



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DO
PROCESSO DE PIRÓLISE PARA GERAÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS A PARTIR DE RESÍDUOS
POLIMÉRICOS GERADOS PELA INDÚSTRIA
AUTOMOBILÍSTICA**

Bruno da Silva Alves Mendes

**Belo Horizonte-MG
2012**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DO
PROCESSO DE PIRÓLISE PARA GERAÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS A PARTIR DE RESÍDUOS
POLIMÉRICOS GERADOS PELA INDÚSTRIA
AUTOMOBILÍSTICA**

Bruno da Silva Alves Mendes

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Patricia Santiago

Co-orientador: Luiz Cláudio de Melo Costa

Banca Examinadora:

**Belo Horizonte-MG
2012**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Polímeros	4
3.1.1. Polipropileno (PP).....	5
3.2. Reciclagem de Polímeros	8
3.3. Pirólise	9
3.4. Técnicas utilizadas para a caracterização	11
3.5. Estado da Arte	12
4. METODOLOGIA	14
4.1. Realização das pirólises de cada <i>Blend</i>	14
4.1.1. Procedimento das Pirólises Rápida.....	15
4.2. Coleta e envio das amostras líquidas, sólidas e gasosas ..	16
4.2.1. Parâmetros das análises realizadas com a matéria prima do processo	16
4.2.2. Parâmetros das análises realizadas com as frações líquidas das pirólises	16
4.2.3. Parâmetros das análises realizadas com as frações sólidas das pirólises	16
5. ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	17
5.1. Análise térmica (TG, DTG e DTA) em atmosfera de nitrogênio	17
6. ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	17
6.1. Balanço de massa da fração sólida, líquida e gasosa	18
6.2. Análise Elementar CHN da fração sólida da Pirólise	20
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIA	22

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura química de uma molécula de um Polímero (PVC)	4
Figura 2. Representação da estrutura química do monômero base de um polipropileno.....	6
Figura 3. Representação esquemática da reação de polimerização do propileno	6
Figura 4. (a) Equação mostrando a reação de cisão aleatória do PP, (b) formação de pequenas moléculas devido à cisão do PP.	10
Figura 5. Equação mostrando a formação de diferentes moléculas devido à cisão da cadeia do PP em lugar diferente.	10
Figura 6. (A) forno elétrico, (B) condensador dos gases, (C) Termopares e (D) queimador de gases.	14
Figura 7. Fluxograma do procedimento operacional da pirólise.....	15
Figura 8. Análise térmica.....	17
Figura 9. Balanço de massa	18
Figura 10. Fração Sólida da Pirólise.....	19
Figura 11. Fração Líquida da Pirólise	19
Figura 12. Queima da Fração Gasosa da Pirólise	20
Figura 13. Resultados de análise de CNH para a fração sólida.....	20
Figura 14. Comparação do teor de carbono entre a fração sólida e o carvão vegetal	21

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens do uso de plásticos nos automóveis ..	7
Tabela 2. Tipos de Processos de Reciclagem de Polímeros	8

1. INTRODUÇÃO

Atualmente um dos grandes desafios das indústrias é a destinação de seus resíduos sem comprometer o meio ambiente. Dentre esses, pode-se destacar os resíduos provenientes de materiais poliméricos, devido a grande quantidade que é depositada nos lixos domésticos e industriais. Atualmente, uma das tentativas de minimizar esse problema é a utilização dos resíduos em co-processamentos para geração de outros produtos.

Esse estudo tem por objetivo criar uma opção de destinação viável para os resíduos poliméricos, aliado a proposta de resolução de outro grande problema, que é a utilização de fontes não renováveis de energia. O tratamento que será empregado transforma os resíduos em combustíveis como carvão vegetal, diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP).

O foco do trabalho será na utilização dos resíduos gerados pela indústria automobilística com destaque para para-choques automotivos, já que esses resíduos, ainda não possuem destinação e quando ocorrem defeitos nos mesmos não existe meio de reutiliza-los. A proposta de destinação desse resíduo é através da pirólise. A utilização desse método tem por objetivo criar uma forma de reciclagem e uma reutilização que pode auxiliar diretamente no setor de energia.

Para validar o método utilizado foram realizadas algumas análises com o objetivo de verificar a qualidade dos produtos obtidos no processo. As seguintes análises foram realizadas:

- a. Termogravimétrica (TG) é uma análise que tem por função determinar a quantidade de massa que é perdida pela amostra a partir do aquecimento da mesma em função do tempo.
- b. Análise elementar (CHN) que tem por função determinar a porcentagem em massa dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras das frações sólidas das pirólises.
- c. Poder calorífico inferior (PCI) é uma análise que tem por finalidade determinar a energia calorífica liberada na combustão completa de

um quilograma de combustível, o que indica seu potencial para uso como fonte geradora de energia.

- d. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/MS) uma análise que tem por finalidade determinar a composição de uma determinada substância.

Essas análises permitem obter uma comparação das características dos produtos obtidos na pirólise com os combustíveis usados atualmente, mostrando se o processo é vantajoso.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho desenvolvido é a determinação das condições de pirólise dos polímeros gerados pela indústria automobilística, bem com, o estudo a cerca das propriedades físico-químicas dos produtos gerados. A matéria prima do estudo será para-choque de automóveis.

De forma mais específica, foram propostos os seguintes objetivos:

- a. Determinar o comportamento térmico da pirólise do material estudado;
- b. Identificar as características físico-químicas dos resíduos poliméricos;
- c. Determinar o balanço de massa dos produtos da reação;
- d. Determinar a composição do produto líquido da pirólise;
- e. Determinar o poder calorífico inferior (PCI) para os produtos sólido e líquido da pirólise;
- f. Comparação dos produtos gerados a produtos semelhantes utilizados atualmente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros

Os polímeros são compostos orgânicos, ou seja, baseados em átomos de *carbono*. São moléculas grandes, que possui alto peso molecular associado as suas origens a partir da repetição de segmentos ao longo de uma cadeia. O termo *poli* significa muitos e *mero* significa partes (Lucas, Soares, & Monteiro, 2001). Um exemplo de uma estrutura polimérica está representado na Figura 1.

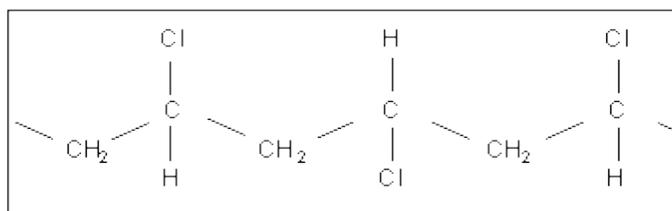


Figura 1. Representação da estrutura química de uma molécula de um Polímero (PVC)

Há diversas maneiras de se dividir os polímeros. A classificação conforme as características mecânicas talvez seja a mais importante. Ela decorre, na verdade, da configuração específica das moléculas do polímero. A grande família dos polímeros é normalmente classificada em elastômeros, termofixos e termoplásticos. Definições simples normalmente associadas a estes materiais incluem (Whelan & Goff, 1990):

- a. Elastômeros: São materiais que podem ser estirados até 100% de seu comprimento inicial e, após liberação da força atuante, retornam rapidamente ao seu estado inicial. Esta elasticidade é associada a elastômeros vulcanizados (reticulados) devido à estrutura do material, com cadeias moleculares longas e uma baixa densidade de retículos (ligações cruzadas) responsáveis pela limitação no movimento relativo entre as cadeias (Whelan & Goff, 1990).
- b. Termofixos: Material no qual, durante seu processo de formação, reticulações (ligações covalentes) são introduzidas entre as cadeias moleculares, curando-o e tornando-o infusível e insolúvel. Este

material não é passível de nova conformação por aplicação de temperatura e pressão, o que não impede que seja atacado por agentes químicos, causando, por exemplo, inchamento. Tradicionais integrantes desta categoria incluem as resinas epóxi, poliéster, insaturada e fenólica (Whelan & Goff, 1990).

- c. Termoplásticos: É um material processado por aquecimento ou resfriamento, onde este ciclo pode ser repetido várias vezes sem que haja perda considerável de propriedades (Whelan & Goff, 1990).

Segundo Antonio Augusto (2003), podemos destacar algumas características importantes para os polímeros:

- Leves
- Alta flexibilidade
- Alta resistência ao impacto (Gorni, 2003) (T. & J., 1990)
- Baixas temperaturas de processamento
- Baixa condutividade elétrica
- Baixa condutividade térmica
- Maior resistência à corrosão
- Alta porosidade

Ainda segundo o mesmo autor os polímeros mais utilizados no Brasil são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC), sendo que a maior utilização, atualmente, ocorre no setor de embalagem seguido do setor automobilístico e de máquinas e equipamentos.

3.1.1. Polipropileno (PP)

O polipropileno é uma poliolefina que pode ser moldado utilizando somente aquecimento, o que o classifica como um termoplástico. Esse polímero apresenta uma densidade que varia de $0,85 \text{ g/cm}^3$, na sua forma amorfa, a $0,95 \text{ g/cm}^3$, na sua forma cristalina, uma massa molar entre 80.000 e 500.000 Da. Sua temperatura de fusão apresenta um valor de 165-175°C. A seguir Figura 2 está representada o monômero base de um polipropileno.

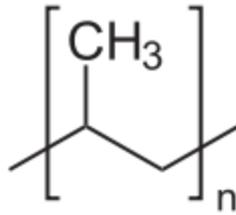


Figura 2. Representação da estrutura química do monômero base de um polipropileno

A obtenção do PP ocorre a partir da reação de polimerização por adição do propileno. A reação pode ser observada na Figura 3.

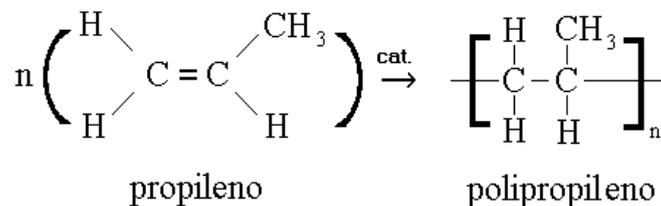


Figura 3. Representação esquemática da reação de polimerização do propileno

Na indústria automobilística o polipropileno possui grande utilização devido as suas características (Hemais, 2003), tais como:

- Alta resistência química e a solventes
- Boa estabilidade dimensional
- Flexibilidade
- Durabilidade
- Baixos custos
- Excelente balanço impacto/rigidez
- Boa resistência às intempéries
- Boa resistência a riscos

Grande parte das peças não metálicas dos automóveis são fabricadas a partir desse polímero. Dentre as peças podemos destacar a caixa do cinto de segurança, caixa do retrovisor, caixa elétrica central, calotas, carpetes, cobertura do volante, cobertura dos amortecedores, painéis das portas, painel de instrumentos, porta-luvas e os pára-choques, que são a matéria prima desse estudo (Hemais, 2003).

A Tabela 1 mostra as vantagens e desvantagens do uso de plásticos nos automóveis.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens do uso de plásticos nos automóveis

Vantagens	Desvantagens
Redução do peso	Deteriorização por ação térmica e ambiental
Redução da emissão de CO ₂	Inflamabilidade
Redução de custos	Baixa resistência ao impacto
Redução do tempo de produção	Deformação permanente elevada
Menores investimentos em manufaturas	Dificuldade de adesão de película de tinta
Aumento da resistência à corrosão	Facilidade de manchas permanentes
Possibilidade de <i>desingns</i> mais modernos	Baixa estabilidade dimensional
Formatos mais complexos	
Excelentes processabilidades	
Veículos mais silenciosos	
Melhor uso de espaços	
Aumento de segurança	

(Hemais, 2003)

Dentre as peças automotivas para este trabalho foi escolhido o pára-choque. Os pára-choques são relativamente fáceis de serem reciclados devido às suas dimensões e por constituírem, geralmente, de um único material, o polipropileno (PP). A maioria dos pára-choques, no entanto, é pintado para melhorar a sua aparência e a sua resistência ao ataque químico do ambiente. Pedacos de tinta se misturam aos produtos reciclados prejudicando as propriedades físicas, mecânicas e a qualidade superficial das peças e, conseqüentemente, dificultando sua reciclagem (Fernandes & Domingues, 2007).

A dificuldade mencionada criou a necessidade de estudo de formas alternativas de reciclagem desse tipo de material, sendo assim a pirólise é uma alternativa.

3.2. Reciclagem de Polímeros

A reciclagem de polímeros pode ser separada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (Spinacé & Paoli, 2005), sendo que a primária e a secundária também são conhecidas como reciclagem mecânica, a terciária conhecida como reciclagem química e a quaternária conhecida como reciclagem energética.

A reciclagem primária consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às daquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.

A reciclagem secundária é a conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

A reciclagem terciária é um processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

A reciclagem quaternária é um processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A Tabela 2 mostra os tipos de reciclagem empregados em cada uma das categorias citadas anteriormente.

Tabela 2. Tipos de Processos de Reciclagem de Polímeros

Tipo	Categoria	Processo de reciclagem
Mecânica	Primária	• Transformação do polímero descartado em outro a partir do seguinte processo: 1. Coleta e Separação 2. Revalorização 3. Transformação
	Secundária	
Química	Terciária	• Solvólise: hidrólise,

		alcóolise, glicólise, <ul style="list-style-type: none"> • Métodos térmicos: pirólise à alta temperatura, hidrogenação e gaseificação. • Métodos térmicos/catalisador
Energética	Quartenária	<ul style="list-style-type: none"> • Incineração

(Spinacé & Paoli, 2005)

O estudo em questão está focado na reciclagem terciária, também conhecida como química, no qual o processo de pirólise foi utilizado para reciclar para-choques automotivos à base de polipropileno.

3.3. Pirólise

A pirólise é definida como a degradação de resíduos por aquecimento em atmosfera deficiente de oxigênio (Oliveira, Cabral, Leite, & Marques, 2009). Na maioria dos casos, a pirólise de uma espécie molecular consiste em diversas reações que ocorrem simultaneamente ou sequencialmente umas as outras. (Kahlow, 2007). As principais reações que ocorrem podem ser classificadas como:

- a. Reações de Eliminação: São reações onde fragmentos da molécula são removidos formando novas ligações químicas e portanto, novas moléculas. Os mecanismos químicos envolvem a formação de radicais livres e ocorrem através de etapas de iniciação, propagação e de terminação (Kahlow, 2007).
- b. Reações de Rearranjo: São reações que ocorrem devido à migração de grupos entre átomos da mesma molécula (Kahlow, 2007).
- c. Reações de Oxi-redução: Possivelmente reações que se seguem as reações iniciais da pirólise (Kahlow, 2007).

Os resíduos quando submetidos ao processo de pirólise são convertidos em três grupos de subprodutos (Cabral & Aguiar, 2007):

- gases, constituídos principalmente de hidrogênio, metano e monóxido de carbono;
- combustível líquido, composto principalmente por hidrocarbonetos, alcoóis e ácidos orgânicos;
- resíduos constituídos por carbono quase puro (char) e vidro, metais e outros materiais inertes (escórias).

O processo de pirólise normalmente ocorre na faixa de temperatura entre 500 - 800 °C, dependendo do polímero, e em uma rápida taxa de aumento de temperatura. Na maioria dos casos, a pirólise de uma espécie molecular consiste em diversas reações que ocorrem simultaneamente ou sequencialmente umas as outras (Kahlow, 2007). A Figura 4 e a Figura 5 e a exemplificam alguns dos tipos de reações que podem ocorrer durante a pirólise do polipropileno.

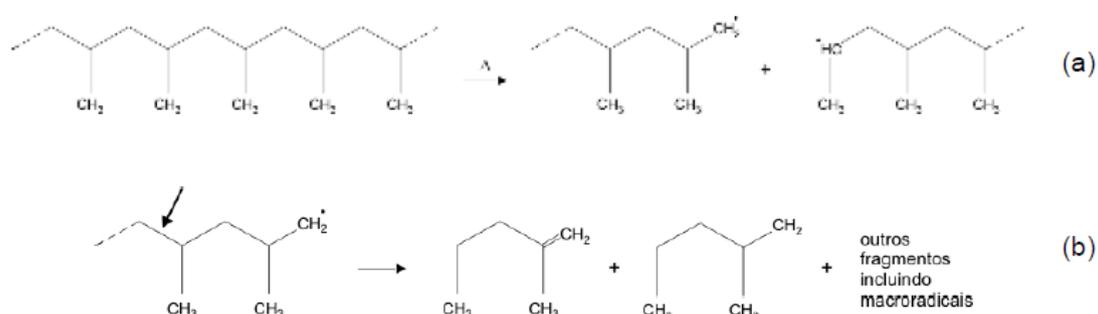


Figura 4. (a) Equação mostrando a reação de cisão aleatória do PP, (b) formação de pequenas moléculas devido à cisão do PP.

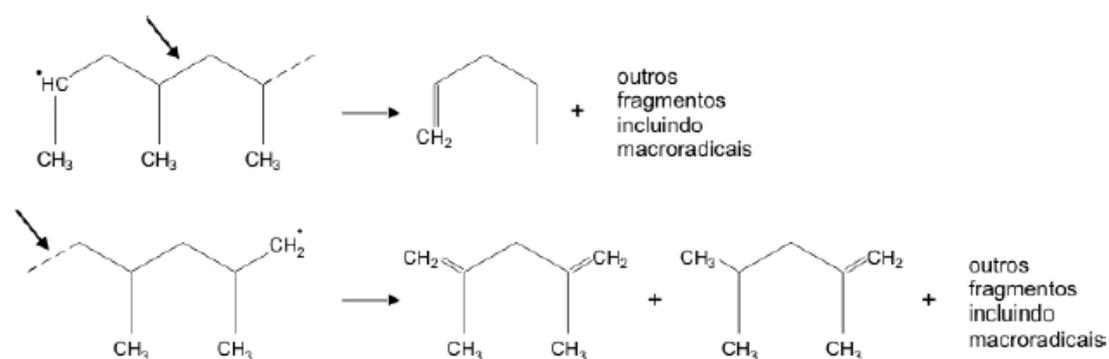


Figura 5. Equação mostrando a formação de diferentes moléculas devido à cisão da cadeia do PP em lugar diferente.

3.4. Técnicas utilizadas para a caracterização

Para validar o método utilizado foram realizadas algumas análises com o objetivo de verificar a qualidade dos produtos obtidos no processo. As seguintes análises foram realizadas:

- a. Termogravimétrica (TG)
- b. Análise elementar (CHN)
- c. Poder calorífico inferior (PCI)
- d. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/MS)

Termogravimetria é uma técnica analítica onde se acompanha a variação da massa de uma determinada substância em função do tempo (com temperatura fixa) ou em função da variação da temperatura que uma amostra é submetida (Cavalheiro, Ionashiro, Breviglieri, Marino, & Chierice, 1995).

Análise elementar tem por função determinar a porcentagem em massa dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras.

O poder calorífico define-se como a medida da quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa de uma determinada substância. O poder calorífico inferior é a energia efetivamente disponível por unidade de massa de combustível após deduzir as perdas com a evaporação da água (Quirino, Vale, Andrade, Abreu, & Azevedo, 2005).

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a *fase móvel* e a *fase estacionária*. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação. A cromatografia pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura (Degani, Cass, & Vieira, 1998).

Essas análises permitem obter uma comparação das características dos produtos obtidos na pirólise com os combustíveis usados atualmente, mostrando se o processo é vantajoso.

3.5. Estado da Arte

Kahlow (2007) realizou a pirólise térmica e catalítica do polipropileno (PP) pós-consumo presente em rótulos (r) e tampas (t) de garrafas PET, na presença e ausência de xisto betuminoso. No trabalho foram obtidos rendimentos líquidos na faixa de 68 a 85% m/m. As caracterizações foram feitas por cromatografia gasosa, teor de cinzas, infra-vermelho com transformada de Fourier, poder calorífico inferior e teor de enxofre. Os ensaios realizados permitiram concluir o razoável potencial adsorvedor da fase sólida dos produtos da pirólise, a serem utilizados no tratamento de efluentes, já que não são resíduos perigosos. Conclui-se também que a fase líquida apresentar valores mais altos que a gasolina de poder caloríficos e valores menores em relação ao teor de enxofre, sendo constituído de hidrocarbonetos saturados e insaturados.

Carneiro et. al. (2011) realizaram a pirólise em atmosfera inerte a 550°C de quatro misturas de PEBD pós-consumo com gasóleo pesado da Bacia de Campos, em diferentes proporções. A pirólise do gasóleo puro forneceu elevado teor de resíduo e apenas 4% m/m 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% m/m). Conclui-se no estudo 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.

Oliveira et. al. (2009) realizaram a pirólise em atmosfera inerte a 450°C de resíduos plásticos gerados pelas atividades offshore da indústria de exploração e produção de óleo e gás. Os óleos pirolíticos foram caracterizados por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier, e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, indicando a composição de parafinas, olefinas e aromáticos.

Cabral et. al. (2007) realizaram a pirólise dos resíduos sólidos da plataforma P-40 da Bacia de Campos, visando a quantificação dos produtos formados e posterior avaliação do potencial energético dos mesmos. Conclui-se com esse estudo que houve diminuição do volume dos resíduos submetidos à pirólise, com produção de líquido pirolítico que poderá ser usado energeticamente.

4. METODOLOGIA

O experimento foi realizado utilizando as instalações da Verti Ecotecnologias S/A, que é uma empresa de pesquisa e desenvolvimento.¹

O processo para a obtenção dos dados foi dividido em 02 etapas:

1. Realização da pirólise;
2. Coleta e envio das amostras líquidas e sólidas.

4.1. Realização das pirólises de cada *Blend*

As pirólises das amostras nesta etapa foram realizadas no sistema representado na Figura 6.



Figura 6. (A) forno elétrico, (B) condensador dos gases, (C) Termopares e (D) queimador de gases.

¹ A Verti utiliza ciência e tecnologia para encontrar soluções para problemas ambientais que ainda não possuem rota tecnológica conhecida.

O sistema de pirólise é composto por um forno com capacidade de até 20L que possui um sistema de condensação conectado a um queimador de gases.

A temperatura escolhida para a reação foi a de 600 °C, pois, como foi observada nas análises termogravimétricas, essa temperatura era ideal para realizar a reação com os melhores rendimentos, menor tempo e menor custo.

O processo adotado de pirólise nesta etapa foi chamado de pirólise rápida, que consiste na colocação das amostras dentro do forno pré-aquecido à temperatura determinada para o processo, neste caso específico 600°C.

4.1.1. Procedimento das Pirólises Rápida

A ilustração representada na Figura 7 mostra o funcionamento básico do processo de pirólise rápida.

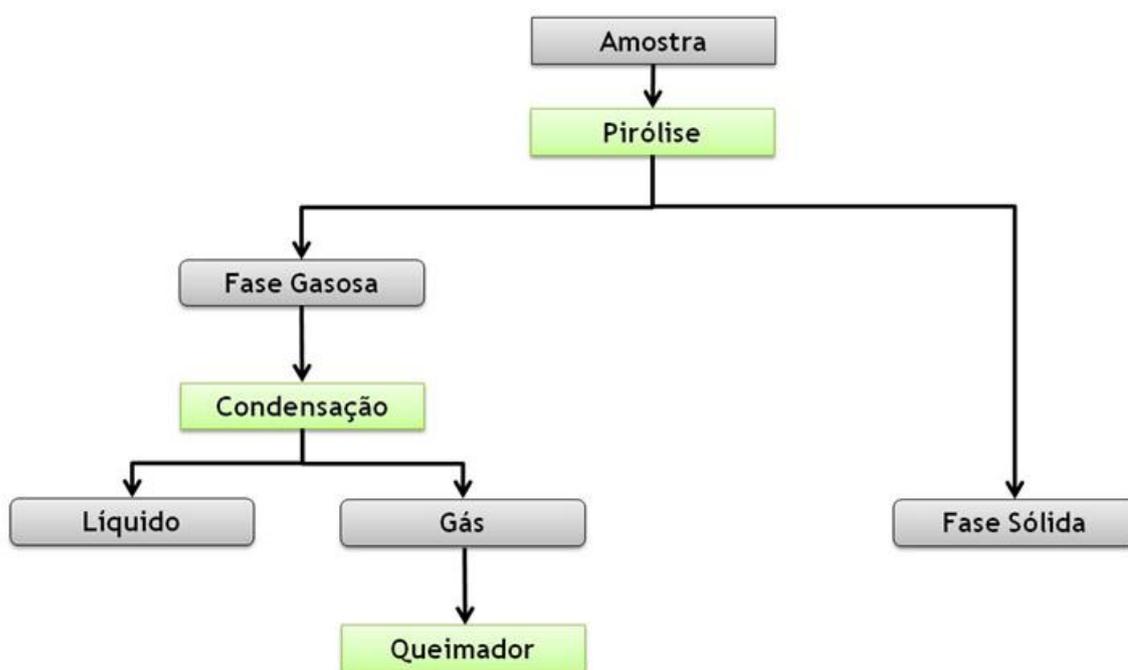


Figura 7. Fluxograma do procedimento operacional da pirólise

As amostras são introduzidas no reator, e o mesmo é colocado dentro do forno pré-aquecido para que o processo de pirólise ocorra. Após o processo é possível obter duas fases uma sólida e outra gasosa, sendo que a fase gasosa ainda passa por um sistema de condensação onde os compostos

menos voláteis condensam formando uma fase líquida e os compostos menos voláteis seguem para o queimador de gases.

O fim do processo de pirólises foi determinado pelo fim da formação de gases, nessa etapa específica quando a chama do queimador se extinguiu.

4.2. Coleta e envio das amostras líquidas, sólidas e gasosas

Para todas as pirólises realizadas foram feitas análises para verificar a qualidade dos produtos obtidos. A única análise feita a partir do próprio processo foi o balanço de massa, que consiste na medição, em massa, da quantidade de cada produto formado e na comparação com a massa de entrada dos resíduos. Dessa forma, os resíduos foram pesados antes de serem colocados no reator de pirólise; e após o processo, foi medida a massa das frações sólidas e líquidas produzidas. A diferença de massa medida foi considerada como sendo a do gás liberado. Sendo assim, a soma das frações sólida, líquida e gasosa deve ser igual à massa utilizada inicialmente em cada pirólise.

4.2.1. Parâmetros das análises realizadas com a matéria prima do processo

- i. Termogravimétrica (TG): A análise foi realizada no intervalo de temperatura de ambiente a 700 °C, com rampa de varredura de 10 °C/min, em atmosfera inerte. O equipamento utilizado foi uma termobalança da marca Shimadzu, modelo TG-DTA 60.

4.2.2. Parâmetros das análises realizadas com as frações líquidas das pirólises

- i. Poder Calorífico Inferior (PCI):
- ii. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/MS):

4.2.3. Parâmetros das análises realizadas com as frações sólidas das pirólises

- i. Poder Calorífico Inferior (PCI):
- ii. Análise Elementar (CHN):

5. ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

5.1. Análise térmica (TG, DTG e DTA) em atmosfera de nitrogênio

Como citado anteriormente a análise termogravimétrica tem por função determinar a quantidade de massa que é perdida pela amostra a partir do aquecimento da mesma em função do tempo. Os resultados obtidos para a termogravimetria estão representados na Figura 8.

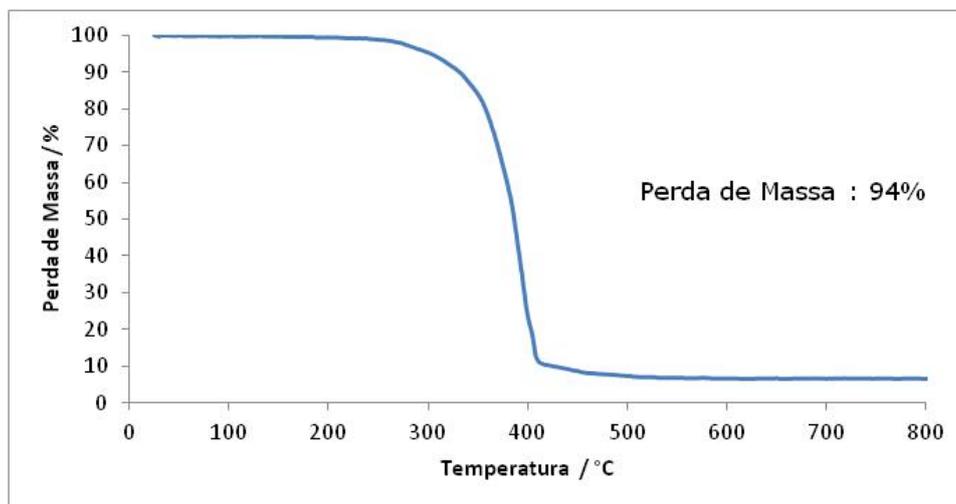


Figura 8. Análise térmica

É possível perceber que a amostra possui uma perda térmica significativa de 94% da massa total, sendo que de material inerte após o aquecimento resta apenas 6%.

A curva TG também mostra que a perda de massa significativa da amostra ocorre entre as temperaturas, aproximadas, de 250 à 400 °C. Após essas temperatura não ocorrem variações significativas de perda de massa. Com isso, concluiu-se temperatura ótima de trabalho é de 600°C, que é suficiente para realizar toda a transformação do polímero.

6. ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

6.1. Balanço de massa da fração sólida, líquida e gasosa

Como citado anteriormente, o balanço de massa consiste na mensuração da massa dos produtos obtidos frente a massa de resíduos pirolisada. A pirólise do material ocorreu à pressão ambiente com temperatura reacional de 600°C, utilizando cerca de 340g de material de partida. Os resultados obtidos para o balanço de massa estão representados na Figura 9.

Figura 9. Balanço de massa

É possível perceber que o rendimento da fração líquida foi o maior, com o valor de aproximadamente 85% em massa, enquanto a fração sólida apresentou o menor valor, sendo o mesmo de aproximadamente 6% em massa. O produto sólido resultante da pirólise foi um pó cinza com algumas partes provavelmente de tinta do para-choque, que ficaram intactas. A Figura 10 mostra o que foi obtido como produto sólido da pirólise.



Figura 10. Fração Sólida da Pirólise

A fração líquida obtida apresentou uma coloração negra, muito semelhante à cor do petróleo, além de apresentar também um odor forte e viscosidade relativamente pequena. A Figura 11 mostra o que foi obtido como produto líquido da pirólise.



Figura 11. Fração Líquida da Pirólise

Não houve coleta da fração gasosa, visto que a mesma foi queimada em um queimador de gases acoplado ao sistema de pirólise. No início do processo era necessário misturar ao gás do processo gás comercial para gerar a queima, mantendo a chama piloto acesa. A partir de aproximadamente 15 minutos de reação a mistura de gases não foi mais necessária, sendo que o gás oriundo do processo conseguiu manter a chama piloto acesa por todo o resto do tempo de reação. A Figura 12 mostra a queima da fração gasosa da pirólise.



Figura 12. Queima da Fração Gasosa da Pirólise

Como foi utilizado pouco material de partida obteve-se uma chama pequena, como pode ser observado na Figura 12.

6.2. Análise Elementar CHN da fração sólida da Pirólise

A análise elementar CHN foi realizada para a amostra da fração sólida do produto da pirólise. O objetivo da análise elementar é determinar os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio de cada amostra, lembrando que o teor de carbono de um carvão está diretamente ligado ao poder calorífico do mesmo. A Figura 13 a seguir apresenta os valores do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o produto da pirólise.

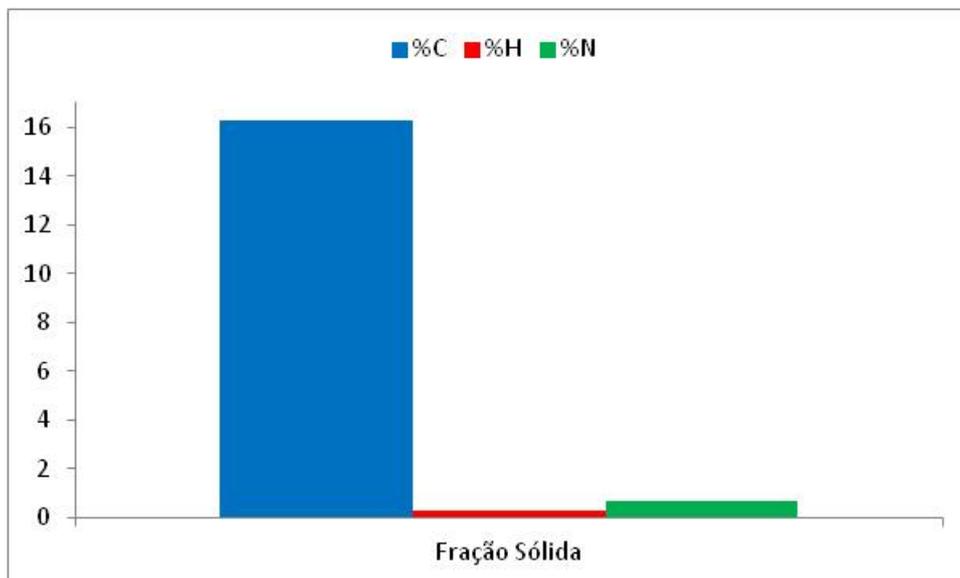


Figura 13. Resultados de análise de CNH para a fração sólida

A partir da Figura 13 é possível perceber que a amostra apresenta somente cerca de 16% (unidade ?) de carbono, 0,3% de hidrogênio e 0,7% de nitrogênio.

O valor do teor de carbono é baixo para um produto que se assemelha ao carvão vegetal, já que na atualidade é o produto que mais se assemelha ao sólido produzido pela pirólise de polímeros. Na Figura 14 está representado o teor de carbono para os dois materiais em questão.

(Ferreira, 2009)

Figura 14. Comparação do teor de carbono entre a fração sólida e o carvão vegetal

Percebe-se que os valores da porcentagem de carbono para o carvão vegetal são superiores à amostra pirolisada, sendo que a diferença chega à quase 70%. Observa-se por fim, que o carvão produzido provavelmente não possuirá um valor alto de poder calorífico caracterizando como um carvão de baixa qualidade.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIA

- Brandup, J., Immergut, E. H., & Grulke, E. A. (1998). *Polymer Handbook*.
- Cabral, L. L., & Aguiar, M. R. (29 a 31 de Outubro de 2007). Pirólise de Resíduos Sólidos da Bacia de Campos. *XI Encontro da SBQ-Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil: SBQ-Rio.
- Carneiro, D. d., & Marques, M. R. (2011). Co-pirólise de Resíduos de Polietileno com Gasóleo Pesado da Bacia de Campos. *Polímeros*, 347-352.
- Cavalheiro, É. T., Ionashiro, M., Breviglieri, S. T., Marino, G., & Chierice, G. O. (1995). A influência de fatores experimentais nos resultados de análise termogravimétricas. *Química Nova*, 305-308.
- Degani, A. L., Cass, Q. B., & Vieira, P. C. (1998). Cromatografia: um Breve Ensaio. *Química Nova*.
- Fernandes, B. L., & Domingues, A. J. (2007). Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para Indústria Automotiva. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 85-87.
- Ferreira, O. C. (16 de Novembro de 2009). *Ecen*. Acesso em 6 de Março de 2013, disponível em http://ecen.com/eee57/eee57p/teor_de_carbono_em_combustiveis_da_bio massa.htm
- Gorni, A. A. (2003). Introdução aos Plásticos. *Revista Plástico Industrial*.
- Hemais, C. A. (2003). Polimeros e a Industria Automobilistica. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, 107-114.
- Instituto do PVC*. (s.d.). Acesso em 20 de Janeiro de 2013, disponível em Instituto do PVC: <http://www.institutodopvc.org/reciclagem/basetxt.htm>
- Jong, W. S., Buzeto, F. A., & Campos, P. D. (18 de Setembro de 2009). Estudo de Processos de Pirólise. Campinas, São Paulo, Brasil: Dep. Tecnologia de Polímeros – FEQ – UNICAMP – CNPQ.

Kahlow, S. (2007). Pirolise de Polipropileno Pós-consumo. *Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais*. Curitiba, Paraná, Brasil: Universidade Tecnológica do Paraná.

Lucas, E. F., Soares, B. G., & Monteiro, E. (2001). *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro: E-papers.

Oliveira, M. L., Cabral, L. L., Leite, M. C., & Marques, M. R. (2009). Pirólise de Resíduos Poliméricos Gerados por Atividades Offshore. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 297-304.

Quirino, W. F., Vale, A. T., Andrade, A. P., Abreu, V. L., & Azevedo, A. C. (2005). Poder Calorífico da Madeira e de Materiais Ligno - Celulósicos. *Revista da Madeira*, 100-106.

Spinacé, M. A., & Paoli, M. A. (2005). A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química nova*, 65-72.

Strapasson, R. (2004). Valorização do Polipropileno Através de Sua Mistura. *Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica*. Curitiba, Paraná, Brasil: Universidade Federal do Paraná.

Whelan, & Goff. (1990). *Injection Molding of Engineering Thermoplastics*. New York: Van Nostrand.