



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Carneiro, Débora da S.; Marques, Mônica R. da C.
Co-pirólise de Resíduos de Polietileno com Gasóleo Pesado da Bacia de Campos
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, núm. 5, 2011, pp. 347-352
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47021106016>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Co-pirólise de Resíduos de Polietileno com Gasóleo Pesado da Bacia de Campos

Débora da S. Carneiro, Mônica R. da C. Marques
Laboratório de Tecnologia Ambiental, UERJ

Resumo: Neste estudo, quatro misturas de PEBD pós-consumo com gasóleo pesado da Bacia de Campos, em diferentes proporções, foram submetidas à pirólise em atmosfera inerte a 550 °C. Os líquidos pirolíticos foram caracterizados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). A pirólise do gasóleo puro forneceu elevado teor de resíduo e apenas 4% hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel. Por outro lado, a pirólise da mistura de gasóleo com PEBD (na proporção 1/0,5 em m/m) forneceu 20% de hidrocarbonetos leves com elevada produção de óleo pirolítico (96%). Desta forma, pode-se concluir que a pirólise de resíduos plásticos com gasóleo pesado pode ser uma tecnologia promissora não apenas para aumentar a formação de hidrocarbonetos leves derivados de gasóleo pesado como também para o reaproveitamento de resíduos plásticos.

Palavras-chave: Co-pirólise, resíduo plástico, polietileno.

Co-pyrolysis of Polyethylene Waste with the Campos Basin Heavy Oil

Abstract: In this study, four mixtures of LDPE post consumer with heavy gas from the Campos Basin, in different proportions, were subjected to pyrolysis in an inert atmosphere at 550 °C. The pyrolytic liquids were characterized by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). Pyrolysis of pure diesel supplied large amounts of waste oil and only 4% in the range of diesel. On the other hand, the pyrolysis of LDPE mixture of diesel (at the ratio 1/0,5 m/m) provided 20% of light hydrocarbons with high production of pyrolytic oil (96%). The formation of high levels of paraffins and olefins in the range of diesel oil during the co-pyrolysis suggests a promising technology for recycling of plastic waste.

Keyword: Co-pyrolysis, plastic waste, polyethylene.

Introdução

Um dos maiores problemas que a humanidade vem enfrentando e tem se preocupado atualmente é o impacto ambiental negativo causado pela grande geração de resíduos sólidos^[1].

Os plásticos se tornaram materiais indispensáveis para o homem atual e suas aplicações no campo industrial crescem continuamente. Em 2008, o consumo de resinas termoplásticas, no Brasil, foi de 27,5 kg *per capita*^[2]. No entanto, o descarte de embalagens plásticas no lixo comum provoca um aumento significativo no volume de resíduos sólidos acumulados nos aterros.

O plástico não é apenas um material de difícil decomposição no meio ambiente, mas também prejudica o procedimento de degradação de outros materiais^[3,4]. Nos aterros, além de dificultar a compactação do lixo, a impermeabilidade do plástico dificulta as trocas gasosas, criando barreiras para a decomposição dos materiais biodegradáveis^[5].

Diferentes alternativas estão sendo consideradas para a redução do impacto ambiental de resíduos plásticos^[5,6]. No Brasil, a reciclagem mecânica é a mais utilizada. Nesse processo o material descartado é novamente transformado em grânulos para a fabricação de outros produtos^[7]. A reciclagem energética, preferida em alguns países como o Japão, consiste num processo tecnológico de recuperação da energia contida nos resíduos plásticos, através da sua combustão^[8]. Entretanto, a combustão descontrolada pode gerar vários poluentes tóxicos. Finalmente, na reciclagem química, o artefato pós-consumo é convertido em produtos que podem ser utilizados como matérias primas em outros processos. No caso da pirólise, o resíduo é aquecido em atmosfera inerte causando sua despolarimerização e craqueamento^[9,10]. Resíduos de poliolefinas, por exemplo, podem produzir uma mistura de hidrocarbonetos leves com ponto de ebulição na faixa de temperatura entre 35 a 360 °C dependendo das condições de pirólise^[11].

A pirólise de resíduos plásticos apresenta algumas vantagens sobre as demais tecnologias de reciclagem de plásticos, além da possibilidade dos produtos serem utilizados como matérias primas nas refinarias e/ou nas indústrias químicas. Do ponto de vista energético, o processo é autossuficiente, uma vez que os gases produzidos podem ser reaproveitados no sistema como fonte de calor. Outra vantagem é que o processo aceita qualquer tipo de resíduo plástico, até mesmo misturas de artefatos à base de diferentes polímeros^[12].

A pirólise de resíduos plásticos com combustível fóssil (carvão ou gasóleo leve), denominada co-pirólise, tem sido muito investigada por apresentar resultados bastante promissores. Normalmente, se obtém uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de baixa viscosidade^[12-14].

Com a expansão da economia mundial, a indústria do petróleo vem procurando atender cada vez mais a demanda crescente por hidrocarbonetos leves e por produtos petroquímicos básicos^[15]. No Brasil, o local com maior incidência de óleos está em águas profundas da Bacia de Campos, RJ, que produz cerca de 90% de todo o petróleo nacional. Entretanto, este petróleo, por possuir elevada densidade relativa e ser muito viscoso, tem menor valor de mercado quando pirolisado, produz elevado percentual de resíduos sólidos carbonáceos (acima de 15%)^[16].

Devido a esta problemática, novas tecnologias devem ser desenvolvidas para maximizar o craqueamento do óleo pesado brasileiro. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial da técnica de co-pirólise de resíduos plásticos pós-consumo com gasóleo pesado para obtenção de hidrocarbonetos da fração óleo diesel.

Autor para correspondência: Mônica R. da C. Marques, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: monica@pesquisador.cnpq.br

Parte Experimental

A amostra de gasóleo pesado do Campo de Marlim, proveniente da Bacia de Campos e dada pela Petrobras, foi utilizada como recebida. Este óleo possui alta viscosidade e API de 16,6°.

Os frascos para água de injeção para uso hospitalar de PEBD pós-consumo foram picotados manualmente e utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) da amostra de PEBD pós-consumo foi realizada em um equipamento SDT 2960 da TA Instruments. As condições de análise foram: aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C sob atmosfera de N₂, fluxo de gás de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Co-pirólise do resíduo plástico com gasóleo

Amostras contendo 1,0000 g de gasóleo e diferentes proporções de PEBD pós-consumo (aproximadamente 10 a 7%) foram pirolisadas sob atmosfera de nitrogênio a 550 °C por 15 minutos. A unidade de pirólise (Figura 1) é constituída basicamente de um forno vertical e um reator de aço^[17]. Pela extremidade superior do reator, foi adaptada uma válvula para entrada do gás nitrogênio (fluxo de 20 mL/min) e na extremidade inferior um condensador de vidro imerso em um banho de gelo para recolhimento do líquido pirolítico. O sistema opera com base nas normas ASTM D3907-03^[18].

Após 15 minutos de pirólise, o líquido coletado no condensador imerso em banho de gelo foi caracterizado por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A eficiência da pirólise foi avaliada considerando a quantidade mássica percentual de produtos líquidos, gasosos e sólidos gerados.

As análises por CG-EM foram realizadas em um equipamento Varian 1200 L, utilizando uma coluna capilar DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) com a fase estacionária composta por 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano; gás de arraste hélio (pressão de 54 kPa e vazão de 1 mL/min, volume de injeção de 1 µL e modo split 1:20). As condições cromatográficas foram 250 °C a temperatura da interface, gradiente de temperatura da coluna: 40 °C (2 minutos); 10 °C/min até 200 °C (0 minuto); 20 °C/min até 300 °C (10 minutos). A identificação dos compostos foi efetuada comparando-se o espectro de massas de cada composto obtido com os dados da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library, 2005* (Fabricação Varian Inc.).

A fração de óleo diesel foi determinada por cromatografia gasosa de alta resolução – CGAR (equipamento Fabricação Agilent modelo 6820), a partir da área dos picos referentes aos hidrocarbonetos na faixa de C-9 a C-23. As condições cromatográficas foram: coluna capilar DB-5 (25 m × 0,20 mm × 0,33 µm); gás de arraste nitrogênio; temperatura do injetor = 200 °C; temperatura do detector = 310 °C; gradiente de temperatura da coluna - 100 °C (5 minutos); 5 °C/min até 300 °C (0 minuto). Foi utilizado dodecano (Aldrich) como padrão externo.

Todas as amostras foram pirolisadas e analisadas em triplicatas e os percentuais obtidos representaram as médias das respectivas áreas.

A análise por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR (*Perkin Elmer FTIR number one*) foi realizada sobre célula de KBr empregando-se 32 scans e resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

Resultados e Discussão

A análise de termogravimetria (TG) do resíduo de PEBD foi realizada visando estabelecer a faixa de temperatura na qual o

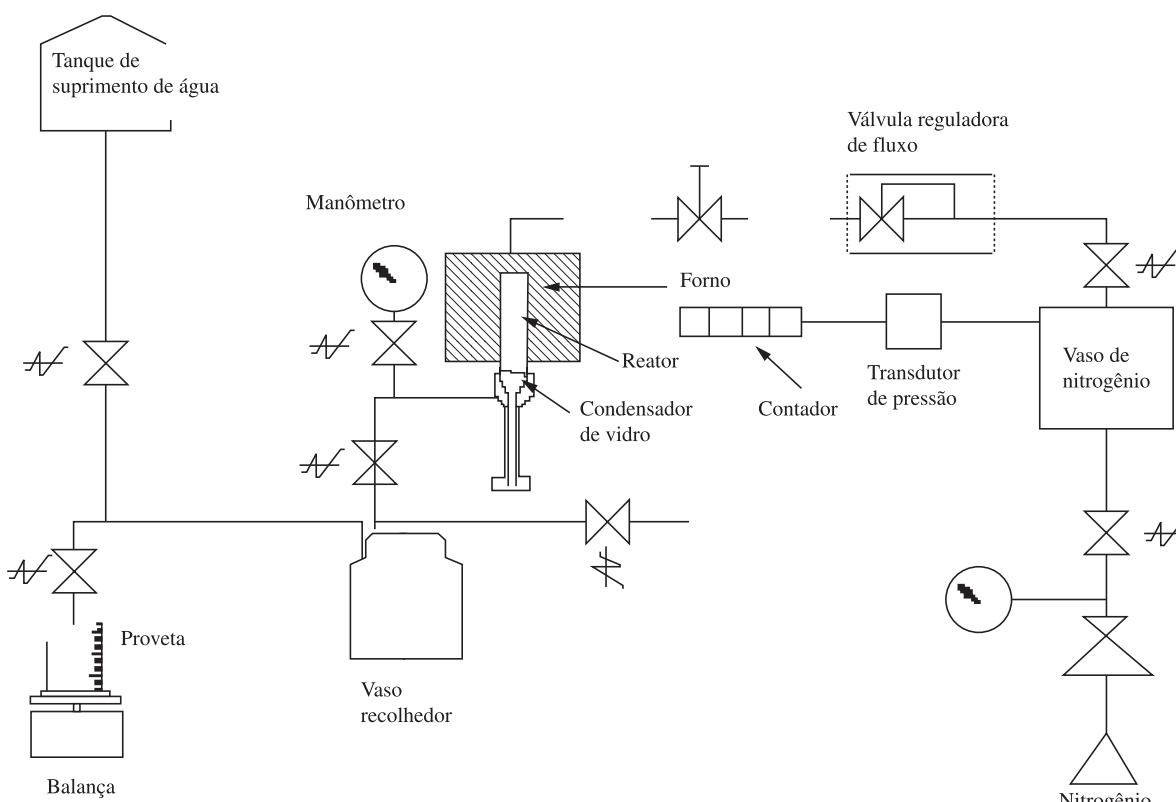


Figura 1. Fluxograma resumido da unidade de pirólise^[17].

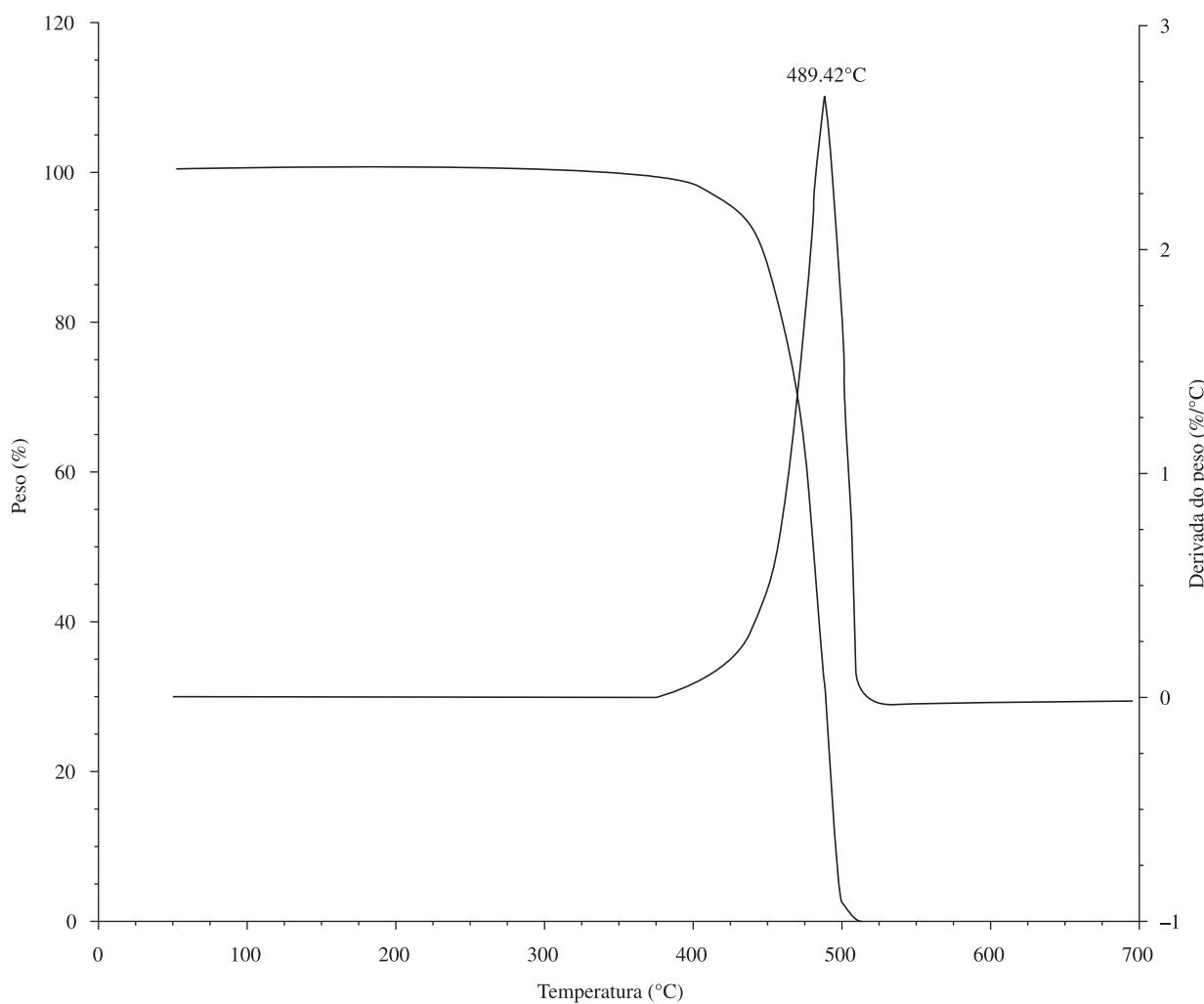


Figura 2. Curva de TG/dTG do frasco de PEBD pós-consumo.

material sofre decomposição térmica, caracterizada pela sua perda de massa^[19]. As curvas TG/DTG (Figura 2) evidenciaram a perda total de massa entre as temperaturas de 400 e 525 °C, sendo que a temperatura máxima de decomposição foi em aproximadamente 490 °C.

Considerando que a decomposição do resíduo de PEBD ocorreu até 525 °C, definiu-se a temperatura de 550 °C como sendo a ideal para a co-pirólise deste material com gasóleo.

Amostras contendo uma massa fixa de gasóleo (1 g) e diferentes proporções de resíduo de PEDB (Tabela 1) foram pirolisadas a 550 °C durante 15 minutos, sob fluxo de nitrogênio. O balanço de massa dos produtos pirolíticos produzidos (gás, óleo e sólido) foram determinados por gravimetria e a fração de óleo diesel (série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos com número de carbonos entre C-9 a C-23) determinada quantitativamente por CGAR. No caso da pirólise dos frascos de PEBD puro foi obtido um rendimento do líquido pirolítico superior a 65% e uma pequena quantidade (menor do que 30%) de resíduo.

A pirólise do gasóleo puro, a 550 °C, forneceu uma quantidade de líquido pirolítico (74% - Tabela 1 – PI-2) ligeiramente superior à obtida na pirólise do frasco de polietileno (66% - Tabela 1 – PI-1). Em termos da produção de resíduos, conforme relatado na literatura^[16], a pirólise térmica do gasóleo puro forneceu 20% de

Tabela 1. Resultados das co-pirólise de frasco de polietileno pós-consumo com gasóleo a 550 °C.

Reação	Amostra		Produtos da co-pirólise (%)			Fração diesel (%)
	PEBD (g)	Gasóleo (g)	Líquido	Resíduo	Gás	
PI-1	1,0000	–	66	29	5	35
PI-2	–	1,0000	74	20	6	4
PI 0,1	0,1000	1,0000	79	12	9	7
PI 0,3	0,3000	1,0000	93	4	3	12
PI 0,5	0,5276	1,0000	95	0	5	20
PI 0,7	0,7315	1,0000	91	5	4	16

Condições: tempo = 15 minutos; temperatura = 550 °C; fluxo de nitrogênio = 20 °C/min.

resíduos, enquanto a pirólise do frasco de PEBD forneceu um teor maior de resíduos (29%). Por outro lado, o resíduo obtido na pirólise do polímero puro possui cor e odor característicos de parafinas, não observados no resíduo do gasóleo. Segundo a literatura^[16], os asfaltenos são os principais precursores dos resíduos da pirólise de gasóleo pesado. Quanto mais pesado for o óleo, maior a quantidade de asfaltenos que se concentram em seus resíduos de destilação.

As co-pirólises de resíduos de polietileno pós-consumo com gasóleo foram realizadas com uma mistura contendo de 1 g de gasóleo e diferentes frações do resíduo plástico (Tabela 1 – PI 0,1 a PI 0,7). Em todas as reações, foram obtidos rendimentos superiores a 70% do líquido pirolítico. Além disso, a quantidade de resíduo foi sempre inferior a da quantidade gerada com a pirólise do gasóleo puro. Este resultado sugere que a incorporação de resíduos plásticos ao óleo pesado durante o processo de refino pode ser bastante promissor. Verifica-se, um sinergismo na mistura, favorecendo a degradação da maior parte das macromoléculas gerando com isso uma maior fração de líquido e gás e menor quantidade de resíduo.

A Figura 3 ilustra o cromatograma do líquido pirolisado do frasco de PEBD (PI – 1), na qual pode ser observada a existência de vários produtos com tempo de retenção de 5 a 50 minutos.

O cromatograma (Figura 3) mostra um perfil de série homóloga, em que cada fração de hidrocarboneto apresenta uma mistura de compostos (denominado de bloco de C_n). Segundo Jakab et al. (2005) em seu estudo sobre a co-pirólise de PEAD com carvão, cada bloco C_n possui três picos correspondentes aos hidrocarbonetos alcadieno, n-alquenos e n-alcanos (Figura 4) [20]. Tal perfil de produtos foi confirmado pela análise do óleo pirolítico da reação PI-1 por CG/EM, seguida da comparação dos espectros de massas de cada produto obtido com os dados da biblioteca NIST 05 Mass Spectral Library (2005). Esta biblioteca fornece, para cada espectro de massas, uma lista com as substâncias mais prováveis e suas respectivas probabilidades. Todos os produtos selecionados apresentaram uma probabilidade acima de 50%.

Além do bloco C_n , foram observados hidrocarbonetos ramificados em menor quantidade. Esses tipos de compostos não foram relatados por Jakab [20]. Estes produtos são originados devido ao significativo grau de ramificações do PEBD quando comparado ao PEAD [19]. A percentagem de óleo diesel no líquido oriundo da pirólise de PEBD foi de 35% (Tabela 1 – PI-1).

O cromatograma do líquido pirolítico proveniente do gasóleo (PI-2) indicou a formação de vários produtos com tempo de retenção entre 2 a 48 minutos (Figura 5). Além disso, o padrão da fração diesel não foi obtido e o cromatograma apresentou predominantemente frações entre 15 a 30 minutos, com um teor de apenas 4% de fração diesel. Como se trata de um gasóleo pesado, este resultado sugere a formação preferencial de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado, ramificados ou aromáticos, do que os obtidos no líquido pirolisado do polietileno. Na refinaria, a pirólise desse gasóleo para a obtenção de frações menores de hidrocarbonetos (fração gasolina ou diesel) deve ser feita na presença de catalisadores zeolíticos [16].

A caracterização dos grupos funcionais do líquido obtido na pirólise do gasóleo puro (PI-2) foi realizada através da análise de FTIR (Figura 6), na qual foi observado o mesmo perfil da amostra de gasóleo antes da pirólise: bandas atribuídas a compostos parafínicos e aromáticos. Entretanto, constatou-se que as bandas correspondentes aos compostos aromáticos ($\nu_{C=C}$ em torno de 160 cm^{-1} e ν_{C-H} em torno de 3100 a 3000 cm^{-1}) do líquido pirolítico são mais intensas do que aquelas observadas para o gasóleo antes da pirólise.

Os óleos pirolíticos provenientes das co-pirólises do gasóleo com diferentes teores de PEBD (PI 0,1 a PI 07) foram submetidos à análise por CGAR, nas mesmas condições realizadas com o óleo diesel, para avaliar a fração de hidrocarbonetos presentes no óleo diesel nestas amostras (Figura 7). Qualitativamente, observa-se que a fração de óleo diesel é diretamente proporcional à quantidade de PEBD adicionado ao gasóleo. Entretanto, a percentagem de óleo diesel no líquido pirolítico foi máxima quando se adicionou 50%

de resíduo plástico ao gasóleo. Acima deste valor, foi observada uma diminuição no percentual da fração diesel (Tabela 1), com a formação de cera com odor característico de parafina.

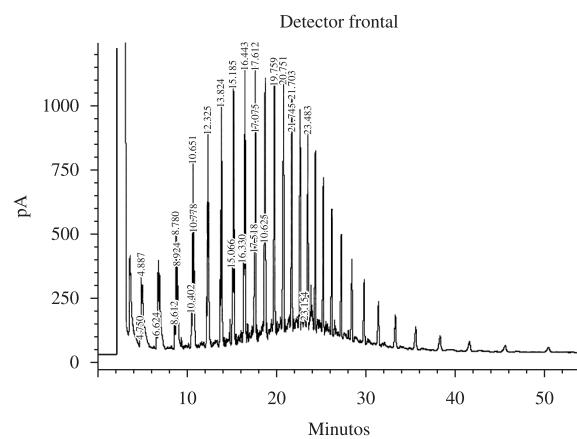


Figura 3. Cromatograma do óleo obtido a partir da pirólise de resíduos de PEBD (PI-1).

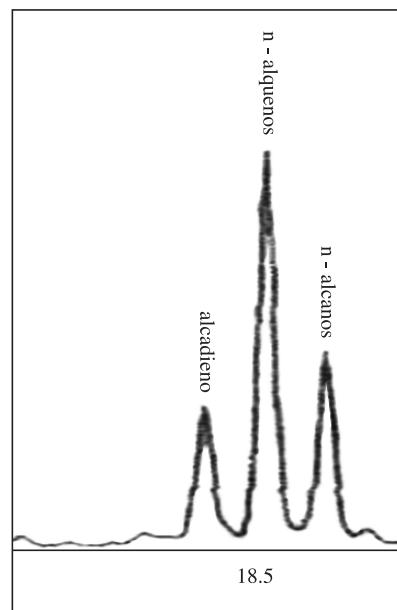


Figura 4. Perfil de cada bloco C_n obtido na análise de CGAR do óleo pirolítico PI-1.

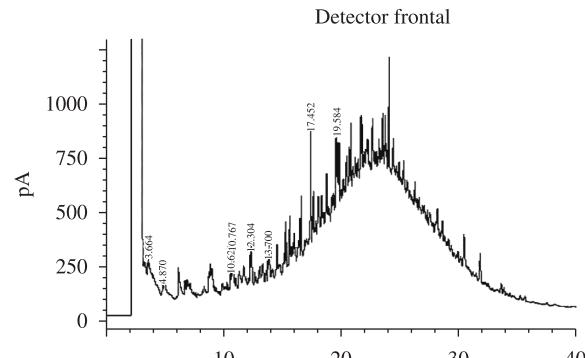


Figura 5. Cromatograma do óleo obtido a partir da pirólise do gasóleo (PI-2).

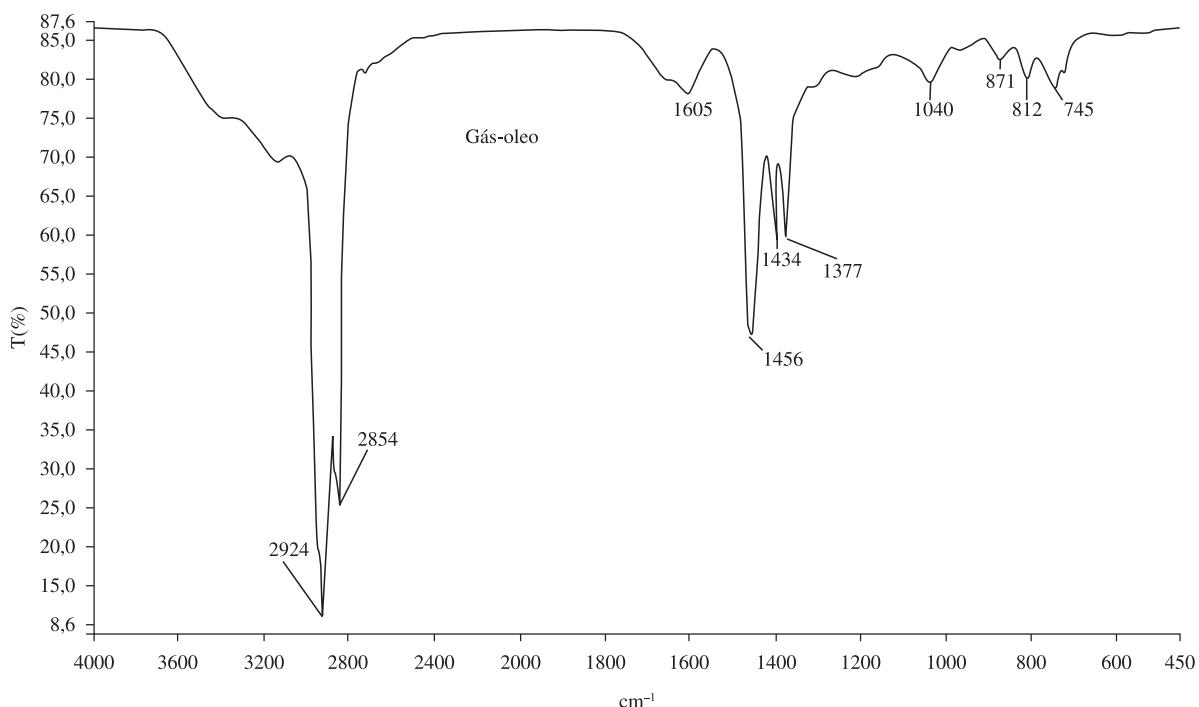


Figura 6. Espectro de FTIR do líquido obtido a partir da pirólise do gasóleo (PI-2).

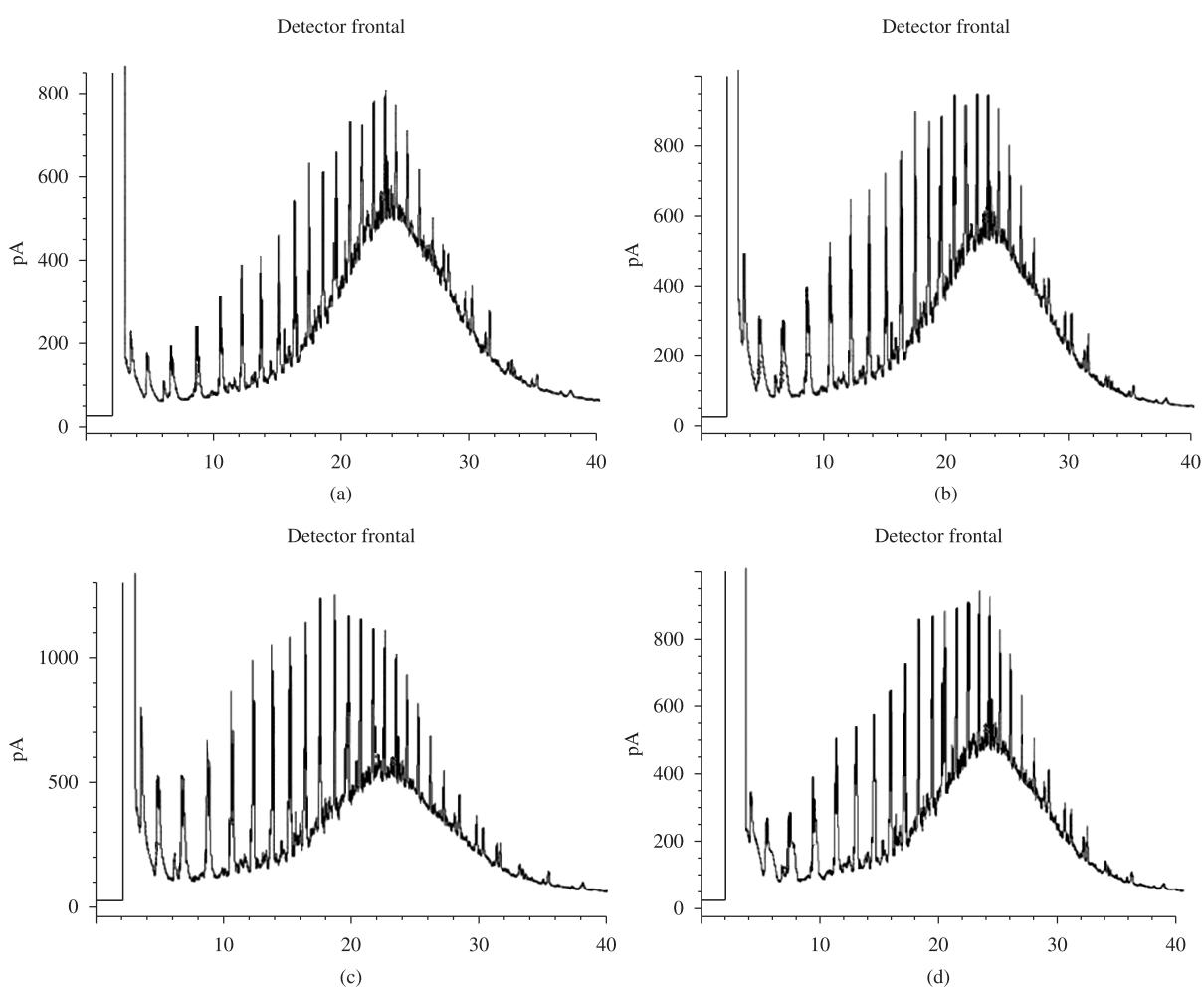


Figura 7. Cromatogramas dos óleos provenientes das co-pirólises de gasóleo com diferentes teores de PEBD: a) PI 0,1; b) PI 0,3; c) PI 0,5; and d) PI 0,7.

Conclusão

Os resultados obtidos na co-pirólise de resíduos plásticos com gasóleo pesado foram muitos promissores e demonstraram a eficiência da co-pirólise em converter resíduos plásticos e gasóleo pesado em líquidos combustíveis da fração diesel.

Agradecimentos

Ao CNPq, à Faperj e à Petrobras pelo apoio financeiro. Ao professor Carlos Alberto da Silva Riehl (DQA-IQ-UFRJ) pelas análises no CG-EM.

Referências Bibliográficas

1. Marcilla, A.; Gómez-Siurana, A.; Odjo, A. O.; Navarro, R.; Berenguer, D. - Polym. Degrad., **93**, p.723 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.010>
2. Associação Brasileira da Indústria Química - Abiquim. - “Resinas termoplásticas: Consumo *per capita* no Brasil”. Disponível em: <www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas_33.asp>. Acesso em: ago. 2010.
3. Hamid, S. H.; Amin, M. B.; Maadhah, A. G. - “Handbook o Polymer Degradation”, Marcel Decker, New York (1992).
4. Williams, P. T.; Williams, E. A. - Energy Fuels, **13**, p.188 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/ef980163x>
5. Mano, E. B.; Pacheco, E. B. A. V.; Bonelli, C. M. C. - “Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem”, Edgard Blucher, São Paulo (2005).
6. Koç, A.; Bilgesu, A. Y.; Alibeyli, R.; Koçak. C. - J. Anal. Pyrol., **72**, p.309 (2004).
7. Bagri, R.; Williams, P. T. - J. Anal. Appl. Pyrolysis, **63**, p. 29 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5)
8. Cardona, S. C.; Corma, A. - Appl. Catal. Environm., **25**, p.151 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00127-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00127-7)
9. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deak, G.; Jóver, B. - Polym. Degrad. Stab., **86**, p.357 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.025>
10. Kaminssky, W.; Schmidt, H.; Simon, C. M. - Macromol. Symp., **152**, p.191 (2000).
11. Kargöz, S.; Karayildirim, T.; Ucar, S.; Yussel, M.; Yanik, J. - Fuel Process. Technol., **82**, p.415 (2003).
12. Menezes, R. A. - “Análise de projetos de tratamento por destruição térmica de resíduos sólidos urbanos e especiais. indicadores operacionais”. Disponível em: <<http://www.kompac.com.br/publicacoes/estado.html>>. Acesso em: fev. 2010.
13. Gulab, H.; Jan, M. R.; Shah, J.; Manos, G. - J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst., **45**, p.908 (2010).
14. Miskolczi, N.; Angyal, A.; Bartha, L.; Valkai, I. - Fuel Process. Technol., **90**, p.1032 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>
15. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. - “Refino e Processamento de gás natural”. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: nov. 2009.
16. Gonçalves, M. L. A.; Mota, D. A. P.; Teixeira, A. M. F; Teixeira, M. A. G. - Bol. téc. Petrobras, **47**, p.107 (2004).
17. Oliveira, M. L.; Cabral, L. L.; Leite, M. C. A.; Marques, M. R. C. - Polímeros, **4**, p.297 (2009).
18. American Society for Testing and Materials - ASTM. - “ASTM D3907 - 03 Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test”, ASTM (2008).
19. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. - “Caracterização de polímeros - determinação de peso molecular e análise térmica”, E-papers, Rio de Janeiro (2001).
20. Jakab, E.; Omastová, M. - J. Anal. Appl. Pyrol., **74**, p.204 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaat.2005.02.001>

Enviado: 05/04/10

Reenviado: 09/12/10

Aceito: 01/03/11

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000074