,PS e PE.



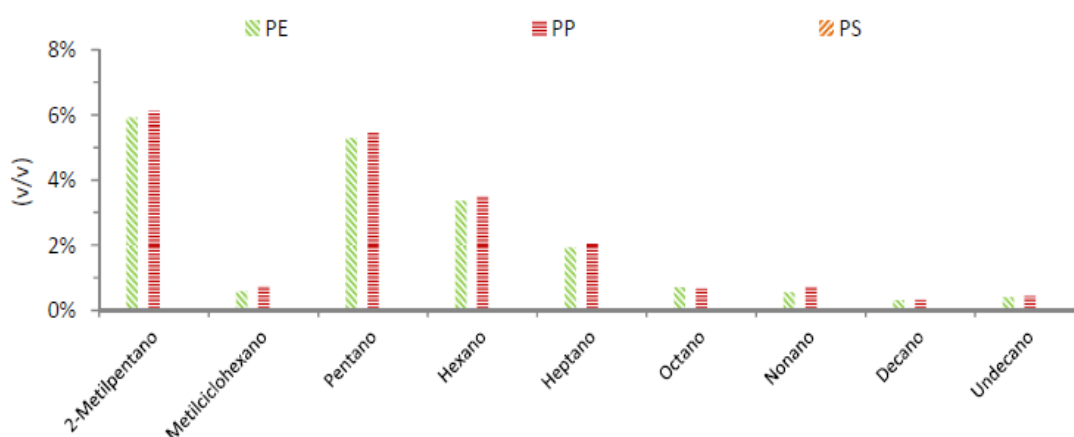
Fonte: Saiote, 2012, p. 87.

Nota-se uma diferença considerável entre as taxas volumétricas obtidas entre os plásticos utilizados, tendo como maior percentagem de compostos líquidos o PE.

Toda as curvas expostas, apresentam uma tendência de proximidade com a curva padrão de gasolina, o que se leva a crer na possibilidade de este líquido ser utilizado em sistemas de motores, que tenham como princípio o ciclo de Otto.

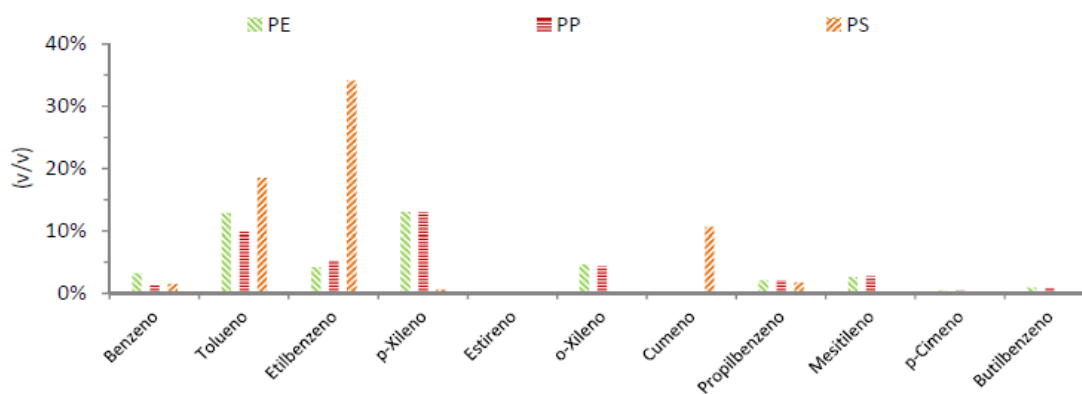
A composição do líquido destilado, apresentou duas classes de compostos, alifáticos (GRAF. 19) e aromáticos (GRAF. 20), os mesmos foram determinados por GC-TOFMS (Cromatógrafo gasoso bi-dimensional), o que facilitou a determinação, pois é um equipamento utilizado para operar em sistemas complexos de separação química.

Gráfico 19 - Distribuição relativa volumétrica dos compostos alifáticos presente nas frações líquidas nos ensaios de PP, PS e PE.



Fonte: Saiote, 2012, p. 89.

Gráfico 20 - Distribuição relativa volumétrica dos compostos aromáticos presente nas frações líquidas nos ensaios de PP, PS e PE.



Fonte: Saiote, 2016, p. 89.

Observou-se, após a destilação, a superioridade volumétrica de compostos alifáticos de PE sobre PP, o que já era esperado devido as grandes cadeias formadoras de PP, que encontrou dificuldades de reagir no interior do catalisador. Portanto, a reação de PE originou estruturas com 5 a 14 carbonos, enquanto para a reação de PP formaram estruturas com até 14 carbonos.

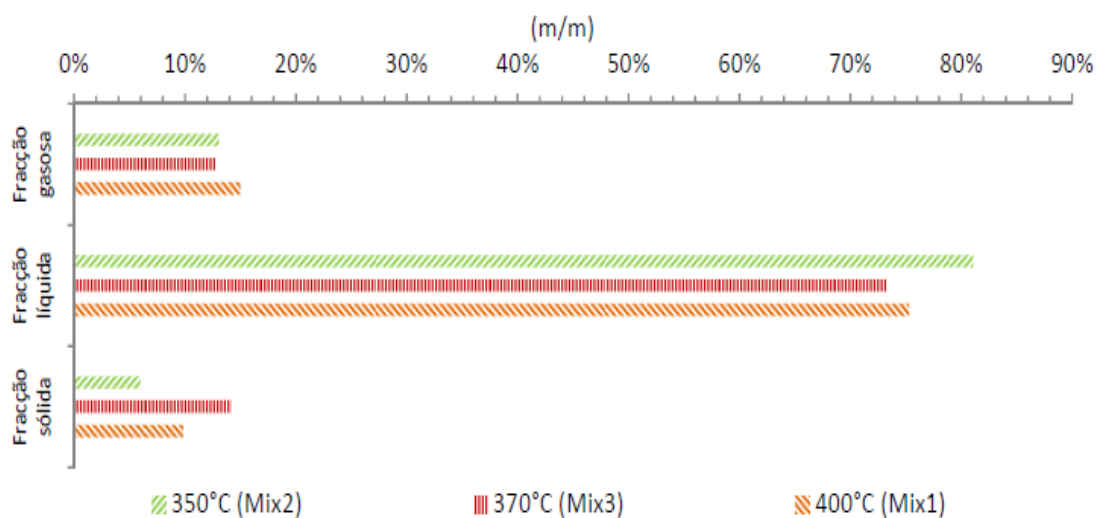
Em todas as reações, ocorreram a geração de parafinas e olefinas lineares, ramificadas e cíclicas. Já no caso do PS, foram identificados compostos de maioria aromática, porém também foram identificados compostos alifáticos, que não foram determinados devido ao baixo valor de similaridade dos compostos presentes no banco de dados do equipamento e por terem massa molecular inferior à do benzeno.

O estudo de Saiote (2012), foi ainda além ao de Costa (2006), pois ele promoveu a interação entre os polímeros alterando a porcentagem de suas composições, a fim de comparar o comportamento da mistura na produção de alcanos e alcenos, além de avaliar a influência da temperatura e do tempo de reação.

Saiote (2012), pôde chegar à conclusão de que quando o PE e o PS são misturados na proporção 1:1, o PS provoca um aumento na degradação de PE, devido aos íons formados pela degradação do PS na presença de catalisadores, entretanto, em testes puramente termogravimétricos também é possível verificar tal comportamento. Notou-se também, que houve um aumento na velocidade de reação da mistura de PE, PS e PP na presença de zeólito, quando comparados individualmente, confirmando a suposição anterior sobre os íons liberados pela degradação de PS.

As misturas foram feitas sempre na mesma proporção, com exceção do “Mix 7”, que não houve a presença do catalizador. Com isso, verificou-se os resultados das reações em relação as frações gasosas, líquidas e sólidas (GRAF. 21), oscilando as variáveis básicas do processo, como tempo de reação, taxa de aquecimento e temperatura máxima, mantendo a mesma pressão (60 MPa) em todas as reações.

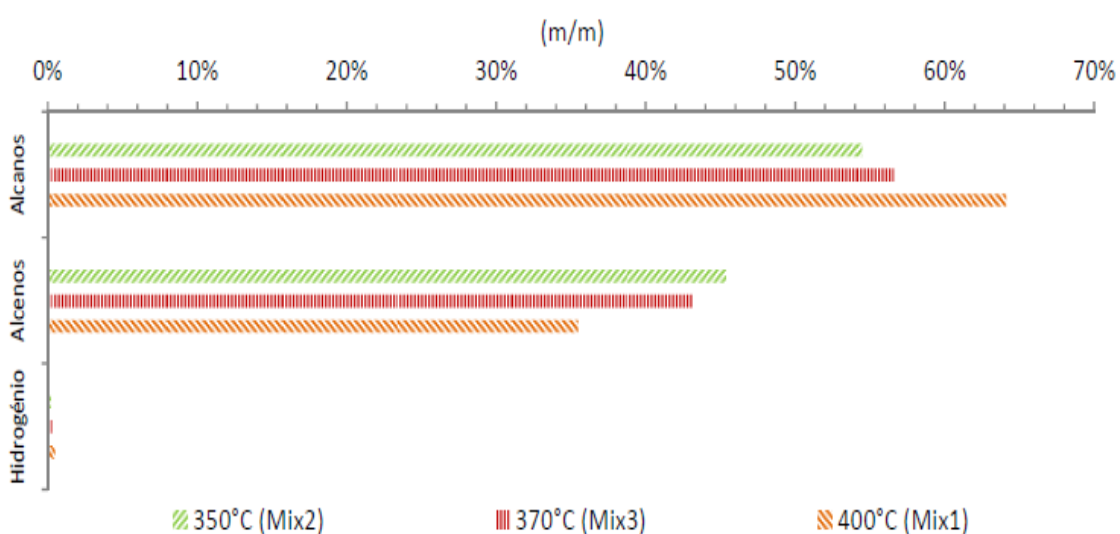
Gráfico 21 - Rendimento mássico das frações gasosas, líquidas e sólidas obtidas no ensaio a 350, 370 e 400°C.



Fonte: Saiote, 2012, p. 95.

Comparando as frações gasosas obtidas pelas misturas 1, 2 e 3, cuja única diferença na reação foi a alteração nas temperaturas, pode-se observar que o processo que utiliza a maior temperatura, tende a exibir resultados com maiores níveis de alcanos (GRAF. 22).

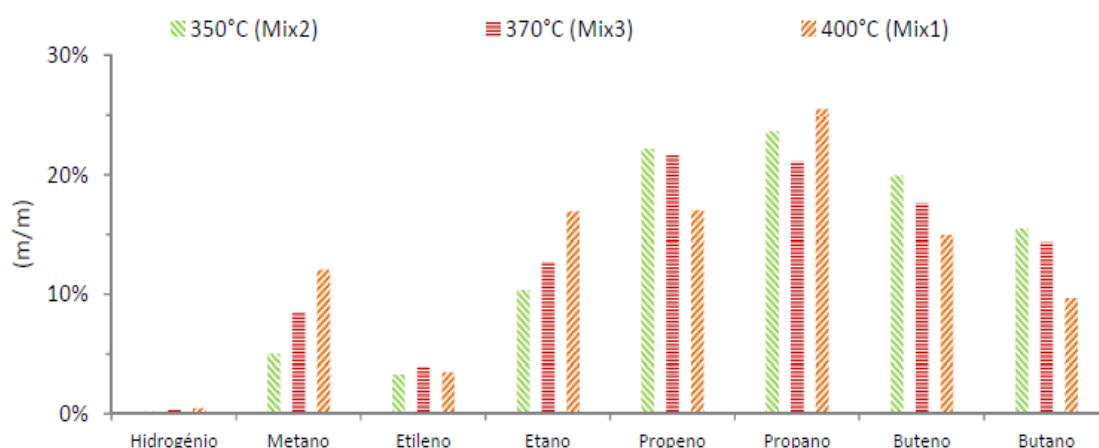
Gráfico 22 - Composição por categorias de compostos, das frações gasosas obtidas nos ensaios a 350, 370 e 400°C.



Fonte: Saiote, 2012, p. 96.

As composições destes gases também foram identificadas e conforme já esperado, constatou-se maiores níveis de metano, etano, propano em relação aos seus respectivos correspondentes da classe alceno (GRAF. 23).

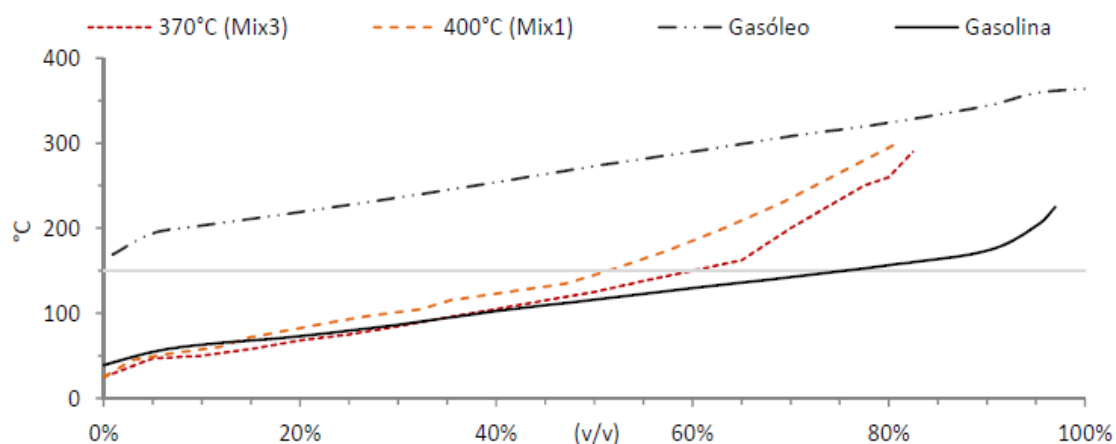
Gráfico 23 - Distribuição relativa mássica dos compostos presentes nas frações gasosas dos ensaios a 350, 370 e 400°C.



Fonte: Saiote, 2016, p. 96.

Portanto, ao analisar todos os compostos das frações gasosas obtidos na pirólise das misturas 1 e 3, chegaram-se as curvas de destilação para a comparação com as curvas padrões de diesel e gasolina (GRAF. 24), aproximando assim do objetivo central do estudo que é a obtenção de compostos combustíveis.

Gráfico 24 - Curvas de destilação das frações líquidas obtidas nos ensaios de 370 e 400 °C

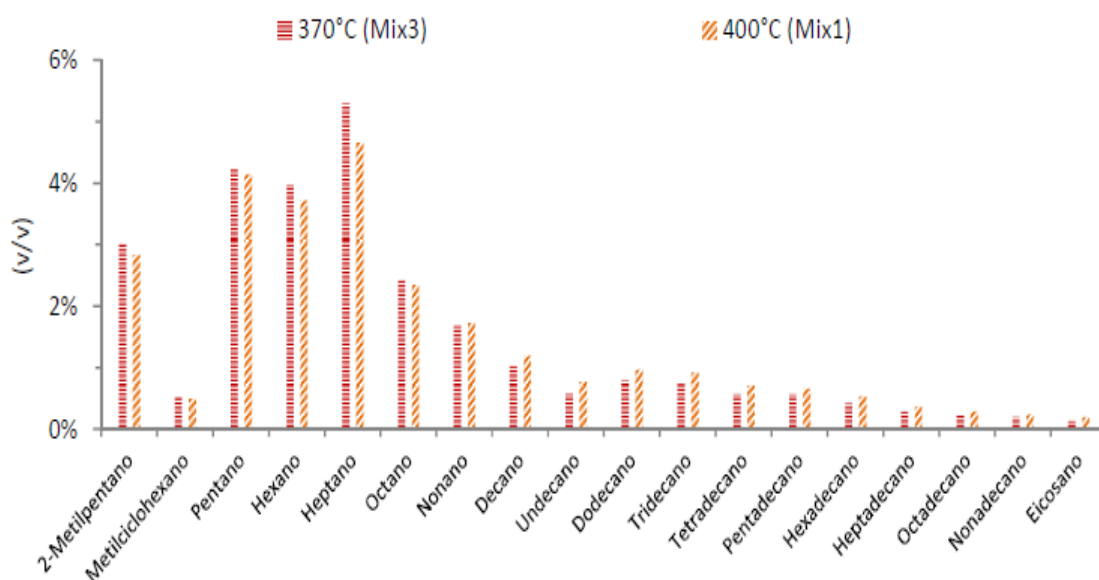


Fonte: Saiote, 2012, p. 99.

Ao analisar a fração líquida da reação, avaliou-se os resultados obtidos apenas na mistura 1 e 3, cujas temperaturas são 400 e 370 °C, isso porquê apenas nestes ensaios, alcançou-se compostos líquidos na temperatura ambiente.

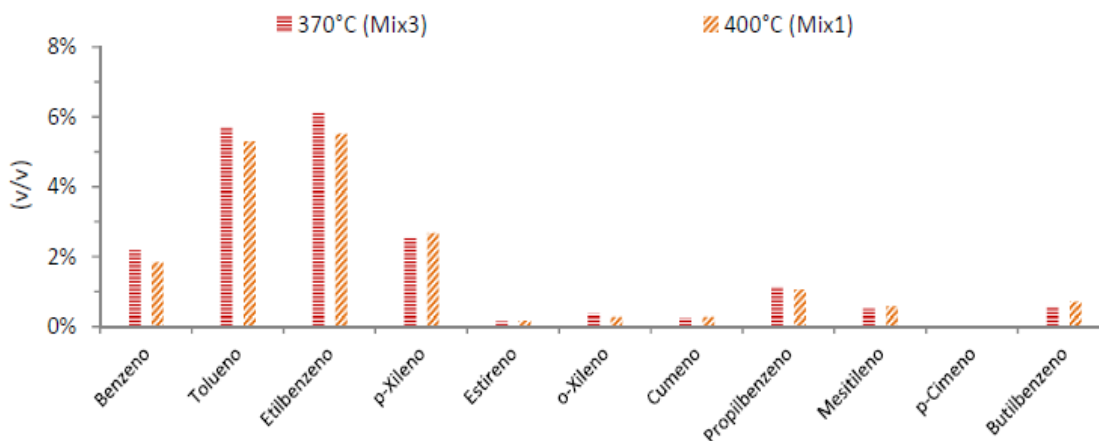
Como mostrado no GRAF. 24, a diferença de temperatura não teve uma influência relevante na reação, quando os quesitos avaliados foram a produção de compostos alifáticos e aromáticos, o que é favorável para o processo em termos de economia energética. Os maiores níveis de compostos alifáticos, foram identificados entre os hidrocarbonetos C₅ e C₁₀, enquanto os compostos aromáticos foram identificados entre C₆ e C₈ (GRAF. 25).

Gráfico 25 - Distribuição relativa volumétrica dos compostos alifáticos presentes nas frações líquidas obtidas nos ensaios a 370 e 400 °C.



Fonte: Saiote, 2012, p. 99.

Gráfico 26 - Distribuição relativa volumétrica dos compostos aromáticos presentes nas frações líquidas obtidas nos ensaios a 370 e 400 °C.



Fonte: Saiote, 2012, p. 100.

É importante salientar também, o rendimento mássico obtido nos ensaios realizados na fase líquida, que sinalizará a melhor eficiência da reação. Para isso, avaliou-se em quais situações foram alcançados líquidos voláteis de baixa viscosidade, em que se chegou à conclusão que as reações que ocorreram com tempos iguais ou superiores a 20 min, possuíam essas características.

Com tudo, analisou-se também os demais resultados encontrados para tempos de reações inferiores, porém estes possuem alta viscosidade por serem compostos mais pesados.

Como no estudo de Costa (2006), a fração sólida foi separada das demais e descartada, pois, para que se efetue a reação desses compostos, a fim de aproveitá-los, demandaria uma grande quantidade de energia (calor), para que se completasse a quebra dos compostos presentes, condição essa inviável devido as limitações dos equipamentos.

6.3 Terceira análise

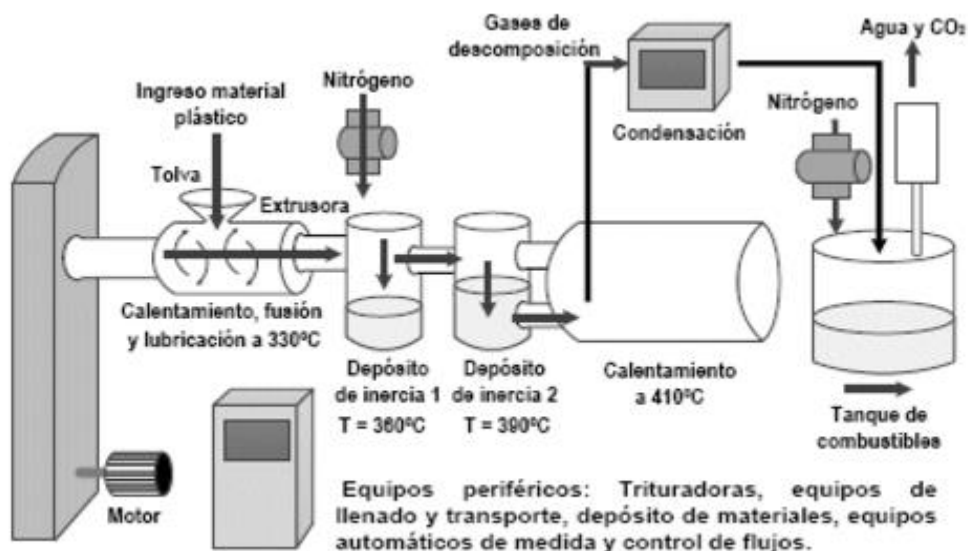
Segundo Homma; Chimin (2014), a reciclagem de plásticos para a obtenção de energia ou combustíveis, é uma possibilidade de solução para diversos problemas ambientais, problemas estes que fugiram do controle humano. A partir disso, pôde-se montar um estudo que utilizasse polímeros amplamente utilizados no dia-a-dia, como

matéria prima para a produção de líquidos combustíveis por meio da pirólise de polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), politereftalato de etila (PET) e Polimetacrilatos (PMMA).

Para a pirólise destes materiais, algumas etapas foram seguidas a fim de concluir o processo demonstrado na FIG. 8:

1. Moenda dos resíduos plásticos até a granulometria de 15mm.
2. Alimentação do extrusor.
3. Reator começa a aquecer e agitar os reagentes a fim de obter uma temperatura uniforme.
4. Reator chega a temperatura de gaseificação (300 a 420 °C) em condições anaeróbias.
5. Os materiais plásticos se alojam no fundo da câmara assim como o alcatrão (<5%) para que sejam separados.
6. Passagem do gás por um conversor catalítico e se converte em frações de destilado através do processo de craqueamento catalítico.
7. O destilado é enviado para os condensadores e posteriormente para os tanques de recuperação.
8. Os gases não condensados são purificados e retornam como combustíveis para alimentar o reator.
9. Do tanque de recuperação o produto é enviado para a centrífuga para a retirada de contaminantes (água e carbono).
10. O destilado puro é enviado ao tanque de reserva e depois para os tanques de armazenamento, para o seu uso como diesel e gasolina.

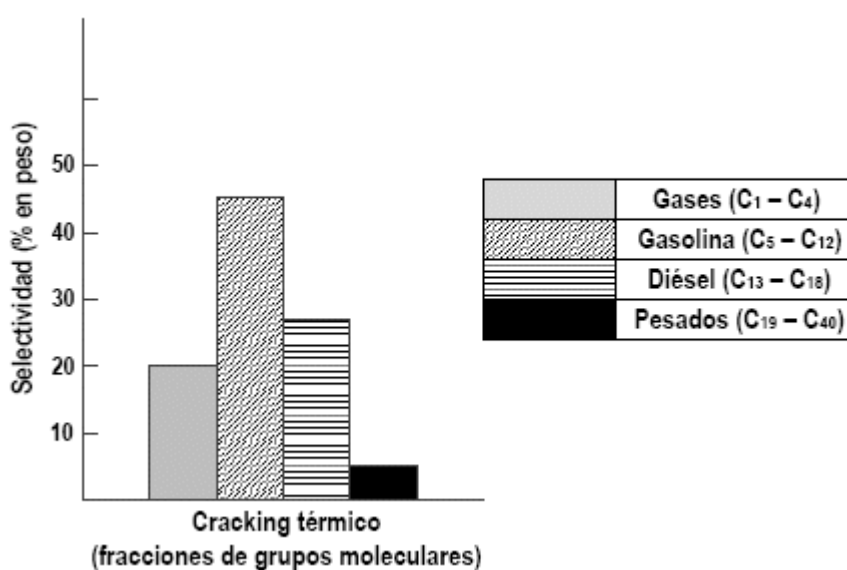
Figura 10 - Processo global do processo pirolítico.



Fonte: Homma; Chimin, 2014, p. 35.

Após o processo pirolítico, os líquidos foram analisados e verificou-se que por meio da metodologia adotada, foi possível converter os plásticos em combustíveis leves médios e pesados como mostrado no GRAF. 27, através da despolimerização térmica de 1 Kg de plásticos, com um tempo de reação de 60 min., utilizando 1KWh de energia, gerando 250 g de combustíveis.

Gráfico 27 - Seletividade de produtos.



Fonte: Homma; Chimin, 2014, p. 36.

Com base no que foi apresentado na primeira e na segunda análise, observou-se uma similaridade no procedimento de pesquisa e conseqüentemente no procedimento experimental, porém com algumas particularidades como o uso de catalisadores no segundo estudo, que comprovou a eficiência da reação em um tempo de reação mais curto, entretanto, não se pode atribuir esta superioridade apenas ao catalizador, haja vista que a segunda pirólise foi operada em um nível de pressão muito superior. Já no terceiro estudo, apesar de utilizarem um procedimento diferente, o objetivo de gerar combustíveis através do plástico foi alcançado, mesmo utilizando alguns polímeros diferentes (PET e PMMA), o que gera uma divergência no meio científico, pois para alguns pesquisadores, a pirólise de plásticos como o PET são inviáveis em termos de segurança de operação.

Enfim, ainda que em escala experimental, os estudos se mostraram satisfatórios, quando o parâmetro de análise se baseia na produção de líquidos e gases combustíveis, pois em todos os estudos, foram apresentados volumes consideráveis de hidrocarbonetos combustíveis, desde os mais leves até os mais pesados.

7 CONCLUSÃO

O processo de pirólise, embora tenha uma maior visibilidade nos dias atuais, ainda sim é um processo pouco divulgado, principalmente em âmbito acadêmico. Entretanto, durante a realização deste estudo, foi possível notar o quão importante ele pode ser para a resolução de um problema tão grande, que assola o mundo.

Desde a seletividade dos polímeros, até o líquido combustível obtido, algumas variáveis foram controladas para que o processo chegasse ao fim e acima de tudo, com resultados satisfatórios. Pôde ser observado em todos os estudos analisados, que a faixa de temperatura para alcançar um líquido combustível semelhante aos que são utilizados comercialmente variam entre aproximadamente 370 a 420 °C, sejam eles com a presença de catalisadores ou não, porém, aqueles processos que utilizam catálise chegam aos mesmos resultados com tempos de reações consideravelmente inferiores (30 min). Os estudos foram realizados em pressões diferentes, e nenhum dos autores comentou sobre os efeitos dela no processo, por outro lado, o tempo de reação foi determinante para a seletividade dos compostos de interesse.

Foram utilizadas duas rotas de conversão diferentes, a pirólise processada em batelada como expressas na primeira e na segunda análise e a pirólise processada em fluxo contínuo apresentada pela terceira análise, todas conseguiram alcançar seus objetivos de obterem líquidos e gases combustíveis com uma maior produção no processo de fluxo contínuo, o que já era esperado devido a maior carga de polímeros que alimentou o reator, chegando a 250 g de combustíveis tendo eles valores aproximados de 20, 50, 30 e 5% de gases, líquido semelhante a gasolina, líquido semelhante ao diesel e líquido pesado respectivamente.

Enfim, o processo de despolimerização térmica tem grandes vantagens cuja principal delas é a baixa complexidade do processo e uma demanda relativamente baixa de consumo de energia, haja vista que muito daquilo que não pode ser processado, volta para o reprocessamento ainda com um poder energético alto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Flávia Oliveira Monteiro da Silva; FORTE, Maria Madalena de Camargo; LIBERMAN, Susana Alcira. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs. **Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia. São Carlos, SP. Vol. 16, n. 1 (jan./mar. 2006), p. 71-78, 2006.**

ALMEIDA, MBB de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gásóleo em craqueamento catalítico.** Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2008. Disponível em: <http://epqb.eq.ufrj.br/download/bio-oleo-a-partir-da-pirolise-rapida.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2019.

ALMEIDA, Suelen Rodrigues. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos.** 2010. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/29714>. Acesso em 15 ago. 2019.

CANDIAN, Livia Matheus. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais.** São Carlos, 2007. Disponível em: http://web.set.eesc.usp.br/static/data/producao/2007ME_LiviaMatheusCandian.pdf. Acesso em 15 ago. 2019.

CARASCHI, José Cláudio; LEÃO, Alcides Lopes. **Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos.** Acta Scientiarum, v. 24, n. 6, p. 1599-1602, 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Jose_Caraschi/publication/266878369_Avaliac_ao_das_propriedades_mecanicas_dos_plasticos_reciclados_provenientes_de_residuos_solidos_urbanos/links/54b918870cf2c27adc491404.pdf Acesso em: 02 set. 2019.

CASTRO, Daniel E.. **Reciclagem e sustentabilidade na indústria automobilística.** Belo Horizonte: Rona Editora LTDA, 2012. 220 p.

COSTA, Paula. **Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos**, 2006. Disponível em:

<http://repositorio.ineg.pt/handle/10400.9/415> Acesso em 1 ago. 2019.

COUTINHO, Fernanda; MELLO, Ivana L.; SANTA MARIA, Luiz C. de. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. Polímeros: ciência e tecnologia, v. 13, n. 1, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v13n1/15064.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2019.

<<https://www.ctborracha.com/materiais-de-engenharia/propriedades/comparacao-de-algumas-propriedades-dos-materiais/>> acessado em: 13 out 2019.

DE LIMA, Ana Carolina AC; DA ROCHA, Gabrielle S.; KONAGANO, Noemy Yuri H. **A utilização de plásticos na construção civil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA–COBENGE. 2012. Disponível em: <http://www.abenge.org.br/cobenge/arquivos/7/artigos/104468.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2019.

<<http://www.deltabravoreciclagem.com/>> acessado em 4 out 2019.

FIGUEIREDO, Flávio Augusto Bueno et al. **Pirólise e gaseificação de casca de castanha de caju: avaliação da produção de gás, líquidos e sólidos**. 2009. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/264095>. Acesso em 8 set. 2019.

FOGLER, H. Scott. **CÁLCULO DE REATORES**: O Essencial da Engenharia das Reações Químicas. Tradução: Essentials of chemical reaction engineering. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 569 p. ISBN 978-85-2162162-1.

FREIRE, Maria Teresa de A.; REYES, Felix GR; CASTLE, Laurence. **Estabilidade térmica de embalagens de poli (tereftalato de etileno (PET): determinação de Oligômeros**. Polímeros, v. 8, n. 1, p. 46-53, 1998. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010414281998000100007&script=sci_arttext&tlng=pt> Acesso em: 12 set. 2019.

GOMES MILAGRES, Emerson et al. **Compósitos de partículas de madeira de Eucalyptus grandis, polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades**. Revista *Árvore*, v. 30, n. 3, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/rarv/v30n3/a17v30n3.pdf>. Acesso em: 14 set. 2019.

GONÇALVES-DIAS, Sylmara Lopes Francelino; TEODÓSIO, Armindo Dos Santos De Sousa. **Estrutura da cadeia reversa: “caminhos” e “descaminhos” da embalagem PET**. *Production*, v. 16, n. 3, p. 429-441, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/prod/v16n3/a06v16n3.pdf>. Acesso em: 2 ago. 2019.

HOMMA, Yoshito; DÍAZ CHIMIN, Maribel. **OBTENCIÓN DE GASOLINA Y GASÓLEO, A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS DE DESECHO**. *Revista Tecnológica*, v. 12, p. 35, 2016. Disponível em: http://www.revistasbolivianas.org.bo/scielo.php?pid=S1729-75322016000100007&script=sci_arttext&tlng=es. Acesso em: 17 out. 2019.

ISLABÃO, Genizia Islabão de. **Blendas de polietileno de ultra alto peso molar (PEUAPM) com polietileno linear de média densidade (PELMD) para rotomoldagem**. 2005. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/5645>. Acesso em: 05 set. 2019.

JACQUES, Luis. **História do Plástico**. 2011. Disponível em: www.nossofuturoroubado.com.br/história-do-plastico. Acesso em: 5 mai. 2019.

LÊDO, Samantha. **História do Plástico**. 2015. Disponível em: www.revistadasustentabilidade.wordpress.com/2015/01/140249. Acesso em: 8 mai. 2019.

LIGÓRIO, Caroline. **Agência Envolverde Jornalismo: Sustentabilidade**. 2018. Disponível em: www.envolverde.cartacapital.com.br/onu-meio-ambiente-alerta-para-a-poluicao-por-plasticos-no-planeta. Acesso em: 8 mai. 2019.

LIMA, Luiz Mário Queiroz. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. 3. ed. São Paulo: Hemus livraria, distribuidora e editora, 2004. 227 p. 227 f.

LORA, Electo Eduardo Silva et al. **Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**. Biocombustíveis. Interciência, p. 411-498, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Juan_Martinez46/publication/284163742_Gaseificacao_e_pirólise_para_a_conversao_da_biomassa_em_eletricidade_e_biocombustiveis/links/5728cf3508ae2efbdb7e72f/Gaseificacao-e-pirólise-para-a-conversao-da-biomassa-em-eletricidade-e-biocombustiveis.pdf. Acesso em: 09 set. 2019

MANCINI, Sandro D.; MATOS, Itley G.; ALMEIDA, Rômulo F. **Determinação da variação da viscosidade intrínseca do poli (tereftalato de etileno) de embalagens**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 2, p. 69-73, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v14n2/21572.pdf>. Acesso em: 12 set. 2019.

MONTENEGRO, Ricardo Sá Peixoto; SERFATY, Moysés Elias. **Aspectos gerais do poliestireno**. 2002. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2350>. Acesso em: 12 set. 2019.

MOTA, Assis Mota Assis et al. **Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão**. Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias, v. 5, n. 4, p. 2511-2525, 2015. Disponível em: <http://revistageintec.net/index.php/revista/article/view/574>. Acesso em: 7 ago. 2019.

NEVES, Leandro Camargo; RODRIGUES, Alexandre Couto; VIEITES, Rogério Lopes. **Polietileno de baixa densidade (PEBD) na conservação pós-colheita de figos cv. Roxo de Valinhos**. Revista Brasileira de Fruticultura, p. 57-62, 2002.

Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/rbf/v24n1/9895.pdf>. Acesso em: 6 set. 2019.

PIATTI, Tania Maria; RODRIGUES, Reinaldo Augusto Ferreira. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Alagoas: Editora da Universidade Federal de Alagoas, 2005. Disponível em: http://www.usinaciencia.ufal.br/multimedia/livros-digitais-cadernos-tematicos/Plasticos_caracteristicas_usos_producao_e_impactos_ambientais.pdf. Acesso em: 03 ago. 2019.

PIVA, Ana Magda; NETO, Miguel Bahiense; WIEBECK, Hélio. **A Reciclagem de PVC no Brasil**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 9, n. 4, p. 195-200, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v9n4/6204.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2019.

<https://www.researchgate.net/figure/Figura-Producao-mundial-de-plasticos-por-area-geografica-2003_fig1_313390454> Acesso em: 15 set 2019

SAIOTE, Ricardo Miguel Louro. **Estudo da pirólise catalítica de resíduos plásticos**. 2012. Tese de Doutorado. Disponível em: <https://repositorio.ul.pt/handle/10451/9062>. Acesso em: 10 set. 2019.

SANTOS, Bruno César Diniz Brito dos. **Desenvolvimento, aperfeiçoamento e validação de método cromatográfico para previsão da qualidade e propriedades físico-químicas do óleo diesel tipo B**. 2009. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/97962>. Acesso em: 15 ago. 2019.

SEBIO, Leonard et al. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. 2003. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/255879>. Acesso em: 3 set. 2019.

SHREVE, Norris R.; JR., Joseph A. Brink. **Indústria de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 717 p. 717 f. 1 v.

SOUZA, Michelle A.; PESSAN, Luiz A.; RODOLFO, Antonio. **Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila)(PVC)/argilas organofílicas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 4, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v16n4/01.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2019.

SOUZA, Rafael Eler de. **Utilização de resíduo de mineração para obtenção de madeira plástica**. 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufop.br/handle/123456789/3054>. Acesso em: 20 jul. 2019

TAKESHITA, Elaine Vosniak et al. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos**. 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/89520>. Acesso em: 20 out. 2019.

<<https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/07/polietileno-pe.html>, 2012.> Acesso em: 20 out 2019.

VERONESE, Vinícius Bassanesi. **Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de poliestireno (PS) e copolímeros em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS)**. 2003. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/4609> Acesso em: 24 ago. 2019.

