



PIRÓLISE DE MISTURAS PLÁSTICAS

Humberto Arimatéia Júnior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva

Rio de Janeiro

Março de 2017

PIRÓLISE DE MISTURAS PLÁSTICAS

Humberto Arimatéia Júnior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

Dr. Jorge Juan Soto Delgado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Arimatéia Júnior, Humberto

Pirólise de Misturas Plásticas/ Humberto Arimatéia Júnior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVI, 126 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 110-126.

1. Pirólise. 2. Plásticos. 3. Pós-consumo. 4. Resíduos sólidos urbanos. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Não se deixe acreditar que controla algo além da maneira que vive sua vida.
Mantenha a calma, siga em frente. Tudo está bem.”*

AGRADECIMENTOS

A meus pais, pelo carinho e por sempre acreditarem em mim.

A minhas irmãs, pelo suporte e atenção.

A Selma e Nívio Dantas , por me receberem em sua casa e em suas vidas durante o primeiro ano de mestrado.

A Larissa, Natasha e Nathalie, por todas as análises realizadas no Engepol.

A Débora Vaz, pela paciência e disponibilidade em me ajudar sempre que precisei.

A Dayriane Costa, pelas análises de microscopia.

A todos que compõem o grupo do LMSCP.

A Maria Auxiliadora, Antônio, Thiago e Marta, que me auxiliaram com equipamentos e análises no NUCAT.

A meus orientadores José Carlos e Victor, pela confiança e suporte.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PIRÓLISE DE MISTURAS PLÁSTICAS

Humberto Arimatéia Júnior

Março/2017

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

A reciclagem química por pirólise, um método de degradação térmica, permite a reintrodução de plásticos pós-consumo na cadeia da indústria petroquímica. Reações de pirólise de poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e poliestireno (PS), os principais plásticos encontrados em resíduos sólidos urbanos (RSU), foram realizadas a 600 °C e 80 mL/min de fluxo de gás nitrogênio. A composição da mistura foi avaliada em termos de sua influência no rendimento em produtos líquidos, com auxílio de planos experimentais do tipo Simplex-centroide. Misturas de PVC, poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) foram também avaliadas, assim como uma mistura de PVC-PP-PEAD de plásticos pós-consumo. Não foi observada evidência estatística de que interações entre os componentes da mistura possam afetar os rendimentos em líquidos, que podem ser interpretados como misturas dos rendimentos líquidos individuais de cada polímero. Os óleos de pirólise obtidos de todos os plásticos foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, sendo compostos principalmente por aromáticos (nos casos de PVC, PS, ABS e HIPS), e por alcanos e alcenos de cadeia longa (nos casos de PEAD e PP).

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PYROLYSIS OF PLASTIC MIXTURES

Humberto Arimatéia Júnior

March/2017

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Chemical recycling of plastic wastes by pyrolysis, a thermal degradation method, enables the reintroduction of these materials in the industrial petrochemical chain. The pyrolysis of poly(vinyl chloride) (PVC), polypropylene (PP), high density polyethylene (HDPE) and polystyrene (PS), the commonest plastics found in municipal solid wastes was performed at 600 °C and 80 mL/min of nitrogen flow. The influence of the mixture composition on the liquid product yields was evaluated with help of statistical Simplex-Centroid designs. Mixtures of PVC, high impact polystyrene (HIPS) and poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS), the two main plastic components of e-wastes, were also evaluated as well as a PVC, PP and HDPE mixture of post-consumer plastics. No statistical evidence was observed regarding the fact that interactions among the mixture components are capable of influencing the liquid yield of mixed plastics pyrolysis, indicating that the yields are mixtures of the individual plastic liquid yields. The pyrolysis oils obtained from all trials were characterized by gas chromatography-mass spectrometry, being composed of mainly aromatics (in the case of PVC, PS, ABS and HIPS) and long chain alkanes and alkenes (in the case of PP and HDPE).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	2
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
CAPÍTULO 2.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Polímeros	4
2.2 Reciclagem de Polímeros/Plásticos	6
2.2.1 Gerenciamento de Resíduos Sólidos no Brasil.....	11
2.3 Degradação Térmica de Polímeros.....	14
2.3.1 Pirólise	16
2.4 Poli(cloreto de vinila) (PVC).....	20
2.4.1 Degradação Térmica do PVC	21
2.5 Poliestireno (PS), Poliestireno de Alto Impacto (HIPS ou PSAI) e Poli(acrilonitrila-cobutadieno-co-estireno) (ABS).....	24
2.5.1 Degradação Térmica do Poliestireno.....	28
2.5.2 Degradação Térmica do HIPS E ABS.....	29
2.5.3 Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos.....	30
2.6 Polietileno e Polipropileno	32

2.6.1	Degradação Térmica do Polietileno e Polipropileno	34
2.7	Poli(tereftalato de etileno)	36
2.7.1	Degradação Térmica do poli(tereftalato de etileno)	38
2.8	Pirólise de Misturas	40
2.9	Considerações Finais	41
CAPITULO 3	43
MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Materiais	43
3.2	Métodos	45
3.2.1	Cominuição dos plásticos pós-consumo	45
3.2.2	Ensaio de Pirólise	45
3.2.3	Caracterizações	48
Análise Termogravimétrica (TGA ou ATG)		48
Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)		48
Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)		49
Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....		50
3.2.4	Cálculos de Rendimento	50
3.2.5	Ferramentas Estatísticas.....	52
Estimação de parâmetros		52
Design Simplex Centróide		54
3.2.6	Planejamentos com polímeros puros	56
3.2.7	Planejamentos de Mistura.....	57
CAPÍTULO 4	59
RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Caracterização dos materiais poliméricos puros.....	59
4.1.1	Aspecto geral e tamanho de partícula	59

4.1.2	Análise termogravimétrica.....	61
4.1.3	Análises de espectroscopia na região do infravermelho	64
4.1.4	Massas Molares	69
4.2	Caracterização e Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo...	69
4.2.1	Tamanho de partícula	70
4.2.2	Análise termogravimétrica.....	72
4.2.3	Análises de Espectroscopia na região do infravermelho	74
4.3	Planejamento Experimental – PVC Puro.....	77
4.4	Planejamento Experimental – PET Puro	84
4.5	Planejamentos de Mistura com Polímeros Puros.....	87
4.5.1	Rendimentos Individuais	87
4.5.2	Análise dos Planejamentos	89
	PVC-HIPS-ABS	89
	PVC-PS-PP	92
	PVC-PP-PEAD	94
4.6	Planejamento de Mistura com Polímeros Pós-Consumo.....	96
4.6.1	Rendimentos Individuais	96
4.6.2	Análise do Planejamento	99
4.7	Caracterização do Óleo de Pirólise.....	101
4.7.1	Aspecto Geral	101
4.7.2	Análises de CG-MS	102
CAPÍTULO 5.....		108
CONCLUSÕES		108
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Demanda brasileira por tipo de resina. Adaptado de ABIPLAST (2015)	10
Figura 2. Percentuais de reciclagem, recuperação energética e condicionamento de plásticos na Europa em 2012. (PLASTICSEUROPE, 2015).	11
Figura 3. Evolução do índice de ocorrência do serviço de coleta seletiva de resíduos domiciliares. Adaptado de SNIS (2016).	13
Figura 4. Análises de termogravimetria diferencial (DTG) de diferentes polímeros. (LÓPEZ et al., 2011).	17
Figura 5. Rendimentos dos produtos de pirólise (wt%) para misturas de PE, PP, PVC, PS e PET em função do tempo a 500 °C.(LÓPEZ et al., 2011).....	19
Figura 6. Representação do Policloreto de Polivinila.....	20
Figura 7. Esquema de rota usada para obtenção do cloreto de vinila a partir da reação entre cloro e eteno.	21
Figura 8. Representação esquemática da desidrocloração do PVC (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 1994).	22
Figura 9. Mecanismos de formação de HCl durante a desidrocloração do PVC. a) Mecanismo do par iônico; b) Mecanismo quase iônico. Adaptado de RODOLFO JR e MEI (2007).	23
Figura 10. Representação esquemática do Poliestireno.....	24
Figura 11. Formação espontânea de radicais livres a partir do estireno. Adaptado de LIMA (1999).	24
Figura 12. Ilustração esquemática de produção industrial do PS cristal Adaptado de BARCELLOS (2010).	26
Figura 13. Representação esquemática do HIPS.	26
Figura 14. Representação esquemática dos monômeros do ABS.....	27
Figura 15. Representação esquemática da estrutura química do ABS.	28
Figura 16. Representação esquemática do polietileno.....	33
Figura 17. Representação esquemática da produção de polipropileno na presença de catalisadores.....	33
Figura 18. Mecanismo clássico de degradação do Polietileno (SEZGI et al., 1998).....	34

Figura 19. Esquema ilustrativo de formação de radicais na degradação térmica do polipropileno. Adaptado de HAMID (2000).	36
Figura 20. Esquema reacional e estrutura química do PET.....	37
Figura 21. Mecanismo proposto para a degradação térmica do PET. Adaptado de VENKATACHALAM et al., (2012).	39
Figura 22. Esquema da Unidade de Pirólise. Modificado de MACHADO, (2013).	46
Figura 23. Início da reação com inserção da cesta de reação na área aquecida. Adaptado de MIRANDA (2016).	47
Figura 24. Representação do planejamento Simplex Centroeide para misturas ternárias.	55
Figura 25. Pellets de polímeros puros. A) ABS; B) HIPS; C) PS; D) PET.....	60
Figura 26. Polímeros em pó. A) PVC; B) PEAD; C) PP.....	60
Figura 27. Termograma para o PVC puro.	61
Figura 28. Termogramas do ABS, HIPS, PEAD, PP, PET e PS.	63
Figura 29. Espectro de FTIR de amostra do PVC.	65
Figura 30. Espectros de infravermelho do ABS, HIPS e PS.	66
Figura 31. Espectros de infravermelho do PEAD, PET e PP.	68
Figura 32. Materiais pós-consumo selecionados. A) PEAD; B) PP; C) PVC....	70
Figura 33. Material pós-consumo após redução de volume. A) PEAD; B) PP; C) PVC.	71
Figura 34. Termograma de amostra de filme PVC pós-consumo.	72
Figura 35. Termograma de amostra de PP pós-consumo.	73
Figura 36. Termograma de amostra de PEAD pós-consumo.	74
Figura 37. Espectros de FTIR de amostras de PEAD puro e pós-consumo	75
Figura 38. Espectros de FTIR de amostras de PP puro e pós-consumo.	75
Figura 39. Espectros de FTIR de amostras de PVC puro e pós-consumo.	76
Figura 40. Fração Líquida (à esquerda) e fração sólida (à direita) obtida após pirólise do PVC Puro.....	77
Figura 41. Dados de fração de gás resultante da pirólise do PVC.....	78
Figura 42. Observados contra Preditos. Fração líquida do PVC.	82
Figura 43. Distribuição dos resíduos em relação à distribuição normal.....	82
Figura 44. Diagrama de Contorno para a Fração de Líquido.	83

Figura 45. Produtos de pirólise de PET. Sólido amarelo à esquerda e cinzas à direita.....	84
Figura 46. FTIR de amostra da fase orgânica coletada na pirólise do PET.....	86
Figura 47. Rendimentos obtidos para a pirólise individual de polímeros a 600 °C e 80 ml/min.....	88
Figura 48. Valores preditos pelo modelo linear observados experimentalmente. Planejamento PVC-HIPS-ABS.	91
Figura 49. Diagrama de contorno para a fração de óleo obtida no sistema PVC-PP-PS.....	94
Figura 50. Valores preditos pelo modelo linear observados experimentalmente. Planejamento PVC-PP-PEAD.	96
Figura 51. Comparação entre os rendimentos para o PVC puro e pós-consumo.	97
Figura 52. Comparação entre os rendimentos para o PP puro e pós-consumo... ..	98
Figura 53. Comparação entre os rendimentos para o PEAD puro e pós-consumo.	98
Figura 54. Valores preditos pelo modelo linear observados experimentalmente. Planejamento PVC-PP-PEAD pós-consumo.....	100
Figura 55. Aspecto dos materiais coletados. A) óleo de PS; B) cera de PEAD-Puro; C) cera de PEAD-PC; D) Cera de PP-PC.	101
Figura 56. Produtos de pirólise obtidos do PEAD puro e pós-consumo.	104
Figura 57. Produtos de Pirólise obtidos do PP puro e pós-consumo.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Critérios para Classificação de Polímeros. (MANO e MENDES, 1999).....	5
Tabela 2. Métodos de coleta seletiva de materiais plásticos pós-consumo. (LUNDQUIST et al., 2000).....	7
Tabela 3. Valores caloríficos de alguns plásticos, em comparação aos de combustíveis tradicionais. Adaptado de (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009); (WILLIAMS, P. e WILLIAMS, 1999); (MASTELLONE, 1999).....	9
Tabela 4. Composição aproximada do RSU brasileiro. Adaptado de CORSTEN, WORRELL e DAEL (2012) e RIBEIRO (2012).	12
Tabela 5. Efeito da temperatura no rendimento da pirólise de misturas de PE, PP, PVC, PS e PET (wt%). (LÓPEZ et al., 2011).	17
Tabela 6. Produtos de degradação térmica de duas amostras de ABS diferentes. Valores em microgramas de produto por grama de material degradado. HOFF et al. (1982).	31
Tabela 7. Distribuição de produtos identificados por CG-MS para diferentes amostras de polipropileno. Valores em percentual molar. Adaptado de KIANG, UDEN e CHIEN (1980).	36
Tabela 8. Aplicações comerciais do PET por faixa de viscosidade intrínseca... 37	
Tabela 9. Tabela de coleta de dados mássicos.....	51
Tabela 10. Limites inferiores e superiores e valores centrais das variáveis de entrada dos experimentos de pirólise do PVC e do PET.....	57
Tabela 11. Planejamento Experimental para os experimentos de pirólise do PVC e do PET	57
Tabela 12. Matriz de experimentos para os planejamentos de mistura.	58
Tabela 13. Tamanhos de partícula do ABS, HIPS, PS e PET utilizados.....	59
Tabela 14. Tamanhos de partícula obtidos para PVC, PEAD e PP.....	61
Tabela 15. Comparação entre amostras de PVC virgem. Adaptado de Carpio (2009).	65
Tabela 16. Propriedades relacionadas às massas molares médias dos polímeros puros.	69
Tabela 17. Áreas superficiais calculadas pelo software ImageJ.....	71

Tabela 18. Resultados do Planejamento Fatorial completo para o PVC puro....	78
Tabela 19. Tratamento dos dados das réplicas no ponto central.	79
Tabela 20. Limites de distribuições de probabilidades para 95% de confiança.	80
Tabela 21. Parâmetros significativos obtidos.	81
Tabela 22. Resultados do planejamento fatorial completo para o PET puro.....	85
Tabela 23. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas de PVC-HIPS-ABS.	90
Tabela 24. Parâmetros significativos estimados para o modelo de mistura PVC-HIPS-ABS.	91
Tabela 25. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas PVC-PS-PP.	92
Tabela 26. Parâmetros significativos estimados para o modelo de mistura PVC-PS-PP.	93
Tabela 27. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas PVC-PP-PEAD.	95
Tabela 28. Parâmetros significativos estimados para o modelo de mistura PVC-PP-PEAD.	95
Tabela 29. Rendimentos obtidos para a pirólise individual de polímeros pós-consumo a 600 °C e 80 ml/min.	97
Tabela 30. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas PVC-PP-PEAD pós-consumo.	99
Tabela 31. Parâmetros significativos estimados para o sistema PVC-PP-PEAD pós-consumo.	100
Tabela 32. Produtos identificados no óleo de pirólise de PVC puro.	102
Tabela 33. Principais produtos identificados no óleo de pirólise de PVC pós-consumo.	103
Tabela 34. Principais compostos identificados nos óleos de pirólise de PS, HIPS e ABS.	106
Tabela 35. Faixa de hidrocarbonetos para misturas binárias de plásticos.	107

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS: poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)

CG-MS: Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

DoITPoMS: Dissemination of IT for the Promotion of Material Science

EPS: Poliestireno expandido

FTIR: Fourier Transform Infrared

HDPE/PEAD: Polietileno de alta densidade

HIPS/PSAI: Poliestireno de alto impacto

NIST: National Institute of Standards and Technology

PC: Pós-consumo

PEBD/LDPE: Polietileno de baixa densidade

PET: Poli(tereftalato de etileno)

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVC: Poli(cloreto de vinila)

TGA/ATG: Análise termogravimétrica

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A partir dos anos 1950 os plásticos começaram a moldar a sociedade moderna. A popularização de materiais plásticos pré-existentes e a síntese de novas resinas levaram ao emprego de materiais plásticos em diversas áreas da vida cotidiana, com benefícios como a facilidade e maior velocidade de produção, melhor resistência, maior leveza e durabilidade sendo sempre apontados (SYAMSIRO *et al.*, 2014).

Um aumento de 46% na produção mundial de plásticos foi observado entre os anos de 2002 e 2013 (PLASTICSEUROPE, 2015). No mesmo período, o consumo mundial *per capita* de plásticos aumentou em média 60%, enquanto até o fim de 2015 o consumo brasileiro dobrou em relação ao observado em 2005, passando de 23 para 46 kg de material por habitante (ABIPLAST, 2011). As características de resistência e estabilidade dos plásticos, aliadas a uma lógica irracional de consumo e descarte, levou a um grande problema relacionado ao acúmulo desses materiais no ambiente (PANDA, SINGH e MISHRA, 2010). Como plásticos são basicamente hidrocarbonetos, o simples descarte desses materiais em lixões e aterros após breve uso constitui um grave desperdício.

De maneira a reduzir os impactos causados pelo acúmulo de resíduos plásticos no ambiente, esforços são feitos para intensificar os métodos de reciclagem desses materiais. No ano de 2012, de 3.2 megatoneladas de plástico pós-consumo descartadas no Brasil, apenas 680 mil toneladas foram recicladas mecanicamente (ABRELPE, 2014). A reciclagem mecânica, apesar de se mostrar como uma alternativa válida em muitos casos, pode ser uma opção custosa e limitada, dado que alguns polímeros são incompatíveis (EUROPEAN COMMISSION, 2009), além de degradar parcialmente os materiais. Há também o agravante de a reutilização de materiais que estiveram em contato com rejeitos ser ainda uma questão controversa.

Além da reciclagem mecânica, existem técnicas para a reciclagem energética e química de materiais plásticos. Entre os três tipos, a reciclagem química se enquadra bem nos princípios de desenvolvimento sustentável, uma vez que esta classe de técnicas

visa o retorno dos materiais descartados à cadeia química dos seus compostos de origem (WONG *et al.*, 2015). Dentre as várias técnicas de reciclagem química destaca-se a pirólise, processo através do qual os plásticos são aquecidos em uma atmosfera livre de oxigênio, decompondo-se em produtos líquidos e gasosos orgânicos que podem ser utilizados como combustíveis ou matérias primas úteis para a produção de outros produtos químicos (LÓPEZ *et al.*, 2010).

1.1 MOTIVAÇÃO

Visando a estimular a reciclagem química de resíduos plásticos no Brasil, o presente trabalho se propõe a testar um modelo quantitativo de degradação pirolítica para os cinco principais resíduos plásticos descartados no país: polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC) e polietileno (PE) (FRANCHETTI e MARCONATO, 2003). A obtenção de um modelo quantitativo para a pirólise de misturas plásticas possibilitaria prever a fração de hidrocarbonetos líquidos processáveis a partir de determinada massa ou volume de plásticos, assim como estimar os produtos resultantes do processo, servindo como uma ferramenta de projeto e futuramente permitindo a utilização de misturas de plásticos (*blends*) em processos similares aos usados para o refino de petróleo

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é estudar o processo de pirólise térmica de misturas dos principais plásticos presentes nos resíduos sólidos urbanos, com a finalidade de obter hidrocarbonetos líquidos com alto valor agregado.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da temperatura e vazão de gás de arraste na pirólise do PVC;
- Avaliar a influência da temperatura e vazão de gás de arraste na pirólise do PET;

- Analisar estatisticamente possíveis influências da composição de misturas ternárias no rendimento em produtos líquidos do processo de pirólise de resinas virgens;
- Analisar estatisticamente possíveis influências da composição de misturas ternárias de plásticos pós-consumo no rendimento em produtos líquidos do processo de pirólise;
- Determinar a composição dos produtos líquidos obtidos do processo de pirólise.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação de mestrado é composta por cinco capítulos. O Capítulo I apresenta uma breve introdução do problema proposto e apresenta as motivações e objetivos deste estudo. O Capítulo II apresenta uma revisão bibliográfica dos trabalhos relacionados ao tema proposto, abordando as principais características dos polímeros estudados e os mecanismos de degradação térmica e produtos resultantes. O Capítulo III apresenta os materiais, equipamentos, metodologia experimental e conceitos estatísticos aplicados no trabalho. O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos com o estudo do processo de pirólise, assim como a caracterização dos produtos obtidos. Por fim, o Capítulo V apresenta uma breve conclusão sobre o conhecimento adquirido e sugere complementos para trabalhos futuros.

O presente trabalho foi conduzido nos laboratórios do Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As análises de espectroscopia de infravermelho, termogravimetria e cromatografia foram conduzidas no Laboratório de Engenharia de Polimerização (Engepol).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

A definição mais simples já proposta para polímeros é de que estes materiais são constituídos por macromoléculas de grande utilidade, formadas por unidades moleculares menores e que se repetem (meros). Polímeros podem se estruturar como redes tridimensionais, bidimensionais ou unidimensionais. Os monômeros, moléculas precursoras dos polímeros e que formam as macromoléculas durante as reações de polimerização são comumente constituídos de átomos de carbono e hidrogênio, podendo conter menos frequentemente átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, cloro, flúor, fósforo e silicone em sua composição (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2005). Os polímeros são em sua maioria derivados do petróleo, mas podem ser obtidos através de recursos naturais renováveis, como a cana de açúcar. Polímeros constituem ainda a maior parte dos tecidos vivos como proteínas, DNA, celulose, amido dentre muitos outros compostos.

Apesar das flutuações decorrentes das variações nos preços do petróleo, a utilização dos plásticos em aplicações modernas e em substituição aos materiais mais tradicionais (metal, madeira e vidro) tem crescido constantemente, apresentando crescimento expressivo nos últimos anos, em quase todas as regiões do globo. Existem catalogados mais de mil tipos de plásticos diferentes, utilizados para os fins mais variados, incluindo desde aplicações usuais na indústria têxtil, construção civil e automobilística até aplicações sofisticadas nas áreas médicas e farmacêuticas. Os cinco principais tipos de plástico utilizados são poliolefinas (PP e PE), o PVC, o PS e o PET. Juntas, estas cinco espécies respondem por mais de 70% da demanda mundial de plásticos (FAES, 2012).

Diversos critérios podem ser utilizados para classificar polímeros, desde critérios gerais como a origem natural ou sintética, até conceitos mais específicos como a estereoquímica das moléculas, a fusibilidade ou solubilidade e o tipo de encadeamento

dos meros da cadeia polimérica (MANO e MENDES, 1999). Estão sintetizados na Tabela 1 diversos possíveis critérios de classificação de materiais poliméricos.

Tabela 1. Critérios para Classificação de Polímeros. (MANO e MENDES, 1999).

Classificação de Polímeros	
Critério	Classe do Polímero
Origem do polímero	Natural Sintético
Número de meros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero de adição Polímero de condensação Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto Poliamida Poliéster Muitos outros
Encadeamento da cadeia polimérica	Sequência cabeça-cabeça Sequência cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	Sequência cis Sequência trans
Taticidade da cadeia polimérica	Isotático Sindiotático Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	Termoplástico Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero Plástico Fibra

A polimerização por adição é o tipo de polimerização mais comum, compreendendo as etapas de iniciação, propagação e terminação. Neste tipo de

polimerização, as espécies que possibilitam o crescimento das cadeias são chamadas de iniciadores, e são as responsáveis pela etapa de iniciação do processo de crescimento, formando uma espécie ativa. Iniciadores eficazes do tipo radicais livres são moléculas que, quando sujeitas a uma excitação por aumento de temperatura ou radiação eletromagnética, sofrem cisão homolítica produzindo radicais livres reativos que reagem com os monômeros (LIMA, 1999). PVC e PS são exemplos de polímeros produzidos por via radicalar. Iniciadores podem ser também compostos de coordenação, como os catalisadores Ziegler-Natta usados para produzir PP e PE (MANDAL, 2013). Polímeros de condensação são aqueles cuja preparação envolve a reação entre grupos funcionais, como no caso do PET, produzido por meio da reação entre ácido tereftálico e etilenoglicol. Classificações mais recentes denominam a policondensação como polimerização por etapas, apesar de haver ainda certo debate sobre esta definição (ODIAN, 2004). Além disso, a tecnologia de separação e purificação de plásticos pós-consumo ainda se encontra pouco desenvolvida, sendo em geral ineficiente.

2.2 Reciclagem de Polímeros/Plásticos

A reciclagem de resíduos plásticos pode ser dividida em ao menos duas categorias, os resíduos pós-indústria e os resíduos pós-consumo. Os resíduos pós-indústria são aqueles gerados pelas empresas de transformação de resinas em aplicações plásticas, e que são facilmente reaproveitados na produção, enquanto os resíduos pós-consumo são gerados diariamente pela população consumidora.

Uma separação eficiente entre os tipos de plásticos é essencial para que as resinas recicladas sejam capazes de competir ou complementar o uso de resinas virgens. A implementação de programas eficientes para reciclagem e reuso de resíduos plásticos pós-consumo é bastante dificultada pela heterogeneidade do material recuperado, e a consequente laboriosa tarefa de separar os de forma conveniente. Uma das grandes barreiras encontradas na reciclagem de plásticos é justamente associada aos custos envolvidos na separação do material, uma vez que, apesar de terem sido desenvolvidos processos automatizados, o trabalho manual é ainda muito utilizado nessa atividade ao redor do mundo (FROELICH *et al.*, 2007).

O processo de separação dos plásticos tem início já durante a coleta. A forma com que os materiais descartados são recuperados influencia todo o processo de reciclagem, uma vez que diferentes métodos de coleta rendem diferentes graus de pureza para os materiais coletados, e tem custos diferentes. A Tabela 2 resume a problemática proposta.

Tabela 2. Métodos de coleta seletiva de materiais plásticos pós-consumo. (LUNDQUIST et al., 2000)

Método de Coleta	Taxa de Captura	Custos de Trabalho e Transporte	Pureza do material capturado
Coleta Seletiva Porta a Porta	35-90%	Alto	Diminui com o aumento da taxa de captura
Centros de Reciclagem	10-15%	Baixo	Alto
Centros de Compra	15-20%	Baixo	Alto

Infelizmente, o maior volume da coleta seletiva de resíduos está associado à coleta seletiva porta-a-porta, que é o método em que se obtém o maior grau de heterogeneidade do material coletado e também o método mais dispendioso (FROELICH *et al.*, 2007).

Apesar de processos de reciclagem de plásticos serem usados desde a década de 1970, as quantidades recicladas variam geograficamente, com o tipo de plástico e com as aplicações (HOPEWELL, DVORAK e KOSIOR, 2009). Materiais plásticos podem ser reciclados por pelo menos quatro maneiras diferentes. A primeira forma de reciclagem é a reciclagem primária, que consiste no reaproveitamento de resíduos plásticos limpos ainda na linha de produção (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009), sendo por essa razão chamada também de re-extrusão ou reciclagem em malha fechada. Dessa forma, a reciclagem primária é aplicada quase que exclusivamente no ambiente industrial de produção de transformados plásticos, sendo inviável para o processamento de plásticos pós-consumo (HOPEWELL, DVORAK e KOSIOR, 2009)

já que dificilmente é possível coletar material descartado pós-consumo com a qualidade e grau de limpeza necessários para a reciclagem primária.

Na reciclagem secundária, também conhecida como reciclagem mecânica ou *downgrading* (rebaixamento) (HOPEWELL, DVORAK e KOSIOR, 2009), os plásticos descartados tem o volume reduzido e precisam ser separados e higienizados (BEVIS, 1982) antes de poderem ser re-extrusados e reaproveitados. De forma geral, esses materiais são utilizados na fabricação de produtos com menores exigências de desempenho em relação às propriedades dos materiais originais (FRANCHETTI e MARCONATO, 2003).

A terceira forma clássica de reciclagem de polímeros é a reciclagem química. De acordo com essa rota de reaproveitamento, os plásticos são usados como matéria prima de processo químicos, incluindo a despolimerização para a produção dos monômeros base ou de outros componentes úteis (OJHA e VINU, 2015). A reciclagem química na maior parte das vezes tem como objetivo converter os plásticos em moléculas menores, usualmente na forma de líquidos ou gases, que podem ser usados para a produção de outros produtos químicos ou até mesmo plásticos. Exemplos de processos de despolimerização incluem a pirólise, a gaseificação e o craqueamento catalítico e a vapor (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2010).

O processamento químico das resinas se mostra vantajoso pela possibilidade de eliminar etapas de separação e limpeza. No entanto, há emprego usual de altas quantidades de energia, uma vez que a grande maioria dos processos de despolimerização ocorre por via térmica. Considerando que a reciclagem química produz materiais puros, que podem ser usados como insumos até mesmo para novas polimerizações, pesquisas que busquem aprimorar essa rota de reaproveitamento são de grande utilidade. Recentemente, vários trabalhos têm se concentrado no estudo da degradação térmica e termocatalítica de resinas poliméricas, em busca de formas para diminuir o consumo de energia necessário para a degradação dos polímeros e, conseqüente, promover a economia de energia. Diversos catalisadores já foram testados para esse fim, dando-se especial atenção a zeólitas da família ZSM-5 (OJHA e VINU, 2015).

A quarta forma clássica de reaproveitamento de materiais poliméricos é a reciclagem energética. Uma vez que os plásticos são em grande parte constituídos por

moléculas de hidrogênio e carbono, a queima desses materiais pode ser aproveitada para geração de energia (SHAROBEM, 2010). A reciclagem energética basicamente trata da queima dos materiais plásticos, a fim de produzir energia na forma de calor, vapor ou eletricidade. Essa forma de reciclagem é especialmente desejável quando a recuperação ou separação dos materiais se torna inviável devido a restrições técnicas ou econômicas (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009). A Tabela 3 mostra valores caloríficos de alguns dos plásticos mais consumidos, comparados àqueles de combustíveis tradicionais.

Tabela 3. Valores caloríficos de alguns plásticos, em comparação aos de combustíveis tradicionais. Adaptado de (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009); (WILLIAMS, P. e WILLIAMS, 1999); (MASTELLONE, 1999).

Material	Valor calorífico (MJ kg⁻¹)
Polietileno	43,3-46,5
Polipropileno	46,50
Poliestireno	41,90
Querosene	46,50
Gasóleo	45,20
Óleo pesado	42,50
Petróleo	42,3
Mistura residencial de resíduos plásticos	31,8

Os principais plásticos presentes nos resíduos sólidos da Europa ocidental são polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (ONWUDILI, INSURA e WILLIAMS, 2009). Dados recentes para a demanda de plásticos consumidos no Brasil no ano de 2015 estão compilados na Figura 1 e reforçam esse quadro típico, que confirma o consumo principal de PE, PP, PS, PVC e PET. Esse quadro justifica plenamente a concentração de esforços para o desenvolvimento de soluções térmicas que permitam a reciclagem desses materiais.

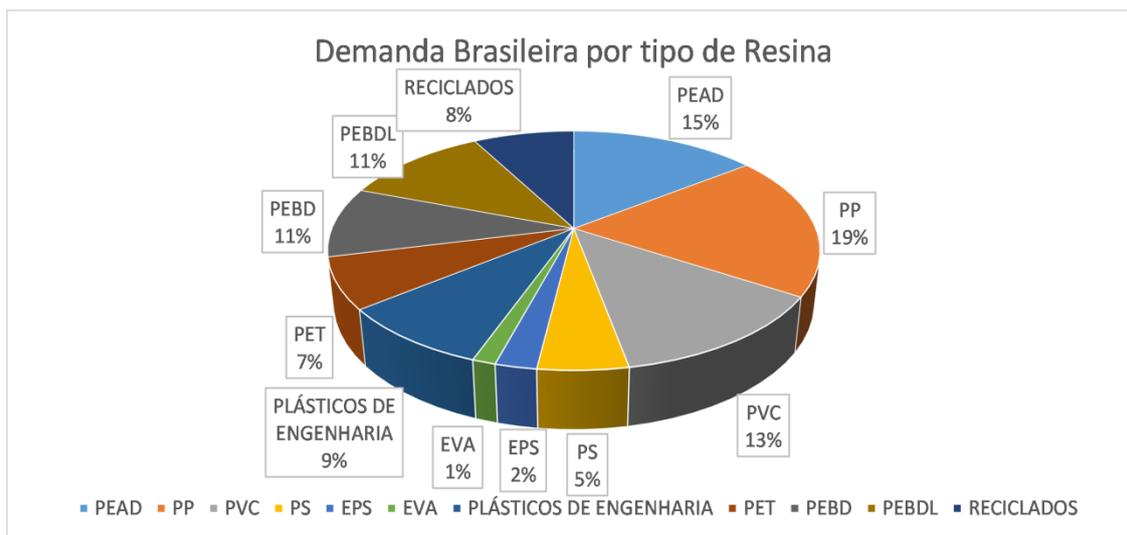


Figura 1. Demanda brasileira por tipo de resina. Adaptado de ABIPLAST (2015)

Os países europeus pretendem abolir os aterros sanitários até o ano de 2025, com alguns países já tendo inclusive banido essa prática nos dias atuais. Contudo, o aterro sanitário continua a ser a destinação principal dos RSU (Resíduos sólidos urbanos) na União Europeia e países próximos. Apesar disso, a reciclagem de materiais poliméricos assim como a recuperação energética do RSU já constitui fração majoritária ou considerável dos procedimentos usados para o tratamento de resíduos plásticos em praticamente todos os países do continente europeu (PLASTICSEUROPE, 2015). A Figura 2 apresenta uma compilação dos dados de reciclagem, recuperação energética e aterramento sanitário de RSU na Europa.

A PLANET AID (2015) publicou os percentuais de reciclagem de RSU para vários países ao redor do mundo, destacando em particular os valores de 34% para os EUA, 30% para a Austrália e valores superiores a 50% para alguns países asiáticos e europeus, no entanto esses percentuais tratam de reciclagem total, e não de reciclagem de plásticos. GOURMELON *et al.* (2015), afirmam que no ano de 2012, de 41 milhões de toneladas de plásticos descartados nos EUA, apenas 9% foram reciclados. O trabalho discute ainda que não há dados confiáveis para os percentuais de reciclagem de países em desenvolvimento. Considerando o crescimento populacional e o aumento na produção de lixo *per-capita*, associados ao crescimento econômico, parece ser fundamental que todos os países passem a tratar o problema da reciclagem de RSU como uma questão emergencial.

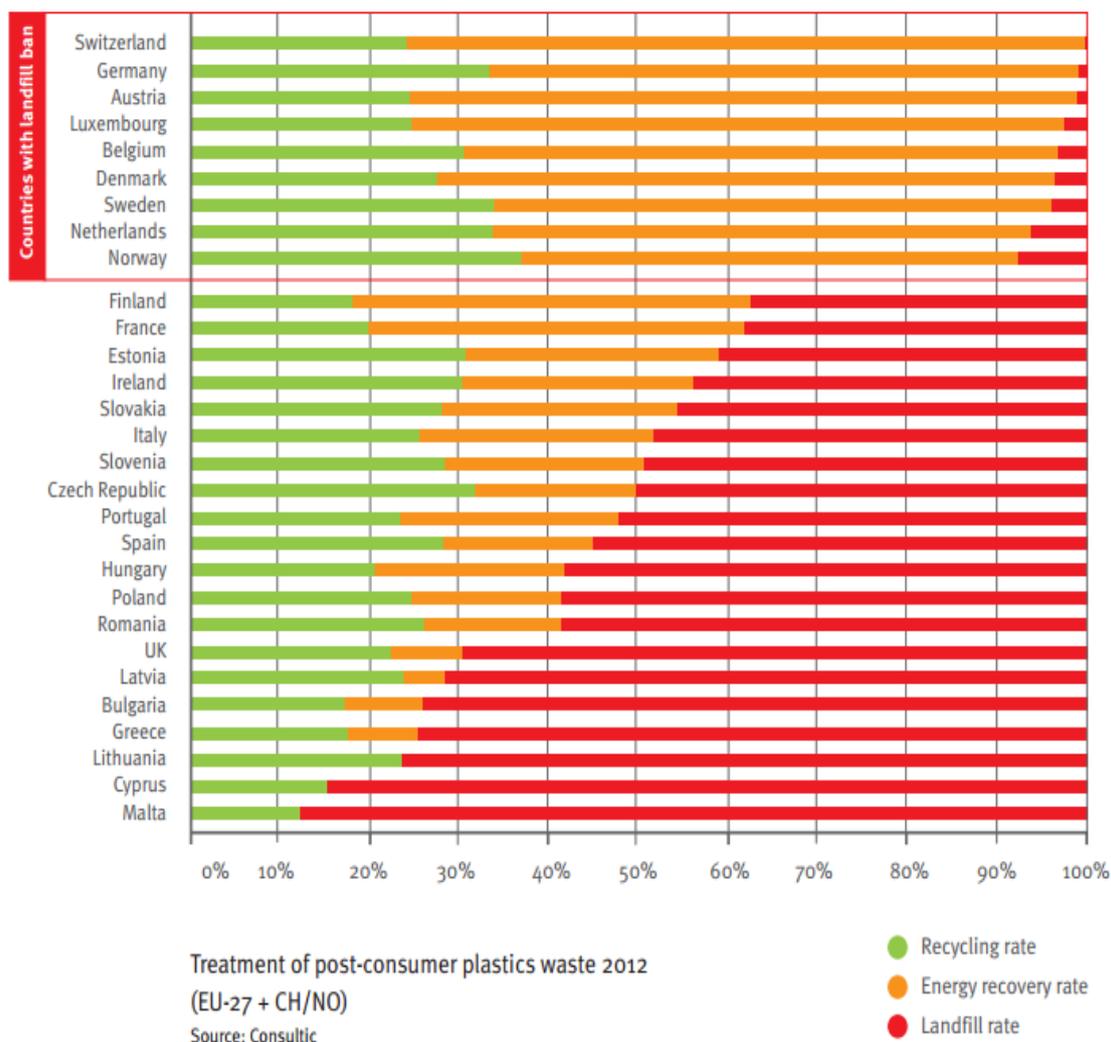


Figura 2. Percentuais de reciclagem, recuperação energética e condicionamento de plásticos na Europa em 2012. (PLASTICSEUROPE, 2015).

2.2.1 Gerenciamento de Resíduos Sólidos no Brasil

O uso de técnicas de reciclagem de RSU no Brasil tem avançado desde o estabelecimento da Lei Federal nº12.305/2010, chamada de Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Essa lei dispõe sobre o tema de coleta e tratamento dos resíduos sólidos, dividindo as responsabilidades e obrigações relacionadas com os RSU com governo, indústria, comércio, sociedade civil e demais entes envolvidos (CHAGAS e NETO, 2011). Temas como a geração e descarte de resíduos, reciclagem, logística

reversa, análises de ciclo de vida, inclusão social de coletores e cooperativas são abordados pela PNRS.

A Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) publicou em 2015 a 13ª Edição do Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil. De acordo com o estudo realizado, são gerados no Brasil 79,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos em todo o país. A coleta de resíduos sólidos RSU abrange 90,8% de todo o país, o que também significa que 7,3 milhões de toneladas de rejeitos urbanos no Brasil não são coletadas e são descartadas inadequadamente (ABRELPE, 2015). Em comparação ao relatório técnico publicado pela mesma instituição em 2014 (ABRELPE, 2014), no decorrer de um ano ocorreu um aumento de 1,6% na quantidade total de RSU gerados, no entanto a porcentagem de RSU coletado aumentou apenas 0,2% no mesmo período, o que significa que efetivamente a quantidade de rejeitos descartados de maneira imprópria permaneceu essencialmente igual.

Não há valores exatos para a composição geral do lixo urbano brasileiro, apesar de alguns estudos apresentarem valores similares para essa composição. A Tabela 4, construída por CORSTEN, WORRELL e DAEL (2012), deriva da análise de 500 caçambas de RSU obtidas na cidade do Rio de Janeiro/RJ, como reportado por RIBEIRO (2012).

Tabela 4. Composição aproximada do RSU brasileiro. Adaptado de CORSTEN, WORRELL e DAEL (2012) e RIBEIRO (2012).

Material	% no RSU
Orgânicos	54,9
Papel e Papelão	14,7
Polietileno	16,9
Polipropileno	1,9
PET	1,5
Vidro	2,8
Têxteis	1,8
Aço	1,3
Alumínio	0,4
Entulho	0,8
Madeira	0,3
Outros	1,3

RIBEIRO (2012) destacou em particular seu trabalho que o alto conteúdo de umidade e orgânicos no RSU brasileiro incentiva que a geração de energia a partir do lixo urbano seja estimulada, mostrando ainda que essa aplicação custaria no Brasil cerca de 20 a 30% menos que nos Estados Unidos e Europa. Tecnicamente, o alto teor de umidade do RSU brasileiro reduz a capacidade calorífica do lixo, mas o alto teor de material orgânico aumenta a segurança da queima, minimizando a probabilidade de produção de compostos poluentes complexos.

O Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) publicou um Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos no ano de 2014, onde se afirma que em grande parte dos municípios brasileiros a coleta seletiva ainda não constitui uma realidade.

A Figura 3 mostra a evolução no número de municípios com e sem coleta seletiva entre 2012 e 2014. É possível perceber que entre os anos de 2012 a 2014, o crescimento de municípios com algum tipo de coleta seletiva foi de apenas 3,8%, mesmo com a PNRS já em vigor. A ABRELPE (2015) discute ainda que há grande diferença entre as regiões brasileiras em relação à porcentagem de municípios cobertos por coleta seletiva, com sul e sudeste despontando na liderança e com o centro-oeste mostrando a maior carência nessas iniciativas.

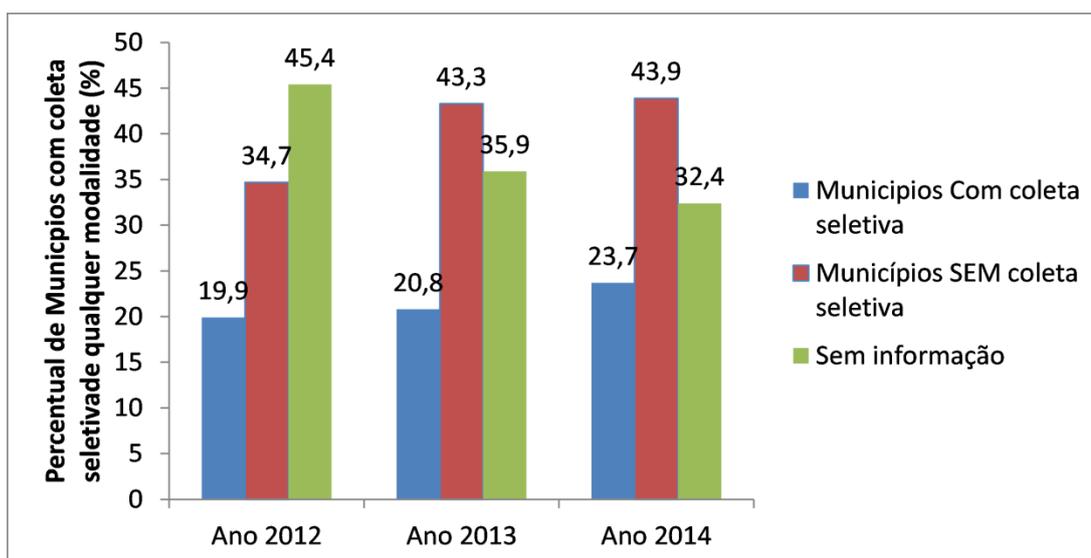


Figura 3. Evolução do índice de ocorrência do serviço de coleta seletiva de resíduos domiciliares. Adaptado de SNIS (2016).

A Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) publicou em seu panorama anual de 2014 (ABIPLAST, 2014) o fato de que, de todo o resíduo urbano enviado a aterros sanitários e lixões no Brasil, 13,5% são constituídos por plásticos que poderiam ser reciclados, mas que são simplesmente enterrados. De acordo com o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), o potencial ambiental e econômico desperdiçado com essa prática é de cerca de R\$ 5,8 bilhões por ano (IPEA, 2012).

Infelizmente, é difícil encontrar fontes com informações detalhadas sobre iniciativas concretas de reciclagem química no Brasil. Algumas empresas, como a W2e, oferecem soluções de reciclagem química como a pirólise para produção de combustíveis líquidos e gases de reciclo. Com relação à reciclagem energética, um exemplo de visibilidade é a USINAVERDE, planta localizada no Rio de Janeiro, focada na produção de energia elétrica a partir de RSU e resíduos sólidos industriais. De todo o modo, é imperativo que o Brasil desperte para essas novas maneiras de gerenciar os resíduos urbanos.

2.3 Degradação Térmica de Polímeros

Despolimerização e fragmentação aleatória de cadeia polimérica constituem os dois principais mecanismos de degradação de polímeros. Em um mesmo material polimérico há muitas ligações químicas lábeis que quando excitadas são passíveis de quebra. As ligações que tendem a quebrar primeiro são aquelas que formam as conexões mais fracas da cadeia, sendo essa a razão pela qual polímeros se decompõem em temperaturas consideravelmente inferiores à de moléculas singulares de tamanho comparável. Na verdade, o fator limitante para a estabilidade de um polímero é a força da ligação mais fraca presente na sua cadeia (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 1994).

A degradação térmica dos polímeros seguem três rotas principais, incluindo a eliminação de grupos laterais (que pode manter a cadeia carbônica principal), a cisão aleatória e a despolimerização (BEYLER e HIRSCHLER, 2001). A eliminação de grupos laterais ocorre normalmente em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a eliminação de grupos ligados à cadeia principal do polímero. Essa eliminação torna a cadeia uma macromolécula poliênica, que pode sofrer degradação subsequente

acarretando a formação de moléculas aromáticas, pequenos fragmentos ou formação de cinza carbônica (GALLAGHER, GROUP e AMERICA, 2002). Um exemplo de polímero que se degrada por esse tipo de mecanismo é o PVC, em que os grupos laterais são eliminados para formar ácido clorídrico, enquanto a cadeia principal agora poliênica se degrada em moléculas aromáticas como benzeno, tolueno e naftaleno (RODOLFO JR. e MEI, 2007).

A cisão aleatória envolve a formação de um radical livre por conta da cisão de uma ligação carbônica em algum ponto da cadeia principal do polímero, levando à produção de oligômeros insaturados. Na fragmentação térmica do polietileno, por exemplo, são produzidas moléculas com ligações duplas terminais. Polímeros como este, que não se despolimerizam, geralmente se decompõem termicamente em fragmentos que se quebram repetitivamente, gerando cadeias cada vez menores (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 1994). Nesse caso, o grau de polimerização é reduzido sem a necessária formação de unidades monoméricas. A quebra da cadeia principal, por conta da quebra de ligações C-C ou deslocamento de hidrogênio 1-3 constitui o principal tipo de clivagem nessa rota de degradação. Quando esses eventos de cisão aleatória se repetem sucessivamente, o polímero tem inicialmente sua massa molecular reduzida e por fim perde massa, uma vez que são formadas moléculas em uma grande faixa de número de carbonos, com algumas sendo pequenas o suficiente para evaporar (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 1994).

A despolimerização, por sua vez, é um mecanismo através do qual o polímero é degradado nos monômeros ou comonômeros que compõem o material. Muitos polímeros se degradam por essa rota, incluindo polimetacrilatos e poliestirenos. A formação de um radical livre na cadeia principal causa a cisão das moléculas poliméricas, formando pequenas moléculas insaturadas e se propagando por toda a cadeia principal, como numa abertura de zíper. O mecanismo de despolimerização pode ocorrer de forma simultânea nas mesmas condições em que ocorre a fragmentação aleatória. O mecanismo de despolimerização é exatamente o inverso do mecanismo de polimerização, podendo ocorrer em sistemas fechados, até que se atinja um equilíbrio entre a concentração de monômero e polímero na temperatura especificada (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 1994).

2.3.1 Pirólise

A pirólise à baixa temperatura é a degradação térmica conduzida na ausência de ar ou deficiência de oxigênio (SPINACE e DE PAOLI, 2005). Na pirólise de polímeros ocorre principalmente a despolimerização e a formação de compostos aromáticos e gases de baixa massa molecular ($C_2 - C_4$). Ocorre também a formação de líquidos de cadeia longa e alta temperatura de ebulição, como ceras e poliolefinas (KUMAR e SINGH, 2011). Na pirólise conduzida a alta temperatura obtêm-se óleos e gases que posteriormente podem ser purificados por métodos petroquímicos padrões como a destilação. Em alguns casos, como na pirólise do Poliestireno, recupera-se como produto principal o próprio monômero (ACHILIAS *et al.*, 2007), que pode ser novamente polimerizado, fechando o ciclo do processo.

O processo de pirólise constitui uma rota de reciclagem química defendida por vários pesquisadores uma vez que há possibilidade de obter rendimentos de até 80% m/m de produtos úteis em temperaturas entre 500 e 700 °C (FAKHRHOSEINI e DASTANIAN, 2013). Além disso, o processo de pirólise em si é altamente flexível no que diz respeito aos parâmetros operacionais, podendo ser manipulado para otimizar rendimentos, de acordo com as preferências do operador.

A temperatura é a variável reacional mais importante do processo, pois afeta diretamente a velocidade do craqueamento térmico do polímero e conseqüentemente exerce um efeito forte sobre o leque de produtos e reações secundárias. Com o auxílio de análises termogravimétricas, é possível identificar em que temperatura ocorre o início, fim e máxima taxa de degradação para diferentes tipos de polímeros, como pode ser observado na Figura 4, podendo-se a partir daí definir uma faixa de temperaturas aplicáveis ao processo de pirólise.

A Figura 4 mostra a ocorrência de apenas um pico para o PE, PP, PS e PET, indicando que a degradação desses polímeros ocorre em apenas um estágio principal. Contudo, o PVC apresenta dois picos de degradação, com o primeiro correspondendo à liberação de HCl e o segundo pico representando a decomposição da cadeia carbônica (RODOLFO JR. e MEI, 2007).

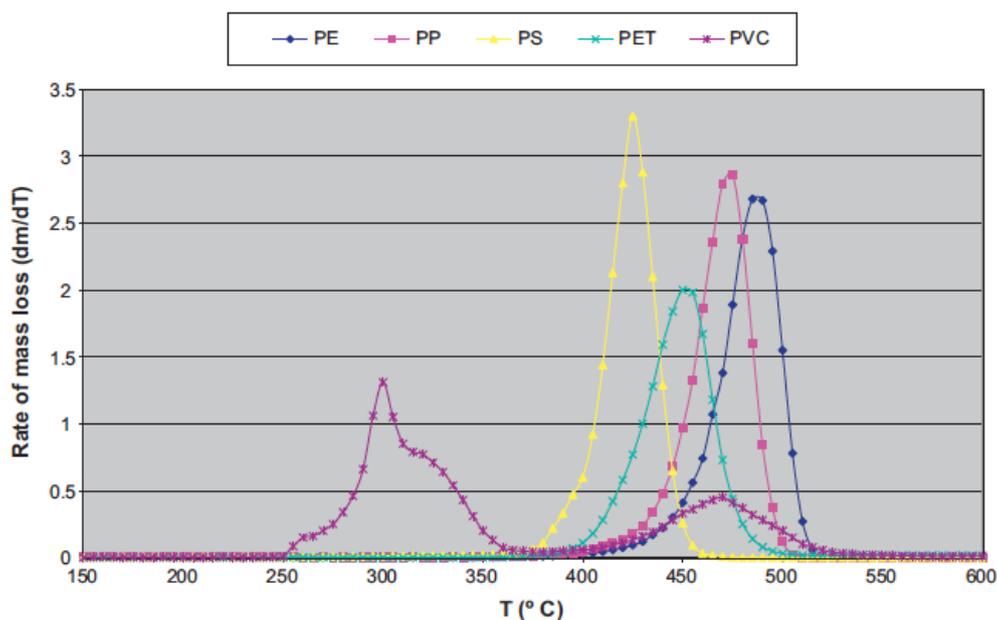


Figura 4. Análises de termogravimetria diferencial (DTG) de diferentes polímeros. (LÓPEZ *et al.*, 2011).

Muito embora se conheça a faixa de temperaturas em que ocorre a degradação do polímero, os rendimentos em produto da pirólise (líquido, gasoso ou sólido) podem variar de acordo com a temperatura utilizada. Na Tabela 5 estão apresentados os rendimentos típicos obtidos de degradação de polímeros em diferentes temperaturas.

Tabela 5. Efeito da temperatura no rendimento da pirólise de misturas de PE, PP, PVC, PS e PET (wt%). (LÓPEZ *et al.*, 2011).

Temperatura (°C)	Líquido	Gás	Sólido
460	72,0	26,9	1,1
500	65,2	34,0	0,8
600	42,9	56,2	0,9

Enquanto o rendimento de sólidos é praticamente constante com o aumento da temperatura, os rendimentos de frações líquidas e gasosas são fortemente influenciados pela temperatura. O aumento da temperatura provoca maior rendimento de produtos gasosos, o que é explicado pela maior taxa de quebra das fortes ligações C-C em altas temperaturas, gerando hidrocarbonetos leves, de cadeias pequenas, que apresentam

menor ponto de ebulição e enriquecem a fração de produtos gasosos (LÓPEZ *et al.*, 2011).

O produto líquido da pirólise é composto por hidrocarbonetos aromáticos. Elevadas temperaturas favorecem a quebra de cadeias poliméricas grandes, que geram fragmentos de radicais livres que se combinam formando olefinas e, posteriormente, se combinam em estruturas cíclicas. Essas estruturas são desidrogenadas em produtos insaturados ou em aromáticos (LÓPEZ *et al.*, 2011). Essa fração líquida, também chamada de óleo de pirólise, apresenta elevado poder calorífico, semelhante ao de combustíveis líquidos convencionais representando uma alternativa energética interessante. De acordo com BRIDGWATER (2012), o óleo de pirólise pode ser utilizado como combustível em diversas aplicações, incluindo desde fornos e caldeiras até turbinas e motores diesel sem a necessidade de aprimoramentos.

Em comparação à reciclagem secundária, a pirólise economiza água uma vez que não requer a lavagem dos materiais a serem reciclados, sendo considerada uma tecnologia verde e satisfazendo os pré-requisitos postulados para processo renovável. Em particular, os gases gerados durante o processo apresentam um considerável valor calorífico e podem ser aplicados para compensar parcialmente a demanda energética do processo em si (ABNISA e WAN DAUD, 2014). O produto gasoso resultante da pirólise é composto basicamente por hidrocarbonetos leves, de cadeias C₁-C₄, H₂, CO e CO₂. Elevadas temperaturas promovem maior rendimento dessas frações devido às maiores taxas de craqueamento de cadeias maiores e liberação de hidrogênio na formação de aromáticos. Esses gases possuem poder calorífico semelhante ao do gás natural e, por isso, podem ser utilizados como recuperação energética para o processo (KAMINSKY, SCHLESSELMANN e SIMON, 1996).

Além da temperatura, outros fatores podem afetar a distribuição dos produtos da pirólise. Dentre eles estão: a vazão de gás inerte utilizada, tempo de reação, a taxa de aquecimento, o tamanho de partículas do polímero e o tipo de reator (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 1994).

A vazão de gás inerte pode influenciar no tempo de residência de decomposição dos produtos dentro do reator, podendo promover reações secundárias de sucessivas quebras de cadeia, o que pode gerar hidrocarbonetos mais leves (BREBBIA, ITOH e PASSERINI, 2014).

O efeito do tempo de reação na temperatura final não é muito considerável, exceto para os primeiros 15 minutos de reação. Isso ocorre porque a conversão total é alcançada nos primeiros 15-30 minutos. Por isso, tempos de reação acima disso não afetam a conversão nem a distribuição dos produtos, como pode ser observado no gráfico da Figura 5.

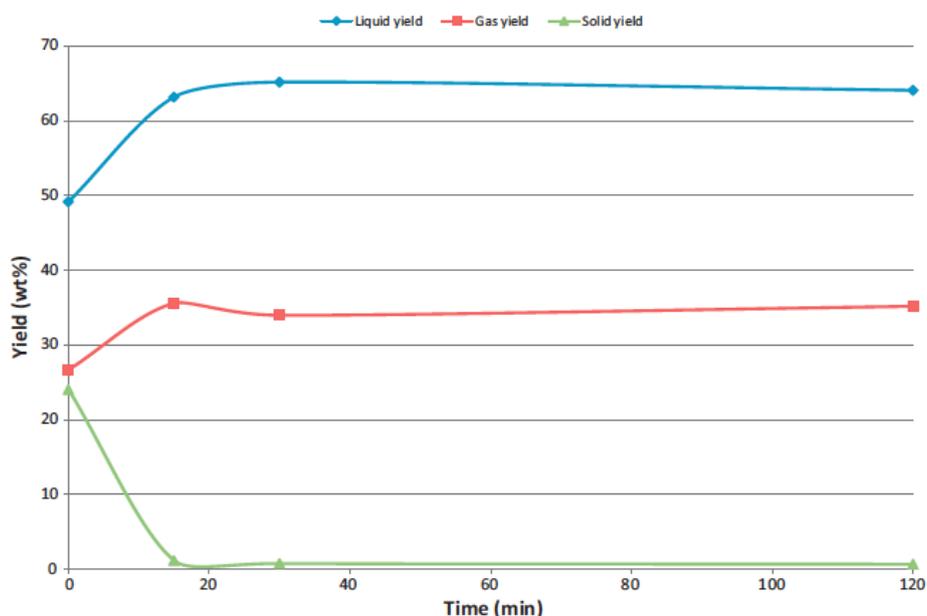


Figura 5. Rendimentos dos produtos de pirólise (wt%) para misturas de PE, PP, PVC, PS e PET em função do tempo a 500 °C.(LÓPEZ *et al.*, 2011).

HITA *et al.* (2016) apresentaram um estudo sobre como diferentes tipos de reator podem afetar o rendimento do processo de pirólise em produtos líquidos, gasosos e sólidos. Reatores do tipo tanque agitado, tubulares, de leito fixo, de leito fluidizado, em esquemas de forno-extrusão e do tipo CSBR (*Conical spouted bed reactor*) já foram utilizados para esse fim.

TAO *et al.* (2013) investigaram o efeito da taxa de aquecimento no rendimento em sólidos, líquidos e gases na pirólise de misturas de PE, PP, PVC e misturas ternárias em um reator tubular acoplado a um forno. Os pesquisadores observaram que o aumento da taxa de aquecimento favorece o rendimento do processo em óleo de pirólise, decrescendo ao mesmo tempo ambos os rendimentos em gases e sólidos.

O efeito do tamanho de partícula nos rendimentos do processo de pirólise foi analisado por LUO *et al.* (2010). Em um reator de leito fixo a 800 °C, três tamanhos de

partícula de RSU foram pirolisadas, sendo observado maior rendimento em gases para os menores tamanhos de partícula, além de observarem um aumento na fração de hidrogênio e monóxido de carbono presentes na mistura gasosa gerada.

A seguir são apresentados dados sobre a produção, estrutura química, degradação térmica e pirólise dos polímeros utilizados no decorrer do presente trabalho, assim como uma rápida revisão sobre os trabalhos que estudaram a pirólise de misturas plásticas.

2.4 Poli(cloreto de vinila) (PVC)

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um polímero versátil que contém em sua composição 43% de hidrocarbonetos e 57% de cloro, sendo por essa razão um dos polímeros menos dependentes do petróleo (MCNEILL e MEMETEA, 1994). Apesar do uso mais popular do PVC ocorrer na construção civil, em particular na fabricação de tubos e conexões hidráulicas, o PVC é bastante utilizado também como filme e na produção de garrafas e embalagens. Devido à versatilidade desse material, o PVC é considerado uma das mais importantes *commodities* plásticas do mundo (VARMA, DESHPANDE e KONDAPALLI, 1999). Sua representação estrutural é apresentada na Figura 6.

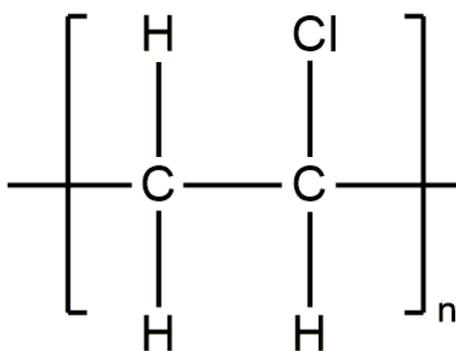


Figura 6. Representação do Policloreto de Polivinila

A produção de PVC ocorre por meio da reação entre o cloro obtido do sal de mina e do eteno. A reação entre esses dois gases leva à formação do dicloroetano, cuja

degradação térmica controlada leva à formação do cloreto de vinila, monômero do PVC (MARK e KROSCWITZ, 1989). A Figura 7 mostra um esquema resumido da rota química usada para obtenção do cloreto de vinila.

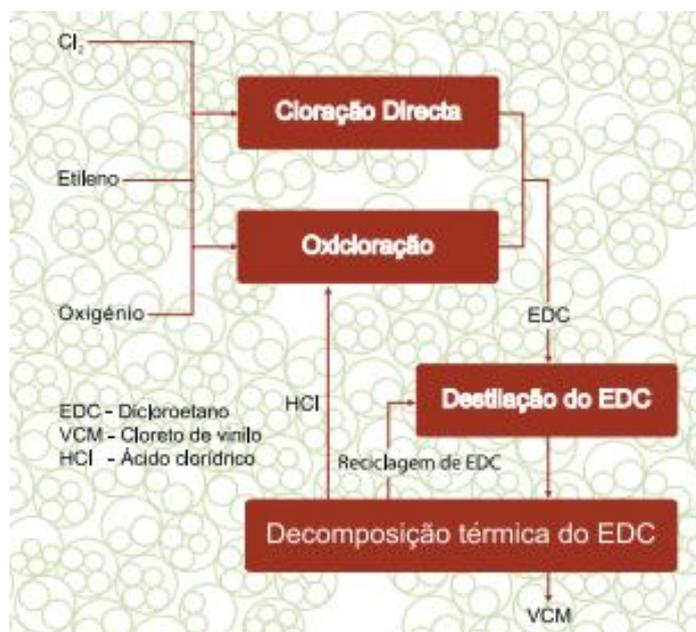


Figura 7. Esquema de rota usada para obtenção do cloreto de vinila a partir da reação entre cloro e eteno.

Quatro técnicas de polimerização são aplicadas na produção do PVC: a as polimerizações em suspensão, emulsão, solução e em massa. 80% das plantas de PVC lançam mão da polimerização em suspensão, enquanto a técnica de emulsão é aplicada principalmente na produção de resinas na forma de látex, para aplicações específicas na área de filmes e selantes (GUICHON VALVES, 2016b).

2.4.1 Degradação Térmica do PVC

O PVC é reconhecidamente um material de baixa resistência térmica e foto-instável. A degradação térmica do PVC se inicia ao redor dos 130 °C (POSPÍŠIL *et al.*, 1999), temperatura esta que é inferior à usada para o processamento de outros plásticos. Tanto a foto-degradação quanto a degradação térmica do PVC levam à liberação de ácido hidrolórico (HCl) (VERONELLI, MAURO e BRESADOLA, 1999). O mecanismo de degradação mais importante é a desidrocloração, apresentado na Figura

8, que leva à formação de sequências de duplas conjugadas (-CH=CH-), apesar de também ocorrerem cisão aleatória de cadeia e reticulação. A degradação ocorre rapidamente em altas temperaturas (TITOW, 1990), enquanto o tempo característico de degradação pode ser alto a baixas temperaturas. A etapa de desidrocloração ocorre mais rapidamente na presença de oxigênio, quando comparada à degradação do polímero mantido sob atmosfera inerte (MULLER, 1990). A Figura 8 apresenta uma representação esquemática da desidrocloração.

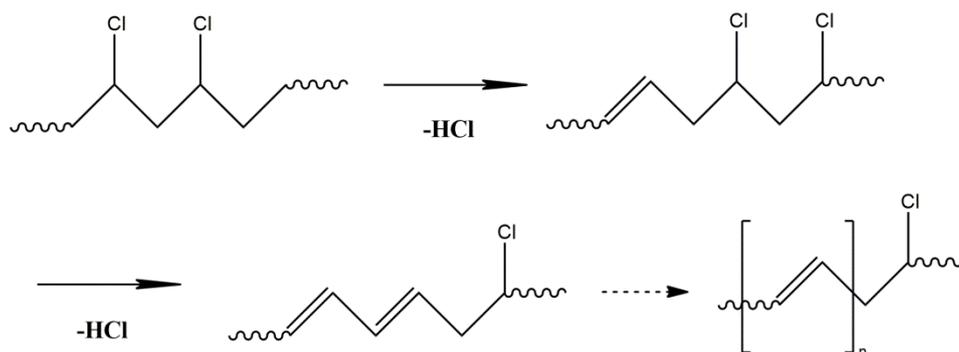


Figura 8. Representação esquemática da desidrocloração do PVC (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 1994).

Segundo PIELICHOWSKI e NJUGUNA (1994), após a primeira etapa de desidrocloração, o material se degrada por craqueamento em uma vasta gama de hidrocarbonetos lineares e cíclicos, já tendo sido identificados mais de 170 produtos na faixa de C₁-C₇. Com relação à segunda etapa, RODOLFO JR. e MEI (2007) destacaram o rápido desenvolvimento de longas sequências insaturadas devido a um processo chamado de *unzipping*, em que o HCl liberado e que forma uma dupla ligação catalisa a desidrocloração da unidade vizinha. A Figura 9 mostra dois mecanismos aceitos para a formação de HCl durante a desidrocloração.

Apesar de o estudo tratar apenas do PVC, é razoável admitir que a disponibilidade de HCl pode também afetar o processo de pirólise de outros materiais poliméricos, influenciando os produtos em possíveis formulações de mistura.

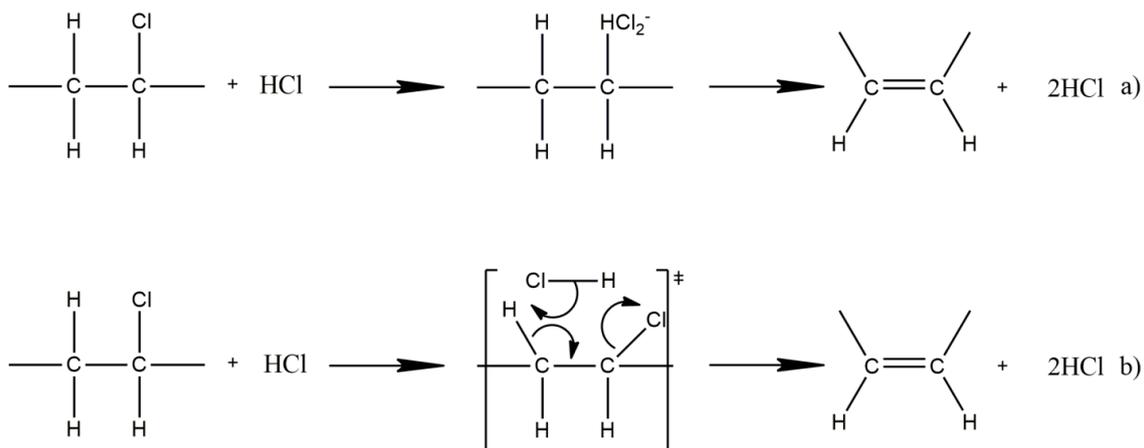


Figura 9. Mecanismos de formação de HCl durante a desidrocloração do PVC. a) Mecanismo do par iônico; b) Mecanismo quase iônico. Adaptado de RODOLFO JR e MEI (2007).

SAEED *et al.* (2004) estudaram a pirólise lenta de PVC em um reator de leito fluidizado sob diferentes temperaturas, observando que a liberação de cloro e outros componentes está diretamente relacionada à temperatura, uma vez que a ligação C-Cl da estrutura do PVC tem energia consideravelmente inferior às ligações C-C e C-H. NAJJAR *et al.* (2014) realizaram a pirólise de PVC a fim de avaliar os efeitos de temperatura, tamanho de grão e tempo de aquecimento na produção de produtos químicos de interesse comercial. Eles obtiveram 14% em massa como óleo de pirólise, sem a presença de metais pesados, e 28% de cinzas. O trabalho indicou ainda que 95% de todo o HCl presente nas amostras foi emitido antes da produção de qualquer outro vapor orgânico, o que possivelmente facilita processos de separação dos produtos.

O interesse na degradação e reciclagem do PVC está associado ao fato de que contaminações de correntes de outros plásticos por esse material podem levar a grandes dificuldades operacionais. Em particular, a liberação de HCl do PVC, quando exposto a altas temperaturas leva à cisão de cadeia do PET, dificultando o processo já bem estabelecido de reciclagem deste material. Estudos mostram que uma contaminação de 100 ppm de PET reciclado por PVC leva ao amarelamento e degradação do poliéster (PACI e LA MANTIA, 1999).

2.5 Poliestireno (PS), Poliestireno de Alto Impacto (HIPS ou PSAI) e Poli(acrilonitrila-cobutadieno-co-estireno) (ABS)

O poliestireno foi descoberto em 1839 por Eduard Simon, um farmacêutico alemão que obteve o monômero, estireno, a partir da seiva de uma árvore na Turquia. O interesse por esse material surgiu a partir da observação de que ele se autoconvertia na condição ambiente a um material gelatinoso e espesso, que viria a ser identificado posteriormente como um polímero (FAES, 2006). O PS é um polímero termoplástico rígido, incolor e inodoro, cuja representação na forma de homopolímero é apresentada na Figura 10.

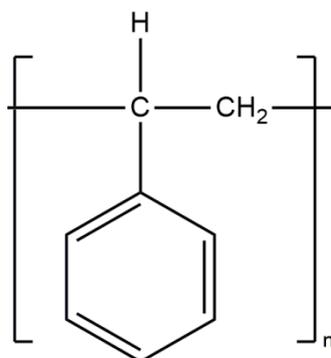


Figura 10. Representação esquemática do Poliestireno.

O estireno se polimeriza a poliestireno prontamente por meio de um mecanismo convencional por radicais livres. A polimerização pode ser iniciada tanto por calor quanto pela adição de iniciadores, que se decompõem termicamente e formam radicais livres ativos e que efetivamente iniciam o processo de polimerização (LIMA, 1999). A Figura 11 ilustra o mecanismo de polimerização do estireno catalisado pelo próprio monômero.

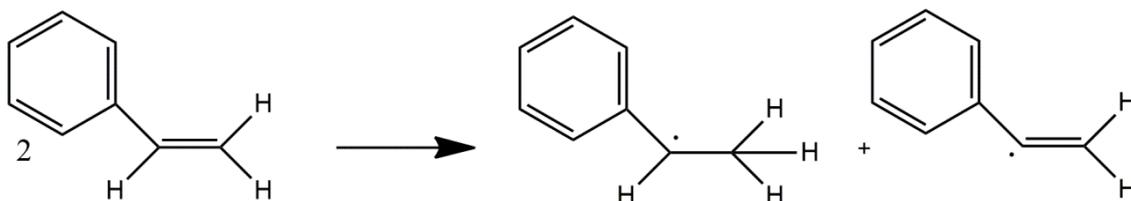


Figura 11. Formação espontânea de radicais livres a partir do estireno. Adaptado de LIMA (1999).

Diversos processos são utilizados para a produção comercial de poliestireno, sendo os iniciadores peróxido de benzoíla e perbenzoato de di-tert-butila comuns no processo em suspensão, e o iniciador persulfato de potássio mais usual no processo em emulsão (USEPA, 1995). O PS é muito útil em diversas aplicações como na área da fabricação e produção de utensílios descartáveis e de carcaças de objetos domésticos. O PS é também muito utilizado em embalagens, na indústria de eletroeletrônicos, na construção civil como isolante (estireno expandido, EPS, ou isopor), na fabricação de encanamentos e painéis, dentre muitos outros usos. Podem ser citadas muitas aplicações nas áreas médica e farmacêutica (IKADA, 1994).

A produção industrial moderna do PS Cristal ou *Standard* ocorre principalmente pelo processo de polimerização em massa (ou *bulk polymerization*) (BARCELLOS, 2010). Esse processo consiste de quatro etapas. Na primeira, o monômero passa por uma torre de alumina, para que seja feita a retirada do inibidor adicionado ao estireno para estabilizá-lo e prevenir a formação de radicais livres. Em seguida, o monômero é conduzido para os reatores juntamente com aditivos e, se necessário, um iniciador. Após a polimerização, há ainda a necessidade de remoção do monômero não reagido, assim como dos aditivos não incorporados ao poliestireno, etapa esta que ocorre usualmente por um processo de devolatilização. Por fim, o material é peletizado e armazenado. A Figura 12 ilustra sucintamente a produção industrial do poliestireno.

A estrutura molecular dos polímeros estirênicos, assim como sua morfologia e massa molar pode direcionar esses materiais para aplicações específicas, uma vez que estas características alteram as propriedades térmicas e mecânicas da resina (MIRANDA, 2016). O homopolímero de poliestireno é frágil e quebradiço. Por essa razão, o estireno é comumente copolimerizado com 1,3-butadieno, dando origem ao poliestireno de alto impacto (PSAI ou HIPS - *High Impact Polystyrene*), aumentando assim a sua gama de possíveis aplicações. O estireno é ainda transformado no terpolímero poli(acrilonitrila-cobutadieno-co-estireno), ABS, obtendo assim características de resistência a impacto e rigidez (PLASTICS INTERNATIONAL, 2017).

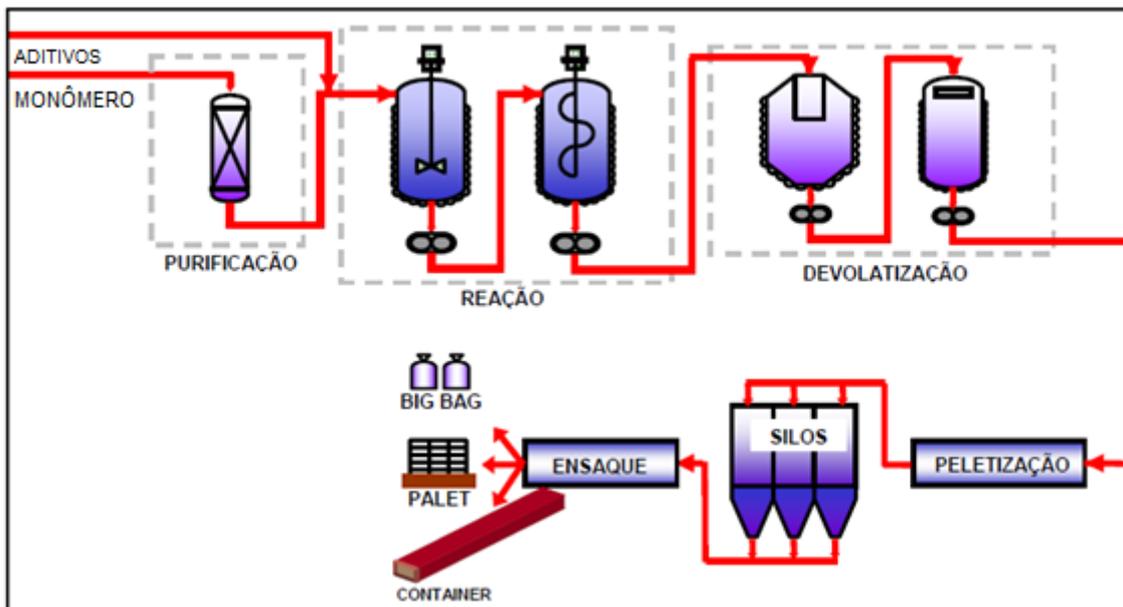


Figura 12. Ilustração esquemática de produção industrial do PS cristal Adaptado de BARCELLOS (2010).

O HIPS em particular é geralmente sintetizado por meio da introdução de polibutadieno no meio da reação antes da polimerização por radicais livres do estireno, utilizando diferentes teores de polibutadieno. O material resultante pode ser definido como um sistema multifásico, em que as cadeias de polibutadieno são enxertadas nas cadeias de poliestireno (ISRAELI *et al.*, 1994). Essa estrutura multifásica, apresentada na Figura13, confere ao HIPS propriedades aprimoradas à fratura (resistência ao impacto, alongamento na ruptura, e tenacidade à fratura).

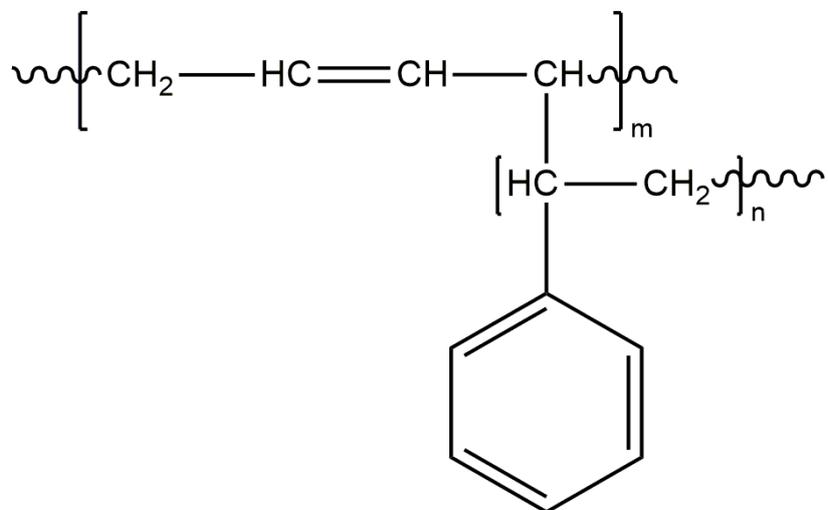


Figura 13. Representação esquemática do HIPS.

Polímeros do tipo ABS são sintetizados a partir de três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno, representados estruturalmente na Figura 14.

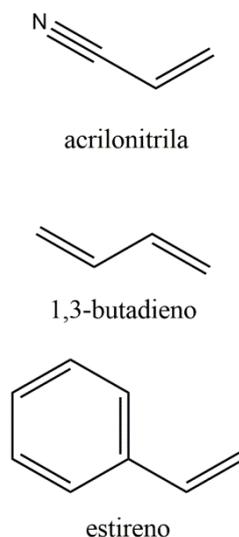


Figura 14. Representação esquemática dos monômeros do ABS.

A polimerização por emulsão e a polimerização em massa são normalmente utilizadas na produção do ABS, usando dois tipos de procedimentos (RUTKOWSKI e LEVIN, 1986). O primeiro método consiste na mistura de um copolímero de acrilonitrila e estireno (SAN) com um elastômero baseado em butadieno (borracha de acrilonitrila-butadieno), dando origem ao ABS tipo A. O segundo método consiste da graftização de acrilonitrila e estireno em uma matriz de polibutadieno, dando origem ao ABS do tipo B. Em geral, polímeros ABS apresentam grande durabilidade, resistência e tenacidade. As propriedades podem ser alteradas de acordo com a necessidade da aplicação a partir de variações na composição da resina (PLASTICS INTERNATIONAL, 2017).

O HIPS é comumente utilizado na produção de carcaças de equipamentos, sendo empregado largamente na indústria de eletroeletrônicos, como peças de máquinas e veículos, na produção de materiais escolares e de escritório, brinquedos, utensílios domésticos em geral e principalmente como gabinetes de eletrodomésticos da linha branca. O ABS, por sua vez, é bastante utilizado no segmento automotivo, na produção de eletrodomésticos da linha branca e de equipamentos eletroeletrônicos. A resina de ABS é representada esquematicamente na Figura 15.

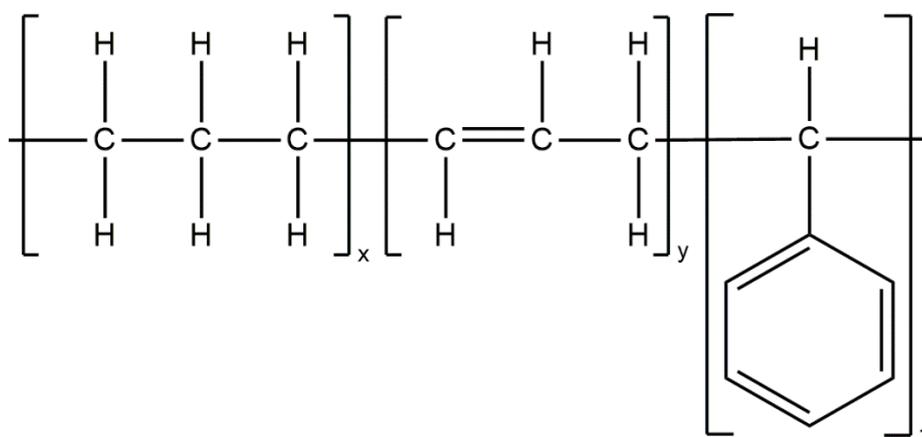


Figura 15. Representação esquemática da estrutura química do ABS.

2.5.1 Degradação Térmica do Poliestireno.

A reciclagem química do poliestireno é facilitada pelo fato de que, uma vez que a maior parte do PS é produzida na forma de poliestireno expandido, de forma que a coleta pode ser feita em condições de baixa contaminação orgânica (MELO *et al.*, 2014). A degradação térmica e termocatalítica do PS constitui um assunto bastante estudado, havendo bastante literatura disponível na área.

Enquanto a degradação térmica do poliestireno usualmente resulta no retorno do material ao monômero de estireno e a dímeros, a degradação catalítica resulta em uma grande mistura de componentes, muitos deles com alto valor agregado. CARNITI *et al.* (1991) estudaram a degradação termogravimétrica do poliestireno usando catalisadores de sílica, alumina, sílica-alumina e zeólitas, propondo mecanismos para a formação de pelo menos cinco dos onze produtos obtidos.

NISHISAKI *et al.* (1980), publicaram um trabalho que descreve a degradação térmica do poliestireno conduzida em ensaios de TGA, a fim de obter parâmetros cinéticos. FARAVELLI *et al.* (2001) propuseram um modelo cinético da degradação do poliestireno, obtendo bons resultados para predição da perda de massa do material durante o processo e para a composição da fase gasosa gerada.

A pirólise do poliestireno leva a alto rendimento em aromáticos devido à natureza policíclica do material. Uma grande barreira termodinâmica há de ser transposta para quebrar moléculas cíclicas em cadeias alifáticas ou insaturadas. Em experimentos com um reator de pirólise do tipo leito fixo, KAMINSKY, PREDEL e SADIKI (2004) reportaram rendimentos de 75% wt em estireno e 10% wt em oligômeros.

2.5.2 Degradação Térmica do HIPS E ABS.

HIPS e ABS são particularmente desafiadores no que diz respeito à degradação térmica por pirólise, uma vez que é comum misturar aditivos brominados a esses materiais e que agem como retardantes de chama. A pirólise desses aditivos leva à formação dibenzodioxinas e dibenzofuranos, substâncias nocivas à saúde e ao ambiente. Estudos feitos por HADI *et al.* (2011), sugerem que a degradação térmica do HIPS ocorre em único estágio de perda de massa, com temperatura de transição inicial em 349 °C e temperatura final de transição em 469 °C. Um pico de perda de massa ocorre em 410 °C. Estes resultados estão de acordo com aqueles apresentados por VILAPLANA, (2007), em que a decomposição do HIPS também ocorreu em um estágio entre 369 °C e 490 °C, com pico de máxima variação de massa em 433 °C e peso residual de 1.2%.

GRAUSE *et al.* (2012) investigaram o efeito da taxa de aquecimento no processo de pirólise de HIPS que continha 13% em massa de um aditivo brominado e 5% em massa de trióxido de antimônio (Sb_2O_3), observando que o processamento em duas etapas levava à obtenção de um óleo de pirólise que continha apenas 1% em massa de compostos brominados ao invés de 6% obtidos da degradação do HIPS em uma única etapa. Estudos como esse são importantes, uma vez que podem reduzir a severidade do tratamento necessário ao óleo de pirólise antes de ser direcionado a alguma finalidade de uso, reduzindo custos. Nesse caso, o bromo é eliminado na forma de gases leves nos primeiros estágios de degradação.

HALL *et al.* (2007) investigaram o efeito da adição de retardantes de chama brominados e do Sb_2O_3 na composição gasosa e do óleo de pirólise de amostras de HIPS e de misturas de HIPS com poliestireno, analisando a composição dos produtos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS) e análises de

espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que o Sb_2O_3 leva ao aumento na produção de gases leves (etano e eteno), suprimindo butano e buteno. O óleo de pirólise de amostras de HIPS sem Sb_2O_3 era composto principalmente de benzeno, etilbenzeno, cumeno, estireno e alfa-metilestireno, enquanto plásticos contendo Sb_2O_3 curiosamente não apresentaram os últimos dois compostos, mesmo nos experimentos conduzidos com misturas de poliestireno.

A degradação do ABS ocorre por meio de um processo radicalar, ocorrendo simultaneamente a despolimerização e a cisão aleatória de cadeia (GRASSIE e MELVILLE, 1947). SUZUKI e WILKIE (1995) observaram a partir de análises termogravimétricas acopladas a espectroscopia de infravermelho (TG-FTIR) que os blocos de butadieno da cadeia do ABS começam a se degradar aos 340 °C; que os blocos de estireno em 350 °C e que os blocos de acrilonitrila apenas aos 400 °C, sendo que o mecanismo depende da estrutura química do polímero e das condições experimentais (SHALABY e BAIR, 1981).

Em experimentos de pirólise conduzidos com duas amostras diferentes de ABS realizados por HOFF *et al.* (1982), as análises de cromatografia gasosa mostraram que os componentes formados dependem largamente da composição química do polímero, com um dos materiais liberando três vezes mais estireno que o outro. A lista de componentes formados é extensiva, sendo observados compostos que continham oxigênio, o que indica a presença dessa espécie em aditivos misturados às amostras. A Tabela 6 apresenta todos os produtos observados por HOFF *et al.* (1982).

2.5.3 Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

A investigação de técnicas de reciclagem que possam ser usadas para processar misturas plásticas contendo ABS e HIPS é interessante, uma vez que estes dois polímeros são os principais constituintes dos Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEEs). ACHILIAS e ANTONAKOU (2015) destacaram uma expectativa de deposição de 12,3 milhões de toneladas desse resíduo apenas na Europa em 2020.

Tabela 6. Produtos de degradação térmica de duas amostras de ABS diferentes. Valores em microgramas de produto por grama de material degradado. HOFF et al. (1982).

Produto de degradação	ABS-1	ABS-2
Estireno	2400	7400
2-fenil-2-propanol	20	580
Acetofenona	23	420
α -Metilestireno	12	230
Iso-Propilbenzeno	42	190
4-vinil-1-cicloexano	13	88
Benzaldeido	33	75
Etilbenzeno	23	54
Etilmetilbenzeno	11	39
n-Propilbenzeno	18	32
β -Metilestireno	< 10	18
Acilonitrila	15	< 10
Cresol	48	-
Fenol	33	-
Fenilciclohexano	18	-
Di-metilbenzeno	14	-
3-fenil-1-propeno	10	-

A reciclagem desse tipo de material é desafiadora, uma vez que além de ser composto por 30% de ABS e 25% de HIPS há ainda a presença considerável de pelo menos outros 7 tipos de plástico, além de metais e vidro. MIRANDA (2016) investigou a pirólise de ABS e HIPS puros, pós-consumo e na presença de matéria orgânica, em diferentes temperaturas e lançando mão de catalisadores, observando uma recuperação possível de até 90% em massa de fração líquida, constituída principalmente de estireno e hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, mostrou-se ainda que a presença de matéria orgânica influenciou apenas no aparecimento de água entre os produtos do processo de pirólise, não influenciando quimicamente a composição do óleo de pirólise. Esse último dado é muito interessante, uma vez que idealmente deve-se aplicar a técnica de pirólise à totalidade do RSU, eliminando assim a necessidade de processos de separação e purificação.

2.6 Polietileno e Polipropileno

O polietileno (PE) é um dos plásticos mais populares do mundo. O PE é um polímero extremamente versátil, passível de aplicação em diversas atividades e na produção de vários utensílios. Dois tipos principais de polietileno são utilizados no setor de filmes e embalagens flexíveis - PEBD OU LDPE (baixa densidade ou *low density*), normalmente utilizado para a fabricação de bandejas, filmes, sacos e embalagens longa-vida; e PEAD ou HDPE (alta densidade ou *high density*), que é largamente utilizado na produção de garrafas, sacos de lixo e embalagens para os mais diversos produtos (BRITISH PLASTICS FEDERATION, 2016).

A origem principal do polietileno remonta à modificação do gás natural ou ao craqueamento catalítico do petróleo (LEPOUTRE, 1998). Os processos de produção são caracterizados pelo uso de altas pressões (produção do PEBD por via radicalar) ou baixas pressões (produção de PEAD por catálise de coordenação), em reatores em lama, tubulares ou do tipo leito fluidizado. Alterando-se a formulação e a massa molar do polietileno, o produtor pode ajustar a resistência ao impacto e ao desgaste, a transparência, a flexibilidade, a formabilidade e as capacidades de revestimento, laminamento e impressão (LEPOUTRE, 1998). Seu monômero é o gás etileno, e sua representação estrutural está apresentada na Figura 16.

O PEAD é o terceiro plástico mais consumido mundialmente em termos de volume de acordo com Merchant Research and Consulting (UK, 2009), perdendo apenas para o PVC e o PP. O PEAD é o derivado do etileno mais consumido, apresentando um crescimento médio de 4,4% ao ano, tendo alcançado um patamar de produção de 31,3 milhões de toneladas em 2009. O crescimento da produção e do consumo desse material levou a uma grande acúmulo do PE na cadeia de resíduos sólidos, uma vez que os materiais em que o PEAD é utilizado normalmente possuem vida útil muito curta.

O Polipropileno (PP) é um termoplástico produzido a partir do gás propileno, sendo utilizado em substituição ao PE em aplicações que requerem maior resistência mecânica. O polipropileno tem baixa resistência a agentes oxidantes e ao ultravioleta, sendo por vezes necessária a utilização de aditivos em sua formulação para combater

essas limitações (RODA, 2010). Essa degradação severa ocorre devido à presença de carbonos terciários na sua estrutura molecular.

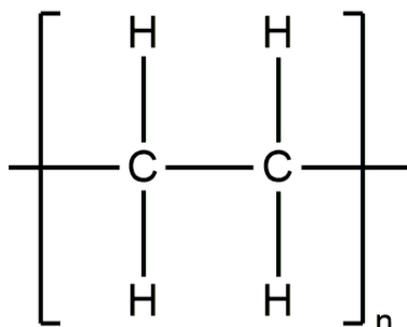


Figura 16. Representação esquemática do polietileno.

O PP é um dos polímeros cujo consumo cresce mais rapidamente, uma vez que apresenta a habilidade de substituir vários materiais convencionais, como metal, madeira e vidro. Além disso, pode substituir outros termoplásticos devido a um custo relativamente menor (TRIPATHI, 2002). O PP pode ser considerado, apesar da fácil degradação oxidativa, um material resistente e rígido, que pode ser produzido em uma grande variedade de massas molares e graus de cristalinidade, sendo facilmente moldável a novas aplicações (GUICHON VALVES, 2016a). De uma demanda total de 49 megatoneladas de plásticos consumidos na Europa em 2015, 19,1% foram polipropileno, enquanto 12,1% eram polietileno de alta densidade (PLASTICSEUROPE, 2016)

O processo comercial de produção do PP faz uso de catalisadores Ziegler-Natta (GALLI e HAYLOCK, 1992). A Figura 17 representa esquematicamente a produção do polipropileno assim como sua estrutura química.

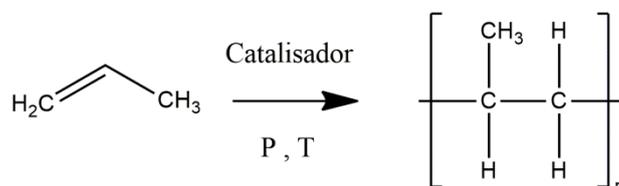


Figura 17. Representação esquemática da produção de polipropileno na presença de catalisadores.

2.6.1 Degradação Térmica do Polietileno e Polipropileno

A degradação térmica do polietileno ocorre principalmente por cisão aleatória das cadeias, como exemplificado pelo mecanismo da Figura 18.

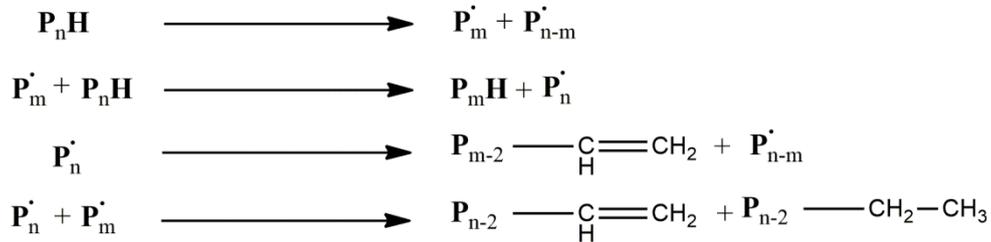


Figura 18. Mecanismo clássico de degradação do Polietileno (SEZGI *et al.*, 1998).

São produzidas apenas pequenas quantidades de monômero, com a degradação avançando por meio de um mecanismo de radicais livres. A etapa de iniciação ocorre com a clivagem da cadeia principal, formando radicais livres de tamanho menor. Abstração de hidrogênio por radicais primários também ocorre, acarretando na formação preferencial de hidrocarbonetos saturados. Contudo, o comportamento cinético detalhado do processo e a determinação das constantes cinéticas associadas às varias etapas de reação ainda não foram completamente realizados (SEZGI *et al.*, 1998).

KUMAR e SINGH (2013) realizaram a pirólise de PEAD virgem em regime de semi-batelada em um reator de aço em uma faixa de temperaturas de 450 a 500 °C, buscando otimizar a quantidade de fração líquida obtida. A análise química do óleo de pirólise obtido revelou a presença de diversos grupos funcionais, como alcanos, alcenos, álcoois, éteres, ácidos carboxílicos e ésteres. Os principais componentes identificados por CG-MS foram n-octadecano, n-heptadecano, 1-pentadeceno, pentadecano, e 1-nonadecano, todos hidrocarbonetos de cadeia consideravelmente longa. Os pesquisadores ainda caracterizaram o óleo de pirólise fisicamente, observando propriedades similares àquelas de misturas de produtos petroquímicos.

KUMAR e SINGH (2011) realizaram no mesmo sistema experimental a pirólise de PEAD pós-consumo, numa faixa de temperatura de 400 a 550 °C. Os resultados mostraram que o principal produto formado a partir da pirólise foi um líquido viscoso e

uma cera sólida a temperaturas abaixo de 475 °C. Observou-se ainda que há relação entre o rendimento em óleo e o tempo de residência para o polietileno pós-consumo.

A degradação térmica do PP foi extensamente estudada (HAMID, 2000), ocorrendo por meio de uma reação radicalar, que leva à cisão de cadeia de forma análoga à que ocorre com o polietileno. As etapas consistem de iniciação, propagação, ramificação de cadeia e terminação, levando à formação de produtos saturados e insaturados (HAMID, 2000). A iniciação resulta da dissociação térmica das ligações químicas do material, que pode ocorrer em qualquer parte das cadeias longas do PP, resultando na formação de dois radicais. Esses radicais podem abstrair hidrogênio de uma cadeia ainda não degradada de PP, formando então um composto saturado e um radical terciário (BOCKHORN *et al.*, 1999). Ao sofrer cisão- β , esse radical terciário pode ser quebrado em dois, resultando em um produto insaturado e um radical livre secundário. Quebras subsequentes das cadeias levam à formação de dienos e alcenos. O esquema reacional descrito é exemplificado na Figura 19.

WONG *et al.* (2000) realizaram a pirólise de amostras de PP em um reator batelada na temperatura de 420 °C e em vários tempos, entre 10 e 180 minutos. Observou-se uma conversão de 60% em 90 minutos de reação, formação de hidrocarbonetos C_1 - C_{25} . O tempo de reação influenciou na produção de hidrocarbonetos mais leves, indicando maior quebra dos hidrocarbonetos de cadeia longa. Com relação às espécies químicas, alcanos e alcenos foram predominantes, com pequenas quantidades de aromáticos e dienos também sendo identificados.

KIANG, UDEN e CHIEN (1980) investigaram a pirólise lenta e rápida de amostras de polipropileno, variando a temperatura de 388 até 900 °C. Os autores identificaram diferenças na temperatura de início da decomposição quando compararam amostras de polipropileno isotático e atático; no entanto observaram também que ambos os materiais tinham sua pirólise completada na mesma temperatura. Foram calculadas as constantes de velocidade em três diferentes temperaturas, identificando o processo como uma reação de primeira ordem. Foram identificados por CG-MS os produtos de pirólise, com hidrocarbonetos variando na faixa de C_1 - C_{13} . A Tabela 7 mostra os principais compostos identificados na pirólise de polipropileno atático e isotático em diferentes temperaturas e tempos de reação.

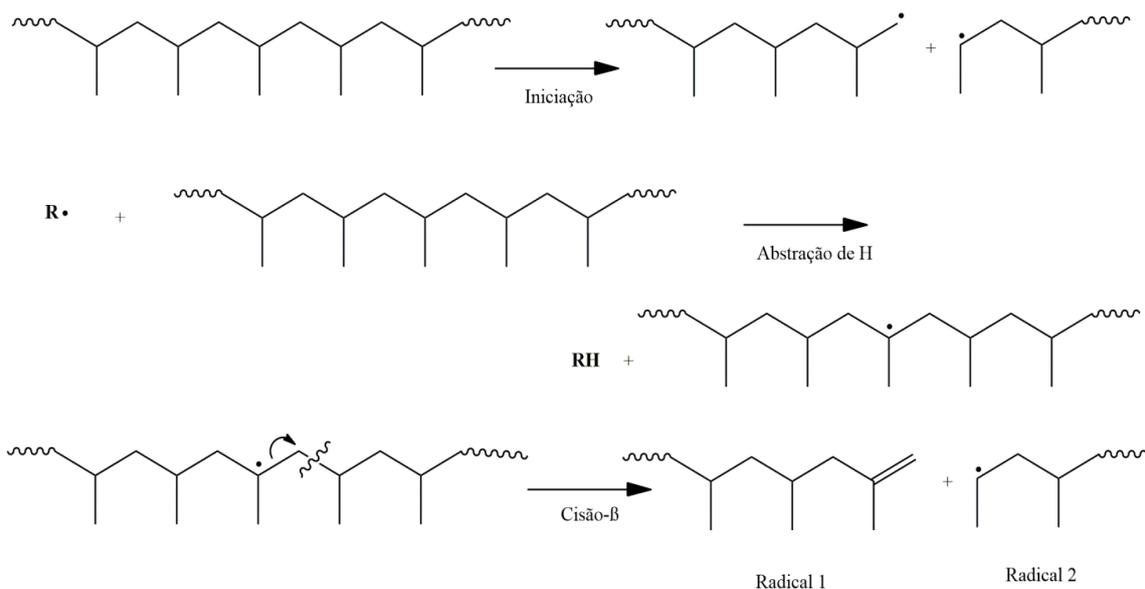


Figura 19. Esquema ilustrativo de formação de radicais na degradação térmica do polipropileno. Adaptado de HAMID (2000).

Tabela 7. Distribuição de produtos identificados por CG-MS para diferentes amostras de polipropileno. Valores em percentual molar. Adaptado de KIANG, UDEN e CHIEN (1980).

Produtos	388 °C - 60 minutos		414 °C - 3 minutos		438 °C - 3 minutos	
	Isotático	Atático	Isotático	Atático	Isotático	Atático
Metano	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
Etano	3,3	2,7	4,5	2,9	3,7	3,2
Propileno	15,7	19,3	24	22,8	22,6	27,9
Isobuteno	3,0	4,4	3,1	4,4	4,0	3,4
2-Penteno	18,9	19,4	22,7	21,2	19,1	18,2
2-Metil-1-penteno	12,3	12,9	12	10,4	10,6	11,9
3-Metil-3,5-hexadieno	1,0	1,0	1,2	1,3	1,4	1,6
2,4-Dimetil-1-hepteno	33,6	30,8	23	28,3	29,7	25,4
2,4,6-Trimetil-1-hepteno	1,0	1,1	1,0	1,3	1,3	1,4
4,6-Dimetil-2-noneno	1,9	1,4	1,1	0,8	0,9	0,8
2,4,6-Trimetil-1-noneno	7,8	5,9	6,3	5,7	5,4	4,8
$C_{13}H_{22}$	0,8	0,7	0,6	0,6	0,9	0,8

2.7 Poli(tereftalato de etileno)

O poli(tereftalato de etileno) ou PET é um polímero termoplástico produzido industrialmente por meio da esterificação direta do ácido tereftálico com etileno glicol,

um processo de policondensação conduzido em massa a alta temperatura e pressão, seguido de polimerização em estado sólido (NEOGROUP, 2015). O esquema reacional do processo e a estrutura química do polímero estão apresentados na Figura 20.

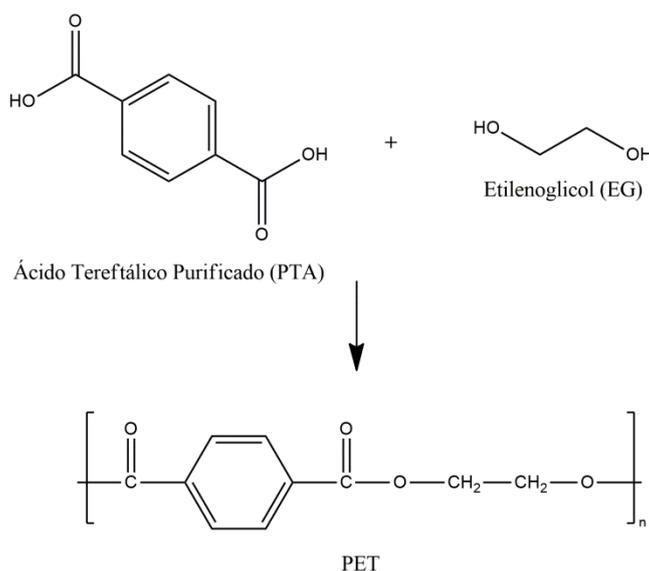


Figura 20. Esquema reacional e estrutura química do PET.

Dependendo do processamento térmico, o PET pode existir tanto como um material amorfo (transparente) quanto semicristalino (opaco ou branco) (ICIS, 2007). A viscosidade intrínseca é uma propriedade importante do PET. Os *grades* de PET são divididos em faixas de viscosidade intrínseca, medida em dL/g (decilitros/grama), propriedade esta que é dependente do comprimento das cadeias poliméricas do material; ou seja, da massa molar. A Tabela 8 a mostra os *grades* comerciais de PET e as respectivas aplicações tradicionais.

Tabela 8. Aplicações comerciais do PET por faixa de viscosidade intrínseca.

Viscosidade Intrínseca	Aplicações
0,60 dL/g	Fibras
0,65 dL/g	Filmes
0,76-0,84 dL/g	Garrafas
>0,85 dL/g	Fibras para pneus e fitas

O Brasil desponta como um dos maiores recicladores de PET do mundo, com o material reciclado sendo aproveitado em diversas aplicações, que incluem desde a embalagem de alimentos até a produção de resinas insaturadas e alquídicas aplicadas principalmente na indústria automobilística. Existe no país e no mundo uma indústria madura de reciclagem do PET. Por exemplo, no ano de 2015 no Brasil, 92 empresas estavam trabalhando nesse ramo por mais de cinco anos. Por isso 51% de todo o pet consumido no Brasil é reciclado, embora essa taxa tenha caído de acordo com a desaceleração da economia a partir de 2012 (ABIPET, 2016).

A decomposição do PET via hidrólise é uma rota bastante aplicada na reciclagem química desse polímero, possibilitando a obtenção de etileno glicol e ácido tereftálico com apenas uma reação (MANCINI e ZANIN, 2002). Existe uma vasta gama de processos de solvólise de PET catalisados por ácidos, bases ou catalisadores neutros (FONSECA, ALMEIDA e VINHAS, 2014). Apesar desta já se mostrar uma tecnologia bem estabelecida, estudar a pirólise de PET como uma alternativa de reciclagem química é interessante, uma vez que a obtenção de altos rendimentos nos processos de solvólise está condicionada à utilização de soluções concentradas, altas temperaturas e altas pressões (DI SOUZA, TORRES e RUVOLO FILHO, 2008).

2.7.1 Degradação Térmica do poli(tereftalato de etileno)

A degradação térmica do PET na ausência de oxigênio leva à formação de diferentes tipos de grupos terminais na cadeia do polímero. A primeira etapa da degradação é a cisão de cadeia, que ocorre na ligação do éster, acarretando diminuição da massa molar devido às subseqüentes cisões aleatórias nas ligações de éster ou pelas quebras nas terminações das cadeias, que aumentam o número de grupos carboxila (VENKATACHALAM *et al.*, 2012). A cisão aleatória que ocorre nas ligações de éster origina um éster vinílico que pode sofrer transesterificação, originando etilenoglicol, que por sua vez prontamente se desidrata a acetaldeído. Cisões subseqüentes levam então à formação de diferentes produtos. O mecanismo de degradação encontra-se apresentado na Figura 21.

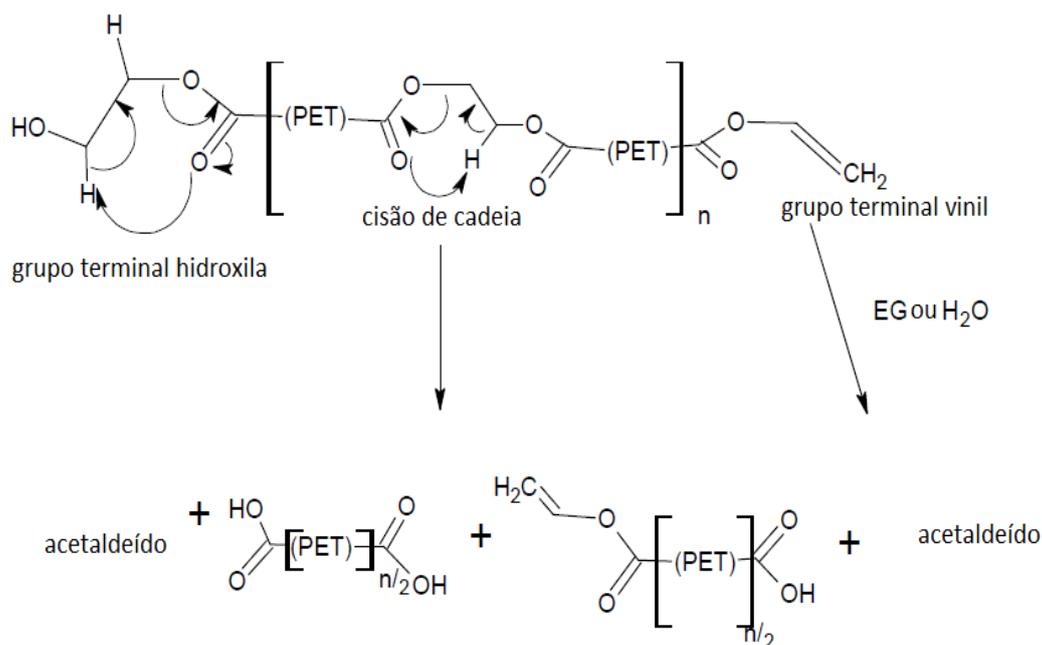


Figura 21. Mecanismo proposto para a degradação térmica do PET. Adaptado de VENKATACHALAM *et al.*, (2012).

Análises de CG-MS realizadas nos produtos de degradação do PET mostram a produção de CO, CO₂, etileno, benzeno e compostos de bifenila (VENKATACHALAM *et al.*, 2012). DIMITROV *et al.* (2013) realizaram a pirólise de flocos de PET virgem a 600 °C acoplado a CG-MS, identificando como principais produtos de pirólise o CO₂, acetaldeído, benzeno, benzoato de vinila, ácido benzóico, tereftalato de divinila e 4-viniloxicarbonil-ácido benzóico, confirmando a ocorrência da degradação térmica através da cisão do éster, que produz ácido carboxílico e grupos terminais insaturados, assim como exposto no mecanismo apresentado na Figura 21.

ÇIT *et al.*, (2010) realizaram a degradação térmica de PET em um reator tubular, sob uma vazão de gás inerte de 30mL/min e a diferentes temperaturas, observando os rendimentos em termos de gases, óleo de pirólise e sólidos. O rendimento em gás para o PET subiu com o aumento da temperatura de pirólise. No entanto em todos os casos testados o rendimento em óleo de pirólise se mostrou superior. Assim como nos demais trabalhos, análises de CG-MS indicaram a produção de acetaldeído, CO, CO₂, etileno, água e metano. Observou-se ainda a formação de produtos secundários, como ácidos benzóicos e benzoato de vinila. O prosseguimento da reação levou à formação de outros aromáticos mais leves, como benzeno, tolueno, estireno e etilbenzeno.

2.8 Pirólise de Misturas

Considerando os dados previamente apresentados para a reciclagem de plásticos, suas técnicas usadas para a coleta e a pureza do material coletado, fica explicitado o quão vantajoso podem ser os métodos capazes de processar misturas plásticas, havendo por essa razão grande interesse no processamento de misturas plásticas para produção de insumos petroquímicos. Muitos artigos mostram que resíduos plásticos podem ser de fato convertidos em petroquímicos úteis, seja por pirólise catalítica ou não catalítica. A literatura também mostra que a distribuição de produtos pode ser afetada por vários parâmetros operacionais, entre eles a composição da alimentação (tipos de plásticos) (PANDA, SINGH e MISHRA, 2010).

CHAO-HSIUNG WU *et al.* (1993) investigaram a degradação de PEAD, PEBD, PP, PS, ABS e PVC, assim como de suas misturas, por meio de ensaios de análise termogravimétrica, afirmando que a interação entre os componentes da mistura era insignificante, com a taxa de degradação das misturas sendo apenas uma combinação entre as taxas dos componentes individuais. Essa é uma observação importante, porque sugere que o processamento da mistura pode ser projetado com base nos dados disponíveis para os produtos puros.

Um estudo mais recente feito com misturas entre polietileno e poliestireno mostra que o rendimento do óleo de pirólise desse em produtos alifáticos aumenta, devido à disponibilidade de hidrogênio do polietileno. Além disso, os radicais formados na decomposição do poliestireno tendem a acelerar a decomposição do polietileno e do polipropileno, aumentando a conversão, enquanto a degradação do PS não parece ser afetada pela presença das poliolefinas (SCHEIRS, 2006).

WILLIAMS e WILLIAMS (1997) realizaram a pirólise individual dos seis principais plásticos (HDPE, LDPE, PP, PS, PVC e PET) presentes em resíduos sólidos urbanos, e de misturas de todos esses materiais na proporção em massa de 1:1 com poliestireno. As condições experimentais fixaram a taxa de aquecimento de 25 °C/min até a temperatura de 700 °C. Os pesquisadores observaram que o rendimento gasoso em misturas com poliestireno foram superiores ao que seria esperado pressupondo ausência de interação, havendo proporcionalmente uma redução na fração de óleo e ceras. Análises de composição indicaram mudanças na concentração de hidrocarbonetos

aromáticos e de aromáticos policíclicos obtidos nas frações de óleo e cera das amostras de mistura, em comparação às concentrações obtidas quando os componentes individuais foram analisados.

Há uma grande variedade de artigos tratando da pirólise de misturas, em especial direcionadas à produção de combustíveis (KUNWAR *et al.*, 2016); no entanto, há escassez de estudos que abordem a interação entre os componentes da mistura e seus efeitos nos rendimentos e na composição química dos produtos de pirólise. Apesar dos efeitos supracitados observados na pirólise de misturas de PS com poliolefinas, não há estudos que foquem em misturas ternárias contendo PVC. Com relação a este material, a patente US 6,862,568 B1 descreve um método para produção de combustíveis utilizando um meio oleoso no qual o processo de degradação térmica ocorre a temperaturas mais baixas, com o PVC servindo como uma espécie de precursor ao mecanismo de degradação por radicais livres. Por essas razões, o estudo de misturas ternárias contendo PVC e poliolefinas, assim como outros plásticos, pode ser interessante.

2.9 Considerações Finais

O modelo atual de consumo de materiais plásticos, a diminuição do espaço disponível e a redução da tolerância pública para com os aterros sanitários e lixões, assim como o crescimento na conscientização da população frente ao conceito de logística reversa, tem levado a um aumento significativo na pressão sofrida por órgãos públicos e produtores de resinas plásticas sobre como tratar o acúmulo desses materiais no ambiente e os métodos de disposição final dos resíduos.

A pirólise desponta como uma rota viável de reciclagem química, satisfazendo o conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que o processo busca obter com os materiais plásticos os hidrocarbonetos com os quais são feitos, permitindo circular o carbono na cadeia química. Em vários aspectos, essa é uma tecnologia já bastante madura, mas que ainda não é aproveitada em níveis economicamente relevantes no mundo.

Enquanto há vários estudos sobre a pirólise individual de produtos plásticos assim como sobre a pirólise de algumas misturas plásticas, há poucos estudos que tratem da interação entre os plásticos de uma mistura, menos ainda lançando mão de ferramentas quantitativas e estatísticas.

Considerando todos os dados apresentados sobre o consumo e reciclagem dos materiais plásticos assim como as informações disponíveis sobre a degradação térmica individual e em misturas, torna-se evidente a importância de avaliar sistemas que contenham mais do que apenas misturas binárias, uma vez que a separação dos materiais é atividade bastante árdua e o RSU de forma geral é constituído por misturas complexas. Por essa razão, esse trabalho se propõe a avaliar a pirólise dos principais produtos plásticos presentes nos resíduos sólidos urbanos, assim como de algumas de suas misturas ternárias, focando principalmente nos rendimentos em gás, resíduos sólidos e óleo de pirólise obtidos, e em como a mistura afeta o desempenho do processo.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais descritos nesta seção foram utilizados para a realização deste trabalho. Todos os polímeros puros e produtos químicos aqui descritos foram utilizados como recebidos, sem sofrer nenhum tipo de purificação ou modificação química. Os plásticos pós-consumo tiveram apenas seu volume reduzido para possibilitar o processamento desses materiais pela unidade de pirólise. As propriedades dos polímeros e materiais pós-consumo utilizados serão apresentadas na sessão seguinte.

- PEAD em pó fornecido pela Braskem (Camaçari/BA, Brasil) – Utilizados em ensaios de pirólise de misturas;
- Pellets de PET fornecidos pela Braskem (Camaçari/BA, Brasil) – Utilizados em ensaios de pirolise individual;
- Pellets de ABS fornecidos por Ravago ENTEC Brasil (Ribeirão Pires/SP, Brasil) - Utilizados em ensaios de pirólise de misturas;
- Pellets de HIPS fornecidos por UNIGEL (Guarujá/SP, Brasil) – Companhia brasileira de estireno – Utilizados em ensaios de mistura;
- Pellets de Poliestireno fornecidos por UNIGEL (Guarujá/SP, Brasil) – Companhia brasileira de estireno – Utilizados em ensaios de pirólise de misturas;
- PVC em pó fornecido pela Braskem (Camaçari/BA, Brasil) – Utilizado em ensaios de pirólise individual e de misturas;
- PP em pó fornecido pela Braskem (Triunfo/RS, Brasil) – Utilizado em ensaios de pirólise de misturas;
- Flocos de PEAD pós-consumo obtidos a partir da cominuição de garrafas plásticas de iogurte;

- Flocos de PP pós-consumo obtidos a partir da cominuição de copos plásticos de refrigerante;
- Pellets de PVC pós-consumo formados a partir de filme plástico para alimentos;
- Nitrogênio 99,999% fornecido por AGA (Barueri/SP, Brasil) - Utilizado como gás de arraste para inertizar o interior do reator de pirólise;
- Ar comprimido para calcinação e limpeza do reator após ensaios de pirólise;
- Acetona P.A. 99,5% fornecida por Vetec Química Fina (Duque de Caxias/RJ, Brasil) - Usada para limpeza das vidrarias após os ensaios de pirólise;
- Álcool etílico P.A. 99,5% fornecido por Vetec Química Fina (Duque de Caxias/RJ, Brasil) - Utilizado como solvente na análise de amostras do planejamento PVC-ABS-HIPS;
- N-hexano P.A 99,5% fornecido por Vetec Química Fina (Duque de Caxias/RJ, Brasil) – Utilizado como solvente na análise de amostras dos demais planejamentos;
- Seringas descartáveis de 10,0 mL sem agulha fornecidas por SR_Saldanha Rodrigues LTDA (Manaus/AM, Brasil), utilizadas no preparo das amostras para análise cromatográfica;
- Membranas para filtração Millex® de 0,22 µm, utilizadas para o preparo das amostras para análise cromatográfica;
- Balança analítica fornecida por BEL Equipamentos Analíticos LTDA (Piracicaba/SP, Brasil), modelo M214A com capacidade de até 210 g; - Utilizada na pesagem dos polímeros e dos produtos;
- Balança analítica fornecida por BEL Equipamentos Analíticos LTDA (Piracicaba/SP, Brasil), modelo 3102 com capacidade de até 3100 g – Utilizada na pesagem de vidrarias.

3.2 Métodos

3.2.1 Cominuição dos plásticos pós-consumo

Os plásticos pós-consumo utilizados nos ensaios de pirólise foram fragmentados com auxílio de uma tesoura comum, buscando-se obter a máxima homogeneidade de tamanhos possível. No caso do filme PVC, enrolamentos foram feitos até que o rolo torasse possível a formação de pellets homogêneos por meio do corte.

3.2.2 Ensaios de Pirólise

Os ensaios de pirólise foram realizados na Unidade de Pirólise disponível no NUCAT – Núcleo de Catálise do PEQ/COPPE/UFRJ. O esquema da unidade está apresentado na Figura 22, formado por um reator tubular de quartzo (3 cm de diâmetro x 60 cm de comprimento). A alimentação do reator ocorria por meio do carregamento de uma cesta de quartzo (2 cm de diâmetro x 12 cm de comprimento) com 10 g do material a ser pirolisado. Nos casos das pirólises com material pós-consumo, devido ao volume do meio de reação, reduziu-se a massa total das amostras para 6 g.

O procedimento experimental consistia inicialmente da pesagem de todas as vidrarias envolvidas, assim como da amostra a ser pirolisada. A cesta porta-amostra ficava presa a uma rolha de silicone através da qual passavam uma haste metálica, um termopar e as conexões para o gás de arraste. A rolha serve como tampa para o reator de quartzo. A cesta era acoplada ao reator com o auxílio da haste metálica, e era inserida de um termopar (Termopar C) que permitia a leitura da temperatura da amostra durante o processo. O reator de quartzo era então fechado com a rolha, e uma serpentina era utilizada para permitir a alimentação de nitrogênio no sistema e o aquecimento prévio do gás. O gás nitrogênio era conduzido a um controlador de vazão (modelo 1179A01352CS1BV, MKS Instruments INC, Andover/MA, EUA) e a vazão de trabalho setada em um painel de controle (modelo TH90D 301-002, Therma, São Paulo/SP, Brasil). O reator era por fim conectado a um condensador que levava a um balão kitasato onde eram coletados os líquidos.

O balão kitassato era também selado com auxílio de uma rolha de silicone por onde passavam as duas hastes metálicas de um precipitador eletrostático, que auxilia a condensação de moléculas de menor massa molar. O balão tinha sua saída conectada a um sistema medidor de vazão do tipo bolhômetro, que desembocava no sistema de exaustão. Dois fornos elétricos cilíndricos eram utilizados para aquecer o sistema, com lã de vidro sendo utilizada para evitar perdas de calor. Os fornos eram conectados pelos termopares A e B que são acoplados a um controlador de temperatura (controlador PID padrão série C, Therma, São Paulo/SP, Brasil) que monitorava e regulava a temperatura de reação.

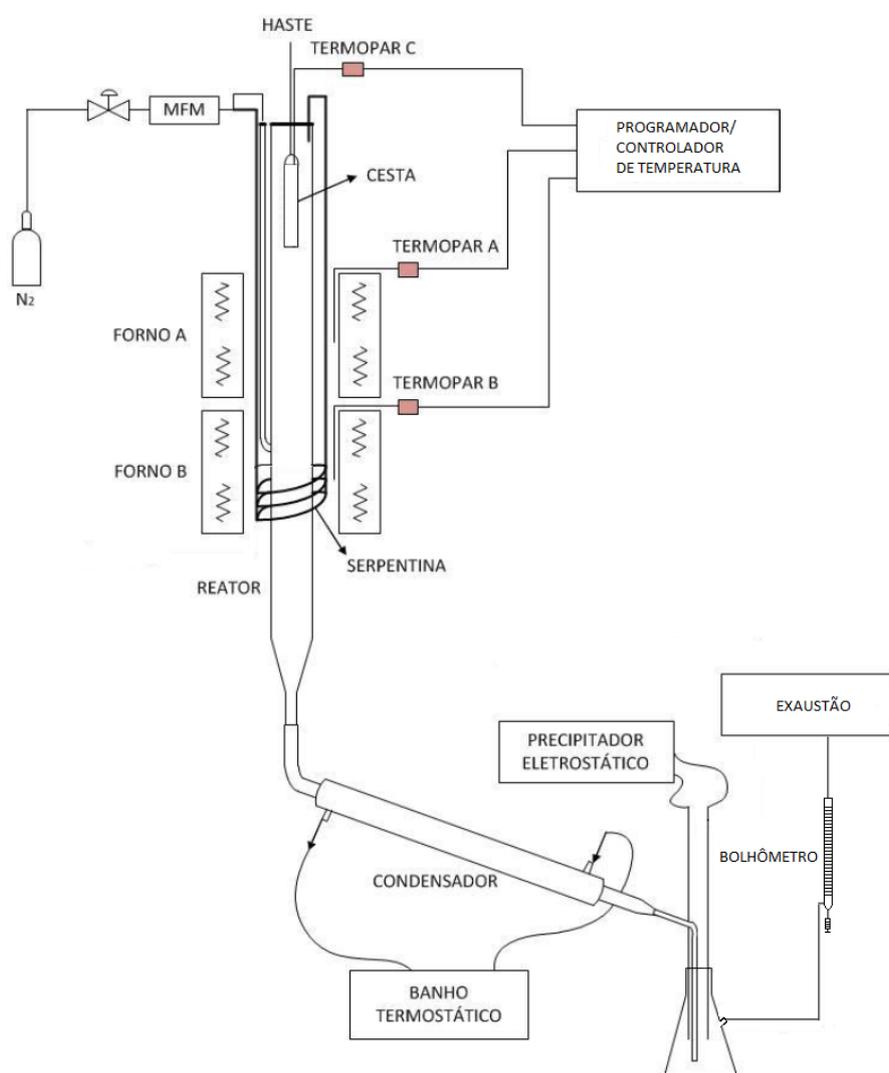


Figura 22. Esquema da Unidade de Pirólise. Modificado de MACHADO, (2013).

Terminada a montagem do sistema, iniciava-se o aquecimento dos fornos até a temperatura de operação, ligava-se o sistema de refrigeração e liberava-se o fluxo de gás nitrogênio para inertizar o sistema. Durante todo esse tempo, a amostra a ser pirolisada encontrava-se na área superior do reator, sendo inserida na área aquecida apenas após ser atingida a temperatura de trabalho e ter sido obtida estabilização do sistema que levava cerca de 20 minutos. Por fim, a haste e o termopar eram utilizados para empurrar a amostra até a área aquecida, mantendo-se sempre na mesma altura alinhada com o primeiro forno, de acordo com o esquema mostrado na Figura 23.

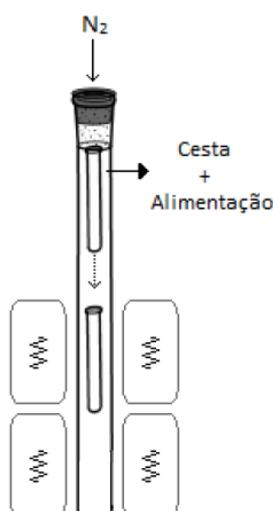


Figura 23. Início da reação com inserção da cesta de reação na área aquecida. Adaptado de MIRANDA (2016).

O tempo de reação não foi considerado uma variável de interesse para as análises estatísticas, sendo por essa razão estabelecido o tempo de 30 minutos para todos os ensaios. Deve-se ressaltar que nas condições analisadas, as reações ocorrem de forma bastante rápida, o que justifica a escolha experimental e o foco nas demais variáveis do processo, como a composição das misturas. Após o tempo de reação e o resfriamento do reator, todas as vidrarias eram novamente pesadas, para possibilitar cálculos de balanço de massa e dos rendimentos em sólidos, líquidos e gases. Como não foi possível controlar os gases gerados, a massa de gases foi obtida por diferença.

3.2.3 Caracterizações

Análise Termogravimétrica (TGA ou ATG)

A análise de TGA permite caracterizar a faixa de temperaturas em que uma determinada amostra polimérica se degrada. A técnica pode ser utilizada para identificar polímeros além de permitir observar as etapas principais que caracterizam a degradação do polímero (LUCAS, 2001).

As análises termogravimétricas foram conduzidas numa faixa de temperaturas de 25 a 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e com vazão de gás ajustada para 20 mL/min. Todas as análises foram realizadas no ENGEPOL, em equipamento STA-600 da Perkin Elmer (São Paulo/SP, Brasil). Nitrogênio foi utilizado como gás inerte de arraste. Tanto os polímeros puros como os materiais pós-consumo, assim como em alguns casos as cinzas resultantes do processo de pirólise, foram analisados por TGA.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificação de grupos funcionais com o objetivo de caracterizar os polímeros utilizados, comparando os resultados obtidos com aqueles presentes na literatura e em bibliotecas disponíveis online como a biblioteca pública do National Institute of Standards and Technology (NIST) (NIST, 2016). A identificação é importante para confirmar a ausência de contaminações expressivas e de outros polímeros misturados ao material utilizado. Foram analisados também por FTIR alguns dos produtos sólidos obtidos. A técnica se baseia nas vibrações moleculares que decorrem da absorção da radiação eletromagnética pelas ligações químicas do material analisado (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006). O equipamento utilizado foi um Varian 3100 FT-IR Excalibur Series (Palo Alto/CA, EUA). Em cada amostra sólida

analisada, foram realizadas 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em modo de absorbância, sob condições ambiente.

Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)

Os produtos líquidos obtidos a partir da pirólise dos materiais foi caracterizado com o auxílio da técnica de cromatografia gasosa. A coluna utilizada para a separação foi do tipo HP-5MS (5% fenil-metilpolisiloxano) fornecida por Agilent Technologies (Santa Clara/CA, EUA) com 30 m de comprimento, 250 μm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme. Foram utilizados dois cromatógrafos equipados com colunas HP-5MS idênticas, sendo um fornecido por Agilent Technologies, modelo 19091s-433, acoplado a espectrômetro de massa da Agilent Technologies, modelo 7890^a/5975 VL. O segundo cromatógrafo fornecido por Dani Instruments SA (Milão, Itália) modelo Master GC acoplado a um espectrômetro de massa também fornecido por Dani Instruments SA, modelo Master TOF.

As amostras foram preparadas a partir da diluição do material oleoso em etanol P.A (amostras provenientes de PVC e do Planejamento PVC-HIPS-ABS) ou em n-Hexano P.A para os demais polímeros. Em ambos os casos, a concentração preparada foi de 2% (m/m) e todas as amostras foram filtradas em filtros de membrana de 0,22 μm . Alíquotas de 1 μL foram utilizadas nas análises. A razão de "split" foi igual a 1:10. O forno foi programado para iniciar a análise a 40 °C, permanecendo 5 minutos em estado isotérmico e, em seguida, elevando a temperatura do forno até 250 °C a uma taxa de 5 °C/min.

Ambos os cromatógrafos estavam conectados a softwares de análise capazes de identificação de amostras a partir do tempo de retenção e área dos picos, comparando os resultados com padrões contidos na biblioteca NIST.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel é bastante utilizada na caracterização de polímeros uma vez que permite a obtenção das massas molares médias, assim como do índice de polidispersão e da distribuição de massas molares. A separação das cadeias de diferentes massas molares ocorre na coluna de gel poroso após a injeção do polímero previamente solubilizado em solvente adequado (COSTA *et al.*, 2013).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo de permeação em gel da marca Malvern Instruments (Worcester, Reino Unido), modelo Viscotek GPC Max VE 2001, equipado com um detector refratométrico da marca Malvern Instruments, modelo Viscotek VE 3580, e um conjunto de colunas lineares fabricados por Showa Denko America Inc (New York/NY, EUA) modelos Shodex KF- 48 804L e KF-805L, com tamanhos máximos de poro de $1,5 \times 10^3$ e 5×10^3 Å. O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno com massas molares na faixa de 5×10^3 a 1×10^6 Da. Para a realização da análise foram solubilizados 3 mg da amostra em 3 mL do solvente tetrahydrofurano (THF). As análises foram realizadas a 40 °C, usando como fase móvel o solvente THF mantido a uma vazão constante de 1,0 mL/min.

3.2.4 Cálculos de Rendimento

Considerando-se que o sistema reacional possui apenas uma saída para o exaustor e que a vazão de gás nitrogênio foi conferida com auxílio do bolhômetro de modo a garantir que não havia perdas em qualquer área ou conexão do sistema, a seguinte equação deve ser válida para o balanço de massa do sistema.

$$m_{Saída} - m_{Entrada} = 0 \quad (3.1)$$

em que $m_{Entrada}$ é a massa de material pirolisado. No entanto, como citado anteriormente, o gás formado no decorrer da reação de pirólise não foi coletado. Assim, observando-se as diferenças de massa de todas as partes do sistema, pode-se calcular a massa de gás gerada com auxílio da Equação 3.2:

$$m_{Saída} - m_{Entrada} = m_{gases} \quad (3.2)$$

Dessa forma, subtraiu-se da massa inicial adicionada no reator a massa final da amostra contida no reator de quartzo, na cesta porta-amostra, tubo do condensador e na tampa e kitassato coletor. Pode-se definir então o rendimento em gases de acordo com a Equação 3.3.

$$G = \% \text{ Gases} = \frac{m_{gases}}{m_{entrada}} \times 100 \quad (3.3)$$

A Tabela 9 foi construída para permitir o cálculo do acúmulo (Δm) de produtos, definido como a subtração entre a massa na entrada e a massa na saída, consideradas todas as partes do sistema.

Tabela 9. Tabela de coleta de dados mássicos.

Vidraria	m_{Entrada}	m_{Saída}	Δm
Reator			
Cesta			
Tubo do condensador			
Kitassato			
Tampa			
Alimentação		-	-

Assim, o rendimento em líquidos pode ser definido de acordo com a Equação 3.4, consistindo do somatório entre o líquido acumulado no tubo do condensador, na tampa do kitassato e no kitassato em relação à massa de polímero carregada.

$$L = \% \text{ Líquidos} = \frac{\Delta m_{tubo} + \Delta m_{tampa} + \Delta m_{kitassato}}{m_{entrada}} \times 100 \quad (3.4)$$

Analogamente, o rendimento em sólidos foi definido como o acúmulo de cinzas que resta no interior da cesta de reação em relação à massa de polímero carregada, de acordo com a Equação 3.5.

$$S = \% \text{ Sólidos} = \frac{\Delta m_{cesta}}{m_{entrada}} \times 100 \quad (3.5)$$

Por fim, definiu-se como rendimento em incrustação a variação de massa observada no próprio reator em relação à massa de polímero carregada, de acordo com a equação 3.6.

$$I = \% \text{ Incrustação} = \frac{\Delta m_{\text{reator}}}{m_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (3.6)$$

3.2.5 Ferramentas Estatísticas

Estimação de parâmetros

O modelo é uma estrutura que relaciona diferentes variáveis, de forma a explicar os eventos passados e prever o comportamento do sistema em eventos futuros, cujas condições não tenham sido testadas. O modelo é apenas uma tentativa de explicar a realidade, baseado em dados experimentais disponíveis e em um conjunto de hipóteses assumidas pelo observador. Como todos os dados provenientes de procedimentos experimentais acarretam erros de medida e como nem todas as variáveis envolvidas no processo podem ser medidas ou controladas, o modelo não é capaz de descrever a realidade com precisão absoluta (PINTO e SCHWAAB, 2007).

O modelo matemático propõe relações entre as diversas variáveis medidas de um processo e, embora o modelo matemático forneça valores precisos, requerem o uso de dados experimentais para que sejam desenvolvidos, sendo que os dados contêm erros de medida associados. Desta forma, é possível fazer uma previsão quantitativa, mas com margem de erro, do comportamento futuro do sistema analisado (NETO, 2007).

Neste trabalho foi utilizado um modelo empírico, em que as equações utilizadas para descrever as relações entre as variáveis do problema são postuladas, não havendo um pressuposto teórico que justifique a relação utilizada. Assim, o desenvolvimento do modelo depende exclusivamente de dados experimentais confiáveis (SODRÉ, 2007).

A construção do modelo envolve a definição da sua estrutura e dos parâmetros envolvidos. A estrutura é a forma por meio da qual as variáveis estão relacionadas, o molde em torno do qual os dados experimentais devem ser encaixados. Os parâmetros

são os valores que quantificam a correlação destas variáveis com a variável medida, bem como a correlação entre diferentes variáveis conforme a estrutura a seguir:

$$y^c = a_0 + \sum_{i=1}^{NX} a_i \cdot z_i + \sum_{i=1}^{NX-1} \cdot \sum_{j=i+1}^{NX} b_{ij} \cdot z_i \cdot z_j \quad (3.7)$$

em que o y^c é a variável de saída, que se deseja conhecer, z_i são as variáveis de entrada e a_0 , a_i e b_{ij} são os parâmetros envolvidos. A estimação de parâmetros pode ser feita por meio de comparação entre dados experimentais obtidos e os dados obtidos pelo modelo que pretende explicá-los, variando-se os valores dos parâmetros até que as previsões do modelo retratem os dados experimentais da forma mais precisa possível, respeitando as incertezas das medidas (PINTO e SCHWAAB, 2007).

Na estimação de parâmetros, os parâmetros são as variáveis que se deseja conhecer. Nesta etapa, faz-se uma simulação com o modelo $y = f(x; \alpha)$, variando os valores dos parâmetros α e avaliando como as variáveis independentes x influenciam nas variáveis dependentes y em torno de cada valor de α . Observa-se então para quais valores de parâmetros os valores de x e y calculados pelo modelo estão tão próximos quanto possível dos dados experimentais. Para um número NE de experimentos realizados, o vetor de dados da variável medida experimentalmente y^e é comparado a igual número de dados calculados pelo modelo y^c , com o auxílio de uma métrica ou distância (função objetivo), que caracteriza a distância entre os pontos correspondentes, considerando o erro da medida (PINTO e SCHWAAB, 2007).

O problema de estimação de parâmetros consiste então na solução das seguintes três etapas:

- formulação de uma função objetivo, que consiste na medida da distância entre as variáveis calculadas e medidas;
- minimização da função objetivo para obtenção de um ponto ótimo (estimativa dos parâmetros);
- interpretação estatística dos parâmetros obtidos e da qualidade de previsão efetuada com o auxílio do modelo.

A hipótese do modelo perfeito admite que o modelo descreve precisamente as relações existentes entre as variáveis do processo, de forma que os desvios nas medidas experimentais são funções dos inevitáveis e imprevisíveis erros experimentais. Já a hipótese do experimento bem feito admite que os erros de medição são tão pequenos que é possível admitir uma probabilidade máxima de chance de encontrar os dados experimentais obtidos, não havendo erro experimental maior do que o erro mínimo inevitável associado às incertezas experimentais (NETO, 2007).

Com base na hipótese do modelo perfeito e do experimento bem feito, a variância dos erros experimentais constitui uma métrica para o problema de estimação de parâmetros e pode ser escrita na forma (PINTO; SCHWAAB, 2007):

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^c)^2}{v} \quad (3.8)$$

em que v é o número de graus de liberdade.

Admitindo-se que as distribuições dos erros experimentais são conhecidas e admitindo-se como válidas as hipóteses do modelo perfeito e do experimento bem feito, pode-se aplicar o método da máxima verossimilhança, que propõe que os erros de modelagem sejam usados como amostras dos erros experimentais. A aplicação da técnica de mínimos quadrados admite solução analítica para modelos lineares em relação aos parâmetros, como no caso do modelo adotado no presente trabalho. Portanto, deseja-se minimizar a seguinte função objetivo pelo método dos mínimos quadrados:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^c)^2 \quad (3.9)$$

Design Simplex Centróide

Quando o sistema em estudo envolve uma mistura, a abordagem de um planejamento experimental ocorre de maneira menos usual, sem uso dos planos fatoriais (PINTO e SCHWAAB, 2011). No caso de uma mistura, a mudança das características

do sistema ocorre por conta da alteração da composição de um ou mais componentes, no entanto respeitando sempre uma restrição de que a soma das proporções de todos os componentes deve ser sempre igual a 100%, o que retira ao menos um grau de liberdade das proporções. Assim para especificar a composição de uma mistura, é necessário conhecer as proporções de no máximo $n-1$ componentes (NETO, 2007).

Os ensaios de mistura foram realizados com misturas de três polímeros, sendo elas PVC-HIPS-ABS, PVC-PP-PS, PVC-PP-PEAD e PVC-PP-PEAD pós-consumo. O procedimento empregado foi um design de mistura do tipo Simplex, com duas repetições no centroide (NETO, 2007). Nesse tipo de planejamento, a pirólise do material puro representa os vértices de um triângulo equilátero, enquanto o meio de cada lado representa combinações dois a dois de 50% (em massa dos componentes), enquanto o centro do triângulo representa uma mistura de três elementos (33.3% em massa), assim como mostrado na Figura 24.

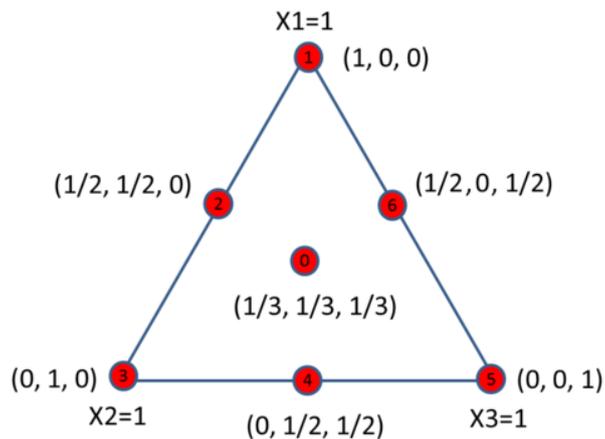


Figura 24. Representação do planejamento Simplex Centroide para misturas ternárias.

Planos de mistura permitem a identificação dos efeitos principais e de sinergia da Equação (3.7) de forma não correlacionada, justificando a escolha do plano experimental proposto (PINTO e SCHWAAB, 2011).

3.2.6 Planejamentos com polímeros puros

Foram realizados planejamentos fatoriais completos a dois níveis com cinco réplicas nos pontos centrais para o PVC e PET puros. A pirólise dos polímeros PE, PP, PS, ABS e HIPS não foi efetuada em planejamentos individuais porque foram objeto de outros trabalhos do grupo (OLIVEIRA, 2016; MIRANDA, 2016). Os erros obtidos foram considerados contantes e aplicáveis aos demais pontos. A análise estatística dos dados foi efetuada admitindo-se uma distribuição normal de probabilidades com um intervalo de confiança de 95%, utilizando-se o software Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004) e avaliou-se a flutuação do sistema por meio dos testes estatísticos t de Student e Chi-quadrado (PINTO e SCHWAAB, 2007).

As variáveis selecionadas para avaliação de influência no processo de pirólise do PVC e do PET foram a temperatura reacional (T) e a vazão de N₂ (V). A variável que se deseja conhecer (variável de saída) é a fração de óleo de pirólise obtida na reação. Para isso foram estimados os parâmetros de um modelo empírico, apresentado na equação 3.10. O modelo empírico utilizado é linear em relação aos parâmetros e pode ser definido para os experimentos com polímeros puros a partir da seguinte expressão genérica:

$$y^c = a_0 + a_1.T + a_2.V + b_{12}.T.V \quad (3.10)$$

que leva em conta os efeitos principais e os efeitos de sinergia entre as variáveis. Os parâmetros a_1 e a_2 do modelo referem-se aos efeitos principais, enquanto b_{12} é o parâmetro de sinergia entre as variáveis T e V, que são as variáveis independentes do sistema. y^c é a variável dependente do modelo.

Os limites inferiores e superiores e os pontos centrais das variáveis de entrada estão apresentados na Tabela 10. Na Tabela 11 está apresentado o planejamento experimental proposto, baseado no modelo fatorial completo a dois níveis. Desta forma, foram realizados 2² (quatro) experimentos mais 5 (cinco) réplicas no ponto central, somando 9 (nove) experimentos para cada polímero utilizado, totalizando assim 18 (dezoito) experimentos. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

Tabela 10. Limites inferiores e superiores e valores centrais das variáveis de entrada dos experimentos de pirólise do PVC e do PET.

Variáveis	-1	0	+1
Temperatura (T)	500 °C	600 °C	700 °C
Vazão de N ₂ (V)	30 mL/min	50 mL/min	70 mL/min

Tabela 11. Planejamento Experimental para os experimentos de pirólise do PVC e do PET

Experimento	Temperatura	Vazão de N₂
01	-1	-1
02	-1	+1
03	+1	-1
04	+1	+1
05	0	0
06	0	0
07	0	0
08	0	0
09	0	0

3.2.7 Planejamentos de Mistura

Os planejamentos de mistura foram realizados para um total de 10 g no caso dos polímeros puros e para um total de 6 g para os polímeros pós-consumo. Mais uma vez, a fração de óleo de pirólise foi escolhida como a variável de interesse. A Tabela 12 apresenta a matriz de experimentos realizada para todos os experimentos. Nos planejamentos de mistura, procura-se observar a influência das proporções de cada polímero no sistema. A temperatura e a vazão do processo de pirólise foram fixadas em 600 °C e 80 mL/min respectivamente, identificadas como mais apropriadas para o estudo experimental como apresentado nas próximas seções.

Tabela 12. Matriz de experimentos para os planejamentos de mistura.

Experimento	X1	X2	X3
01	1	0	0
02	0	1	0
03	0	0	1
04	1/2	1/2	0
05	1/2	0	1/2
06	0	1/2	1/2
07	1/3	1/3	1/3
08	1/3	1/3	1/3
09	1/3	1/3	1/3

As denominações X1, X2 e X3 representam os três polímeros utilizados em cada um dos experimentos, enquanto os valores 1, 1/2 e 1/3 representam as frações mássicas proporcionais ao valor total de 10 g por experimento com polímeros puros (10, 5 e 3,33 gramas respectivamente) ou 6 g por experimento com polímeros pós-consumo (6, 3 e 2 gramas respectivamente). Assim como nos planejamentos com polímeros puros, os experimentos foram realizados em ordem aleatória, e analisados quantitativamente utilizando o software Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais poliméricos puros

Os materiais poliméricos puros foram todos caracterizados por análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho. O PVC e o PS utilizados foram também caracterizados por cromatografia de permeação em gel. As caracterizações fornecidas pelos fabricantes para alguns dos polímeros que serão também apresentadas adiante.

4.1.1 Aspecto geral e tamanho de partícula

Os pellets de ABS, HIPS, PS e PET foram caracterizados quanto a sua área específica pelo software IMAGEJ (RASBAND, 1997). Esses quatro polímeros são apresentados nas Figuras 25, e os resultados obtidos para suas áreas específicas e diâmetros equivalentes estão contidos na Tabela 13.

Tabela 13. Tamanhos de partícula do ABS, HIPS, PS e PET utilizados.

Material	Área específica média (mm²)	Diâmetro equivalente médio (mm)	Desvio padrão (mm)
ABS	14,08	4,46	0,20
HIPS	14,98	4,38	0,18
PS	26,95	5,85	0,25
PET	13,05	4,06	0,32

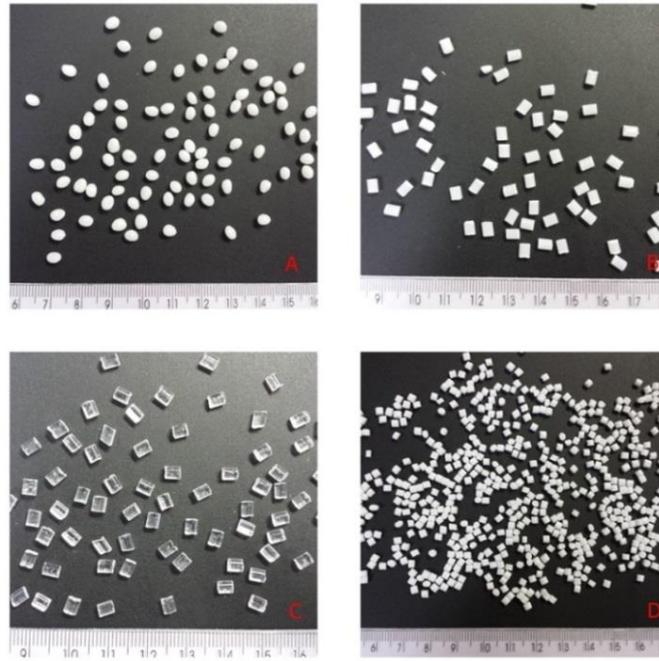


Figura 25. Pellets de polímeros puros. A) ABS; B) HIPS; C) PS; D) PET.

Os polímeros PVC, PP e PEAD utilizados encontravam-se em formato de pó branco, sendo difícil distinguir entre eles por simples visualização. Por esse motivo, análises de microscopia foram feitas para identificar o diâmetro médio das partículas, que estão apresentadas na Figura 26.

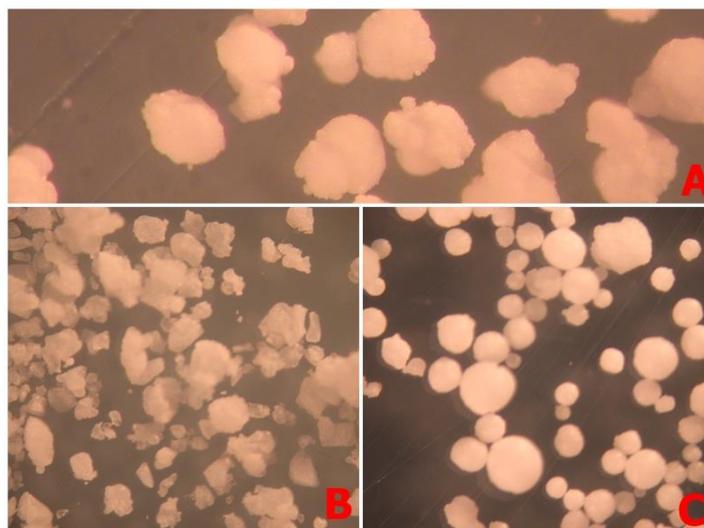


Figura 26. Polímeros em pó. A) PVC; B) PEAD; C) PP.

A Tabela 14 contém os dados obtidos para o diâmetro médio e o desvio padrão para as partículas de PVC, PEAD e PP.

Tabela 14. Tamanhos de partícula obtidos para PVC, PEAD e PP.

Material	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão (μm)
PVC	156,26	25,54
PEAD	409,38	120,90
PP	446,35	103,02

4.1.2 Análise termogravimétrica

Os polímeros foram caracterizados por análise termogravimétrica de maneira a identificar a faixa de temperatura em que se degradam, permitindo assim selecionar as temperaturas de trabalho para a unidade de pirólise, evitando desperdícios de energia e tempo com degradações incompletas. Os termogramas possibilitam ainda uma comparação com a literatura, de maneira a identificar a presença de possíveis aditivos ou cargas nos polímeros. A Figura 27 apresenta o termograma para o PVC.

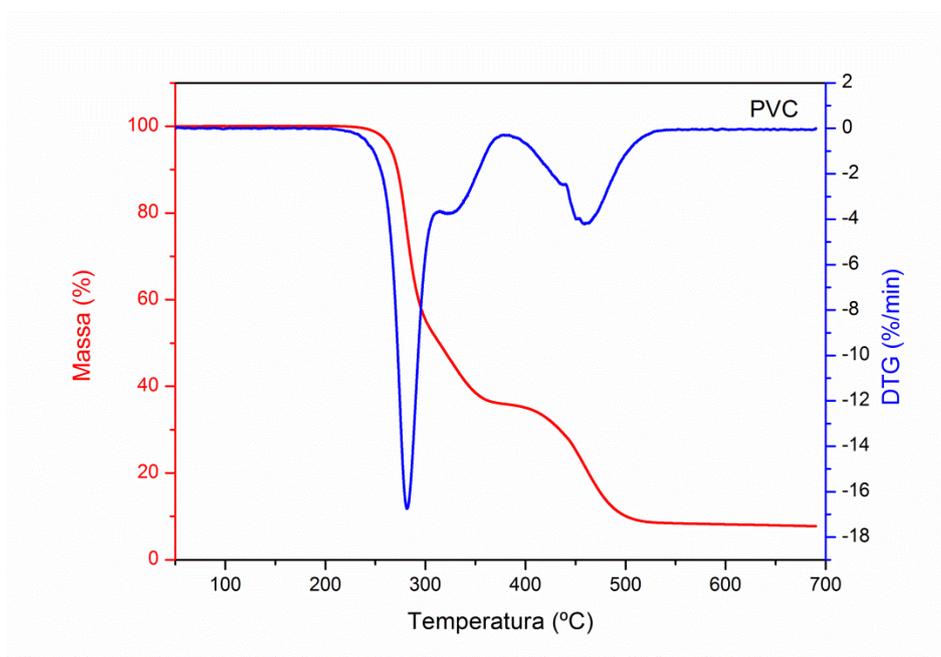


Figura 27. Termograma para o PVC puro.

Como pode ser observado no gráfico, o PVC apresentou uma degradação preponderantemente em dois estágios, com um primeiro pico ocorrendo na temperatura de 283 °C e um segundo pico em 460 °C. No entanto um pequeno pico pode ser observado na temperatura de 324 °C, possivelmente devido a algum aditivo não identificado. O primeiro pico corresponde ao estágio de volatilização do HCl, quando ocorre a formação das sequências poliênicas conjugadas. No pico posicionado em 460 °C ocorre o craqueamento térmico dessas sequências. Os valores de temperatura para os dois picos foram similares àqueles reportados na literatura. GONG *et al.* (2004) reportou picos de degradação para o PVC puro em 318 e 478 °C, em experimentos de TGA na mesma faixa de temperatura e taxa de aquecimento. A massa residual após análise foi de 7,75%, também similar ao valor de 8,00% obtido por GONG *et al.* (2004).

Os demais termogramas foram agrupados na Figura 28. A amostra de HIPS analisada apresentou uma perda de massa de 99,25%, com degradação tendo início em 366 °C e apresentando máxima taxa de perda de massa aos 430 °C, com aspecto muito similar ao obtido por KATANCI *et al.* (2012). Com relação à amostra de ABS, não foi possível identificar por meio do termograma uma possível diferenciação entre a matriz de SAN e o butadieno presentes na amostra; no entanto, o aspecto do termograma é similar àquele obtido para amostras diversas de ABS testadas por GROVES, LEVER e HAWKINS (2000), obtendo-se ao final degradação de 98,55% do material, com o pico de máxima taxa de perda de massa ocorrendo em 423 °C.

O termograma obtido para a amostra de polipropileno é similar àquele obtido por CILIZ, EKINCI e SNAPE (2004) para amostras de polipropileno virgem, com o pico de máxima taxa de perda de massa ocorrendo na temperatura de 455 °C em apenas uma etapa de degradação. Diferentemente dos experimentos de CILIZ (2004), não foi observado material não degradado ao término do experimento na faixa de temperatura escolhida, com leituras de massa de 0% a partir de 481 °C.

A amostra de polietileno de alta densidade puro analisada apresentou uma única zona de perda de massa centralizada ao redor de 472 °C, o que é consistente com análises termogravimétricas realizadas por CONTAT-RODRIGO, RIBES-GREUS e IMRIE (2002), onde o pico de máxima degradação foi observado em 465 °C. A degradação ocorreu em uma faixa relativamente estreita de temperatura, estando concluída aos 490 °C, como relatado na literatura.

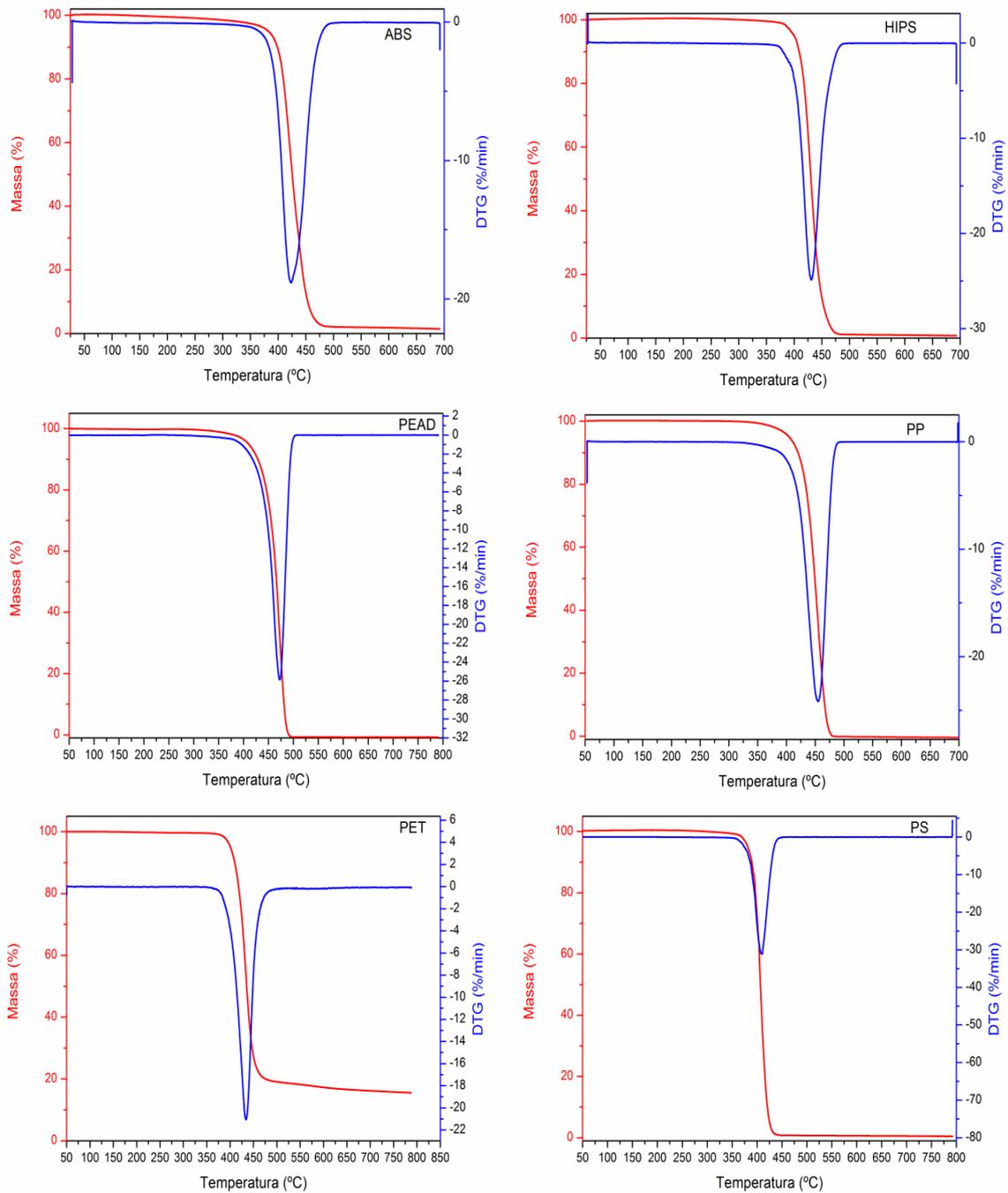


Figura 28. Termogramas do ABS, HIPS, PEAD, PP, PET e PS.

O Poliestireno cristal utilizado também se degradou termicamente em apenas um estágio, havendo a sobra de 0,49% de massa como resíduo não degradado até a temperatura de 700 °C. A degradação teve início aos 298 °C, com o pico de máxima taxa de degradação posicionado em 410 °C. O termograma é praticamente idêntico ao

apresentando por PETERSON, VYAZOVKIN e WIGHT (2001) para uma amostra de poliestireno de massa molecular média bastante próxima à obtida para o PS utilizando neste trabalho, como reportado adiante.

A análise termogravimétrica do PET revelou degradação também em etapa única, com 84,60% do material sendo degradado. A temperatura de máxima taxa de degradação foi observada em 434 °C, com a perda de massa se iniciando aos 350 °C e praticamente se encerrando aos 510 °C. Esses resultados são compatíveis com aqueles apresentados por BANNACH *et al.* (2011), com a adição que nesse estudo a análise foi conduzida até os 800 °C, não havendo resíduo de polímero ao término da análise.

4.1.3 Análises de espectroscopia na região do infravermelho

As análises dos espectros de infravermelho obtidos para os polímeros estão de acordo com os critérios de interpretação apresentados por LOPES e FASCIO (2004), e por meio de comparações a espectros disponíveis em bibliotecas online como a NIST (NIST, 2016) e a DoITPoMS (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016). A Figura 29 apresenta o espectro de infravermelho para do PVC puro.

O PVC apresenta bandas características de FTIR relacionadas às vibrações de estiramento C-Cl, situadas entre 604 e 638 cm^{-1} (KRIMM *et al.*, 1963). A amostra de PVC analisada apresentou 13 picos de maior intensidade, indicados no gráfico pelas linhas tracejadas. CARPIO (2009) realizou a análise de FTIR de uma amostra de PVC virgem Norvic® SP 1300HP fornecido pela Braskem, reportando os principais picos e suas análises na Tabela 15, comparados aos picos obtidos para a amostra de PVC utilizada nesse trabalho.

Ambos os espectros apresentaram picos equivalentes para todos os fenômenos vibracionais avaliados. A amostra de PVC puro apresentou ainda picos consideráveis abaixo de 600 cm^{-1} que podem ser associados como ruído à presença de pequenas quantidades de impurezas. A Figura 30 apresenta um compilado entre os espectros de FTIR do poliestireno, do HIPS e do ABS e a Figura 31 os espectros de FTIR do PP, PEAD e PET.

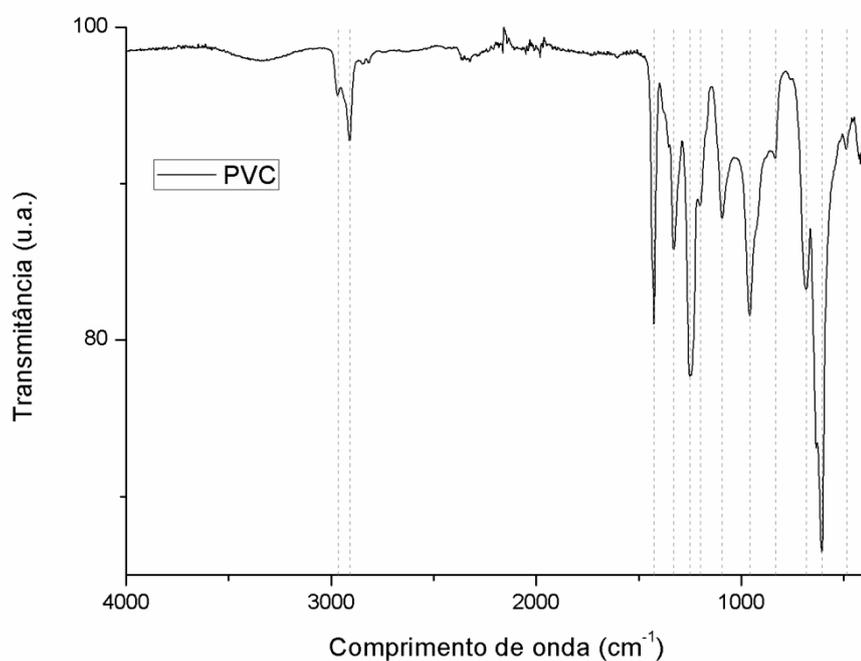


Figura 29. Espectro de FTIR de amostra do PVC.

Tabela 15. Comparação entre amostras de PVC virgem. Adaptado de Carpio (2009).

Grupo Funcional	Tipo de Vibração	Número de Onda (cm ⁻¹) Carpio (2009)	Número de Onda (cm ⁻¹)
-CH ₂ e -CH-		2971,57	2966,80
-CH ₂ - e -CH-	Estiramento	2904,39	2909,40
-CH ₂ -	Deformação δ	1425,87	1425,70
-CH- em -CHCl-	Deformação δ	1329,41	1328,20
-CH em -CHCl-	Deformação δ	1253,09	1251,30
Absorção de movimentos planares de anéis aromáticos		1196,70	1200,30
-C-C-		1090,77	1092,90
-CH ₂ -		957,79	958,30
-CCl-	estiramento	832,47	834,40
-CCl-	Conformacional	684,85	682,50

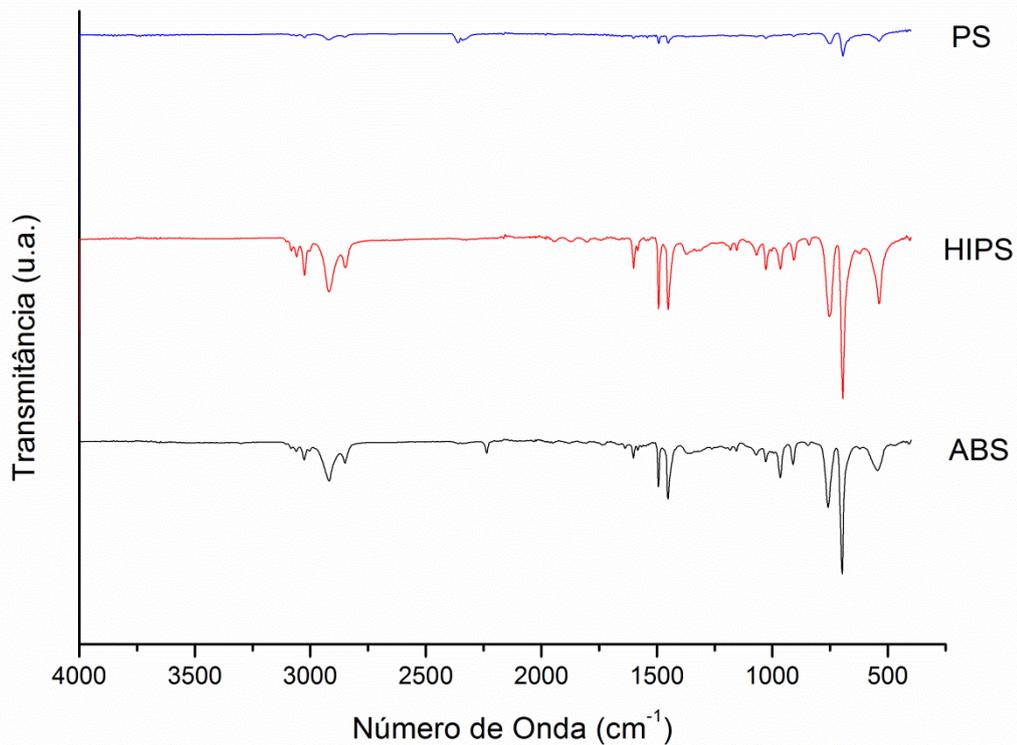


Figura 30. Espectros de infravermelho do ABS, HIPS e PS.

O anel aromático característico do poliestireno domina os espectros do FTIR deste polímero, sendo observados os seguintes fenômenos vibracionais (LEÓN-BERMÚDEZ e SALAZAR, 2008):

- vibração de estiramento de ligação aromática C-H: bandas de 3030-3080 cm^{-1} ;
- *overtone*s de combinação de frequências de ligações aromáticas C-H: bandas de 2000-1650 cm^{-1} ;
- vibração de ligações aromáticas C-C: bandas de 1250-900 cm^{-1} ;
- vibração de deformação de ligação aromática CH: bandas de 900-650 cm^{-1} .

Os espectros do ABS e do HIPS são bastante parecidos, diferenciando-se apenas pela identificação do grupo nitrila presente no ABS. Os seguintes fenômenos vibracionais foram identificados de acordo com os picos (REENA, SANGITA, e VERINDER, 2011):

- estiramentos C_{sp^2} -H de aromático: bandas de 3100 - 3000 cm^{-1} ;
- estiramentos CH_3 , CH_2 e CH : bandas de 3000 - 2840 cm^{-1} ;
- grupo nitrila (ABS): banda entre 2260 - 2220 cm^{-1} ;
- $C=C$ de aromáticos: 2 bandas em 1600, 1580, 1500 e 1450 cm^{-1} referentes às vibrações de núcleos aromáticos.
- anel aromático monossustituído: dubletos de 770 a 730 cm^{-1} e 710 a 690 cm^{-1} .

A análise de infravermelho para o PEAD revelou quatro picos de alta intensidade em 2913,14 cm^{-1} , 2845,78 cm^{-1} , 1462,51 cm^{-1} e 717,86 cm^{-1} . Os dois primeiros picos são atribuídos, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H em grupos CH_2 . O pico posicionado em 1462,51 cm^{-1} decorre das vibrações de deformação angular de C-H dos grupos CH_2 . O pico posicionado em 717,7 cm^{-1} representa oscilações da sequência de grupos CH_2 na estrutura polimérica, indicando conteúdo amorfo (FEI *et al.*, 2014). O espectro é praticamente idêntico àquele fornecido pela biblioteca DoITPoMS.

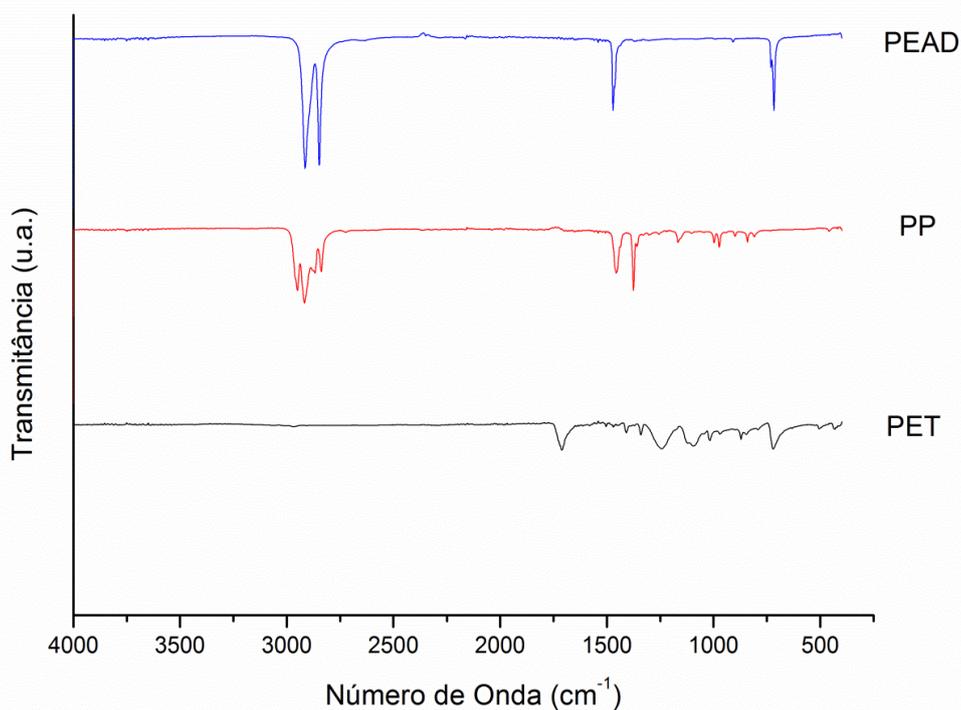


Figura 31. Espectros de infravermelho do PEAD, PET e PP.

Para o polipropileno, picos de alta intensidade foram identificados entre 2950 cm^{-1} e $2837,9\text{ cm}^{-1}$, referentes às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico em CH_2 (SOCRATES, 2004; MORENT *et al.*, 2008). O forte pico em $1455,9\text{ cm}^{-1}$ indica a deformação assimétrica da ligação C-H em CH_3 , ou vibração por deformação angular de C-H em grupos CH_2 . Há ainda um intenso pico localizado em $1375,6\text{ cm}^{-1}$, decorrente de deformação simétrica de C-H em CH_3 . (SOCRATES, 2004; TROMBETTA, FLORES-SAHAGUN e SATYANARAYANA, 2010). Os picos em 840 cm^{-1} e $808,7\text{ cm}^{-1}$ indicam vibrações de CH_2 (MORENT *et al.*, 2008). O espectro obtido para o propileno puro é bastante similar àquele obtida por OLIVEIRA (2016) para amostras pós-consumo.

O PET pode ser facilmente identificado por meio da análise de bandas entre 860 e 800 cm^{-1} , indicando a deformação de ligações C-H fora do plano em anéis aromáticos dissubstituídos na posição 1,4. Além disso, o estiramento de ligações C=O acarreta bandas fortes entre 1920 e 1630 cm^{-1} . O espectro do PET utilizado neste trabalho é

bastante semelhante àquele apresentado por SANTOS (2008) para amostras de PET virgem.

Em geral, as amostras de polímeros puros analisadas apresentaram espectros de infravermelho muito similares àqueles presentes na literatura, indicando pouca contaminação e ausência significativa de aditivos nas suas composições.

4.1.4 Massas Molares

Infelizmente, por conta da disponibilidade de equipamentos, nem todos os polímeros puderam ser caracterizados por GPC quanto à sua massa molar, com análises sendo realizadas apenas para o poliestireno e PVC. Por essa razão foram compilados dados de índice de fluidez e viscosidade intrínseca fornecidos pelos fabricantes, como uma maneira indireta de indicar a massa molar desses materiais. As informações estão contidas na Tabela 16.

Tabela 16. Propriedades relacionadas às massas molares médias dos polímeros puros.

Propriedade	PVC	PS	PEAD	PP	HIPS	PET	ABS
Mn (Daltons)/GPC	80,91	123,88	-	-	-	48,103	-
Mw (Daltons)/GPC	189,00	273,67	-	-	-	80,189	-
Índice de Fluidez (g/10 min) – 200 °C / 5kg	-	4,30	0,40	7,00- 9,00	6,00	-	3,10
Viscosidade Intrínseca (dL/g)	-	-	-	-	-	0,80	-

4.2 Caracterização e Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo

Para os ensaios de mistura com polímeros pós-consumo, foram selecionados materiais baseados na numeração de acordo com a Tabela de Classificação de Plásticos

(2 para PEAD, 5 para PP e 3 para PVC) (ASTM INTERNATIONAL, 2013). Uma garrafa de PEAD produzida pela empresa FORTUCE embalagens, denominado como Frasco Linha Rígida Quadrado de 1000 g foi processado para redução de tamanho. O PP foi obtido a partir da cominuição de um copo descartável fabricado por BEMIS (antiga Dixie-Toga), sendo do modelo COPP-770mL. Para o PVC utilizou-se um filme transparente fabricado por BOREDA. Os materiais descritos estão apresentados na Figura 32.



Figura 32. Materiais pós-consumo selecionados. A) PEAD; B) PP; C) PVC.

4.2.1 Tamanho de partícula

Após a cominuição dos três materiais, utilizou-se o software IMAGEJ (RASBAND, 1997) para obtenção da área superficial média do material, agora na forma de pequenos flocos (PEAD e PVC) e pellets (PVC), como apresentado na Figura 33.

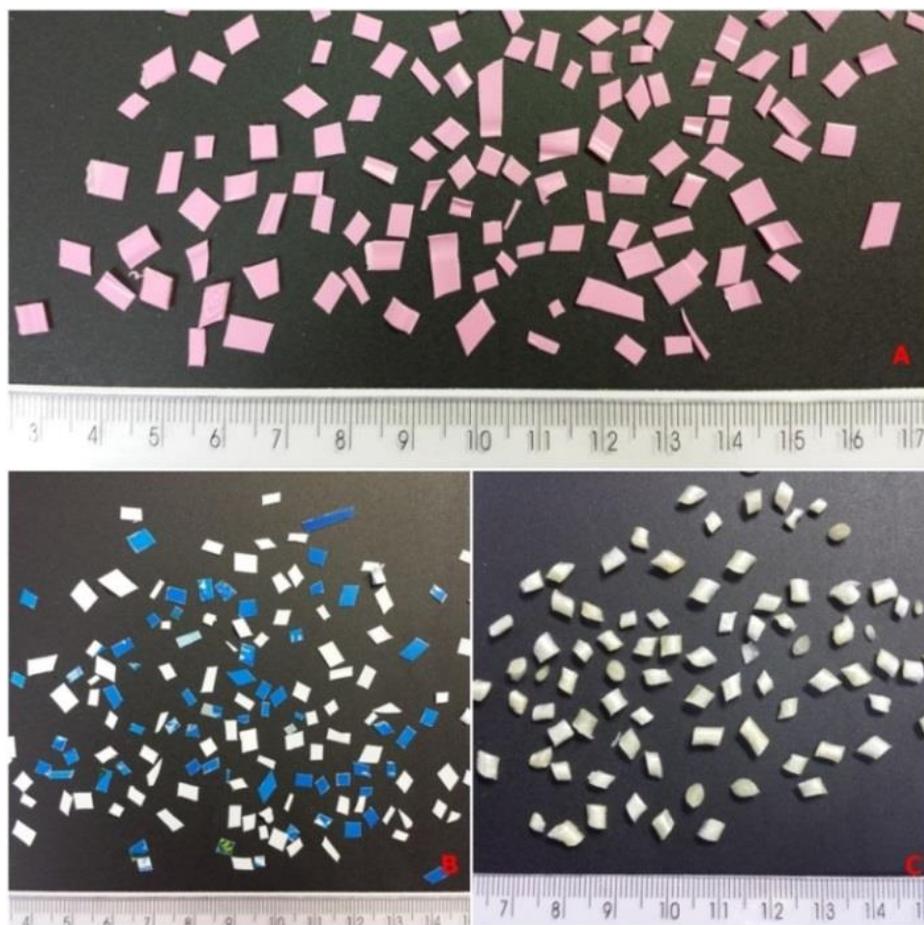


Figura 33. Material pós-consumo após redução de volume. A) PEAD; B) PP; C) PVC.

Como os materiais foram processados manualmente, a área específica calculada apresentou desvios apreciáveis. A Tabela 17 sintetiza os dados de área específica do material calculados, assim como seu diâmetro médio equivalente.

Tabela 17. Áreas superficiais calculadas pelo software ImageJ.

Material	Área média (mm ²)	Desvpad (mm ²)	Diâmetro equivalente (mm)
PEAD Pós-consumo	16,63	8,98	4,60
PP Pós-Consumo	14,00	7,02	4,22
PVC Pós-Consumo	12,28	3,70	3,95

4.2.2 Análise termogravimétrica

Assim como no caso dos polímeros puros, os materiais pós-consumo foram também caracterizados por termogravimetria. As Figuras 34 a 36 apresentam os termogramas dos três plásticos utilizados.

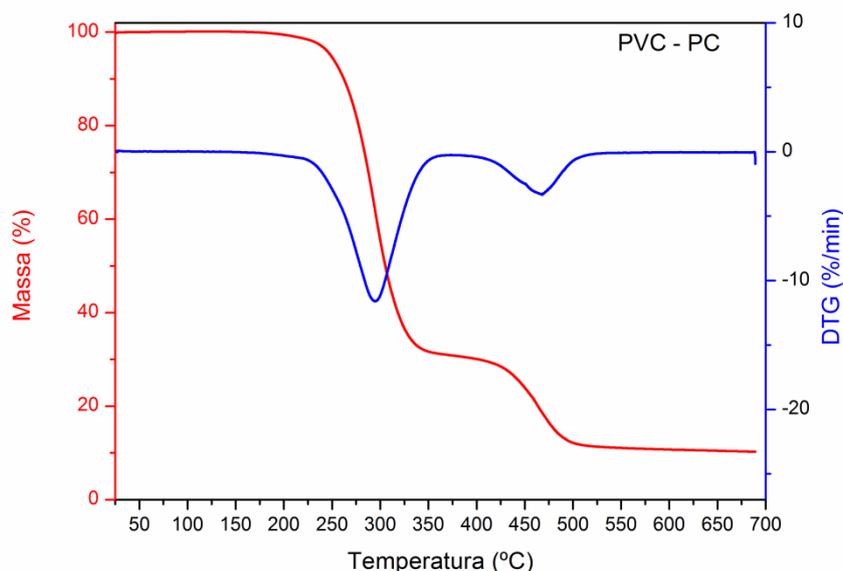


Figura 34. Termograma de amostra de filme PVC pós-consumo.

O termograma para o filme de PVC é curiosamente ainda mais similar àqueles presentes na literatura do que o obtido para o PVC puro. Apresentaram-se apenas os tradicionais picos referentes à liberação de HCl e ao craqueamento das duplas alternadas. A temperatura do primeiro pico foi de 295 °C enquanto a do segundo pico foi de 498 °C. Em experimento similar conduzido por GRISA, KAULING e ZENI (2007), a análise termogravimétrica de um filme PVC comercial foi realizada, com o termograma apresentando aspecto análogo ao obtido neste trabalho, porém com a temperatura do primeiro pico sendo ligeiramente maior e a temperatura do segundo pico ligeiramente menor (312 °C e 471 °C respectivamente). Com relação ao resíduo pós-análise, a degradação térmica do filme PVC até 700 °C deixa como resíduo 10% em massa, valor levemente superior aos 7,5% mencionados para o PVC puro. Pode-se admitir, portanto, que o PVC pós-consumo é essencialmente puro e contém poucos aditivos.

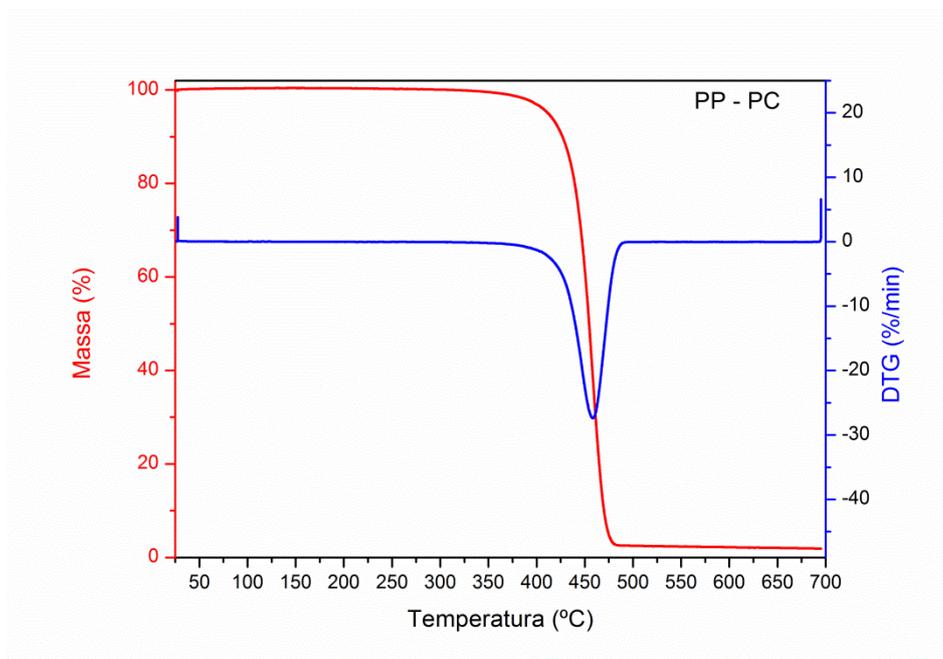


Figura 35. Termograma de amostra de PP pós-consumo.

A análise termogravimétrica do PP pós-consumo rendeu resultado bastante parecido ao da amostra de PP puro, com a degradação ocorrendo também em uma única etapa, com pico de máxima taxa de degradação em 458 °C. Contudo, no caso do PP pós-consumo, a degradação não foi completada até os 700 °C, restando 1,91% em massa de resíduo, resultado similar ao obtido por CILIZ, EKINCI e SNAPE (2004) para amostras de PP pós-consumo. O resultado sugere presença de pequena quantidade de carga inorgânica no material.

O termograma da amostra de PEAD pós-consumo não apresentou diferenças significativas quando comparado ao termograma do PEAD puro, com a taxa de máxima degradação em 478 °C. Assim como no caso do PEAD, restaram 1,77% em massa de material não degradado até a temperatura de 700 °C. KUMAR e SINGH (2011) realizaram a análise termogravimétrica de amostras de PEAD pós-consumo de morfologia similar, com a degradação ocorrendo em faixa de temperatura semelhante à observada neste trabalho.

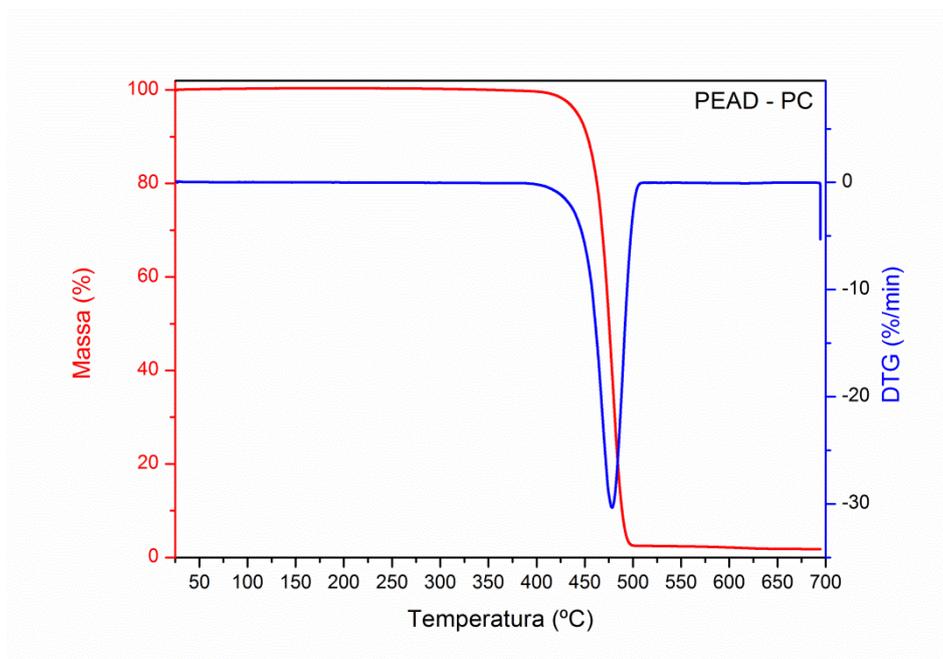


Figura 36. Termograma de amostra de PEAD pós-consumo.

Pode-se, por fim, concluir que os ensaios de degradação térmica das amostras de plásticos pós-consumo utilizadas neste trabalho diferem pouquíssimo dos ensaios conduzidos com as resinas puras. O aumento na porcentagem de massa residual era esperado, uma vez que os polímeros pós-consumo contém usualmente plastificantes corantes e substâncias inorgânicas que se degradam apenas a temperaturas muito altas (BREMS, BAEYENS e DEWIL, 2012).

4.2.3 Análises de Espectroscopia na região do infravermelho

Os plásticos pós-consumo foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho para fins de comparação com seus pares puros. As Figuras de 37 a 39 mostram os espectros de FTIR dos plásticos puros e pós-consumo juntos.

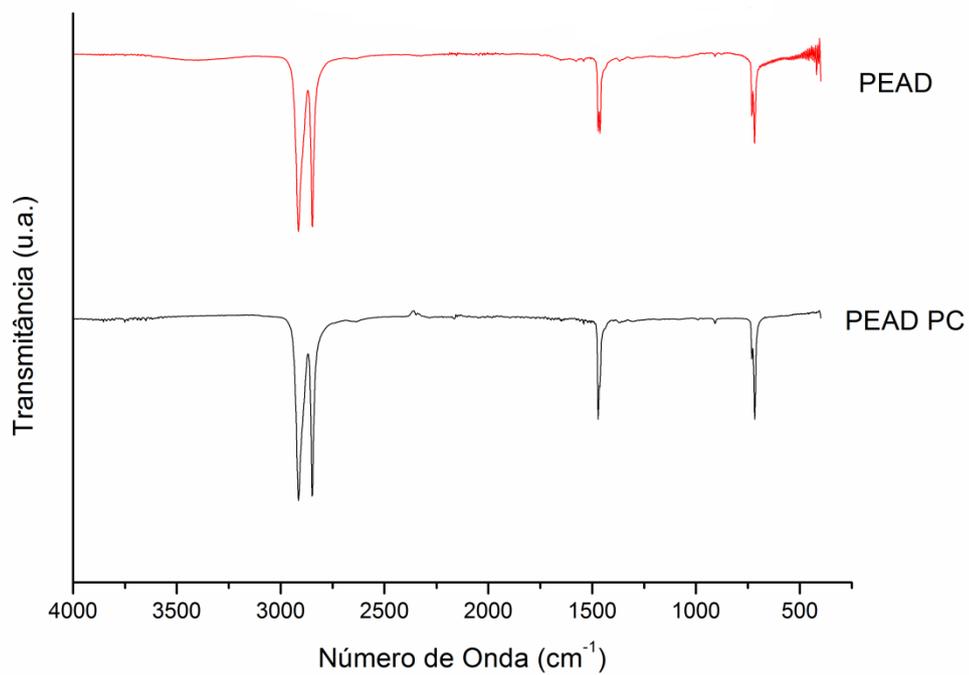


Figura 37. Espectros de FTIR de amostras de PEAD puro e pós-consumo

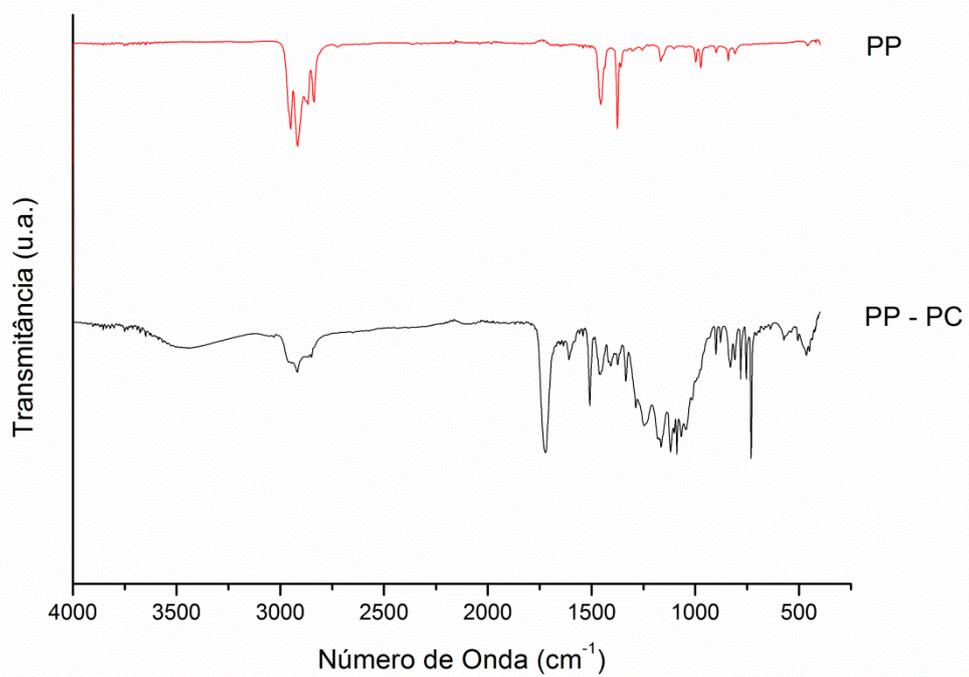


Figura 38. Espectros de FTIR de amostras de PP puro e pós-consumo.

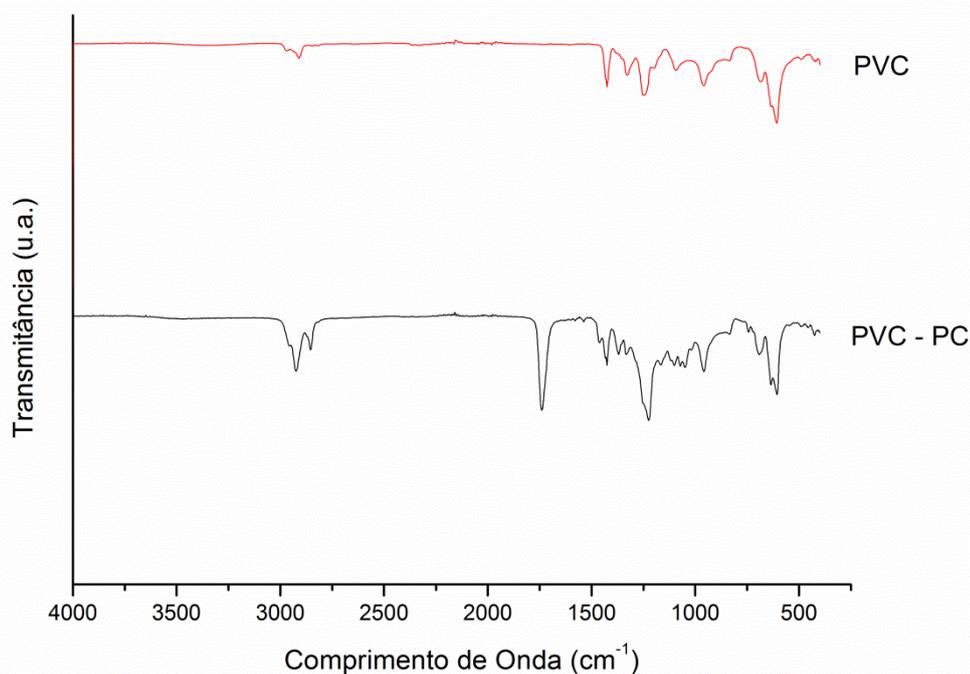


Figura 39. Espectros de FTIR de amostras de PVC puro e pós-consumo.

A análise dos espectros mostra que, no caso do PEAD pós-consumo, os valores encontrados para os picos foram praticamente idênticos àqueles obtidos para a resina pura, indicando que não há considerável presença de aditivos no material testado. O espectro do PP pós-consumo é consideravelmente diferente daquele de seu par puro. O material pós-consumo apresenta os mesmos picos que o PP puro; no entanto vários outros picos fortes são notáveis na ampla faixa desde os 1750 cm^{-1} até os 750 cm^{-1} , indicativo da presença, entre outros, de grupos funcionais oxigenados, característicos de antioxidantes (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006)

O espectro para o filme PVC é bastante similar àquele do PVC puro; no entanto também podem ser destacados alguns fortes picos diferentes, em especial um pico posicionado em 1739 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$). O aparecimento desse pico é um forte indicativo da presença de ftalato de octila (DOP), um dos mais comuns plastificantes utilizados durante o processamento da resina PVC (SEVENSTER, 2016). Vários picos referentes ao DOP podem ser identificados no espectro do PVC-PC se comparado ao espectro dessa substância obtido por RODRIGUES *et al.* (2016). A presença de variações em todos os materiais era esperada

devido aos aditivos usualmente incluídos no processamento dos materiais, em especial de plastificantes e antioxidantes. É curioso perceber, no entanto, que a presença desses aditivos não muda as características de degradação dos polímeros.

4.3 Planejamento Experimental – PVC Puro

O PVC pode ser considerado um frequente contaminante entre plásticos capturados para reciclagem, uma vez que seu descarte em forma de utensílios descartáveis e filmes plásticos levam a uma considerável dificuldade de separação deste dentre os outros materiais. Pirolisar o PVC sozinho certamente não é uma boa alternativa para reciclagem desse material, mas é uma atividade válida para compreender no que resultaria a contaminação desse plástico em correntes com outros materiais. O processo de pirólise do PVC rendeu frações gasosas, líquidas e sólidas. A Figura 40 apresenta os aspectos da fração líquida obtida (óleo de pirólise), assim como a fração sólida remanescente na cesta porta-amostra. A Tabela 18 apresenta a compilação dos resultados obtidos para o PVC, assim como as condições de temperatura e vazão de inerte correspondentes. Os valores em porcentagem são referentes às frações mássicas obtidas em relação à massa inicial das amostras de polímero.



Figura 40. Fração líquida (à esquerda) e fração sólida (à direita) obtida após pirólise do PVC Puro.

Tabela 18. Resultados do Planejamento Fatorial completo para o PVC puro.

Experimento	Temperatura (°C)	Vazão de N ₂ (ml/min)	% Gás	% Líquido	% Sólido	% Resíduo
01	500	30	61,06	3,47	33,68	1,79
02	500	70	62,46	16,59	19,35	1,60
03	700	30	64,96	17,68	8,77	8,59
04	700	70	67,41	23,21	7,92	1,46
05	600	50	67,68	14,00	17,33	1,00
06	600	50	66,63	16,80	14,21	2,36
07	600	50	68,07	20,53	9,81	1,59
08	600	50	67,70	19,30	11,50	1,49
09	600	50	68,01	21,50	9,28	1,20

A temperatura e a vazão de gás de arraste aparentemente não afetaram significativamente a fração de gás resultante da pirólise do PVC, sendo observada uma média de 66,00 % ($\pm 2,61\%$). A Figura 41 apresenta os dados de fração de gás para melhor visualização.

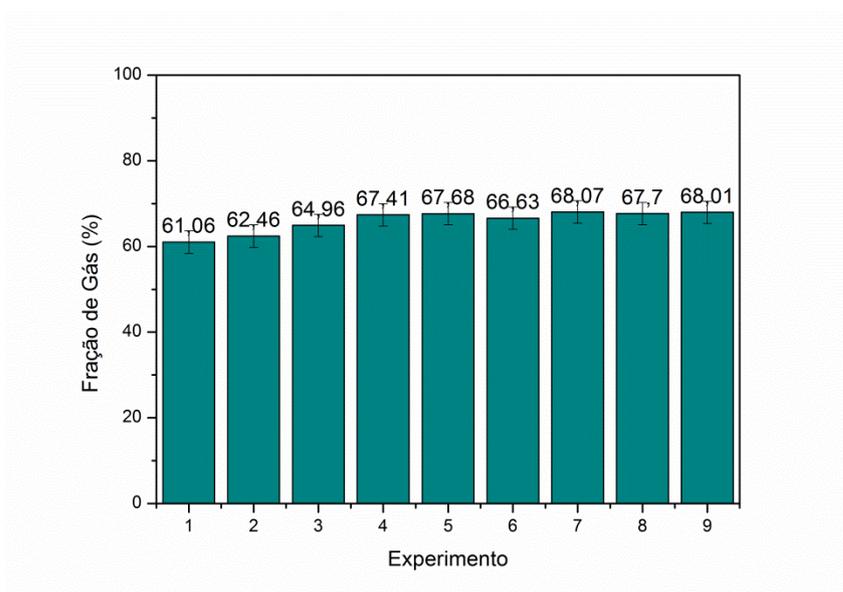


Figura 41. Dados de fração de gás resultante da pirólise do PVC.

SAKATA *et al.* (1996) degradaram amostras de PVC utilizando uma termobalança aquecida a uma taxa de 4 °C/min até uma temperatura máxima de 500 °C com uma vazão de inerte fixada em 300 mL/min de N₂. Os resultados por eles obtidos são praticamente idênticos àqueles apresentados para o Experimento 01, com rendimentos de 4,7% em líquidos, 63,2% em gases e 32,1% em sólidos. É interessante observar que, apesar dos experimentos terem sido executados em método, escala e aparatos diferentes, as frações obtidas são muito próximas, indicando uma independência dos rendimentos com o tipo de reator. Os pesquisadores analisaram os gases obtidos, expondo o fato de que 90% destes gases constituído por HCl.

Os dados de fração de líquido foram analisados estatisticamente, admitindo-se uma distribuição normal de probabilidades e um intervalo de confiança de 95%. Como o planejamento experimental foi baseado em repetições de experimentos apenas nos pontos centrais, os erros foram avaliados nestes pontos e considerados os mesmos para os demais pontos. A Tabela 19 apresenta os valores de desvio padrão e média para os dados de fração de líquido.

Tabela 19. Tratamento dos dados das réplicas no ponto central.

Experimento	% FL
01	3,47
02	16,59
03	17,68
04	23,21
05 (PC1)	14,00
06 (PC2)	16,80
07 (PC3)	20,53
08 (PC4)	19,30
09 (PC5)	21,50
média	18,43
variância	9,22
desvio padrão	3.03

Os valores das distribuições de probabilidade t e chi-quadrado (χ^2) foram calculados considerando 95% de confiança, grau de liberdade igual a 4 e utilizando as tabelas encontradas em PINTO & SCHWAAB (2011). Os resultados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Limites de distribuições de probabilidades para 95% de confiança.

Distribuição t-Student (95%)	
4; 2.5%	-2.78
4; 97.5%	2.78
Limite inferior	14,66
Limite superior	22,20
Distribuição chi-quadrado (95%)	
4; 2.5%	0.484
4; 97.5%	11.143
Limite inferior	3,31
Limite superior	76,18

Desta forma, os intervalos de média (μ_x) e de variância (σ_x^2) verdadeiras para a fração de líquidos/óleo de pirólise são:

$$14,66 < \mu_{x\text{ PVC}} < 22,20$$

$$3,31 < \sigma_{x\text{ PVC}}^2 < 76,18$$

Os intervalos apresentados são relativamente estreitos, permitindo afirmar que as variações de fração de líquido foram significativas na região experimental e maiores que o erro experimental.

A função objetivo utilizada para construção do modelo empírico foi a de mínimos quadrados, como previamente apresentado, sendo definida a partir do método de máxima verossimilhança, admitindo-se as hipóteses do modelo perfeito e experimento bem feito. Dessa forma, admite-se que os erros do sistema seguem a distribuição normal, as variáveis não estão correlacionadas, as variáveis independentes

são isentas de erros e ainda que todos os erros das variáveis dependentes sejam iguais e independentes (PINTO e SCHWAAB, 2007, 2011).

A definição do modelo empírico (linear nos parâmetros) se deu a partir de tentativas, levando em conta os efeitos principais e efeitos de sinergia entre as variáveis, partindo-se da expressão genérica apresentada na Equação 3.10. O procedimento de estimação de parâmetros foi realizado utilizando o software STATISTICA 7, adotando-se as seguintes condições de cálculos: (i) método de estimação de Hooke-Jeeves e Quasi-Newton; (ii) aproximação de 10^{-13} para o cálculo das derivadas numéricas, (iii) número máximo de 100 iterações e (iv) 10^{-7} como critério de convergência. O modelo empírico avaliado levou em consideração o efeito principal de todas as variáveis independentes e as combinações possíveis das variáveis em pares, como efeitos de sinergia. No entanto, o modelo final considera apenas os parâmetros significativos.

O parâmetro referente à interação entre a temperatura do processo e a vazão de gás de arraste se mostrou não significativo para os 95% de confiança requeridos, sendo por essa razão removido do modelo. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros, assim como seus erros e valores de t e p.

Tabela 21. Parâmetros significativos obtidos.

Modelo: "%FL" = a₀ + a₁*T + a₂*V				
Função objetivo: 59,4658				
R² = 0,7257				
Parâmetro	Estimate	Std. Err.	t(6)	p-value
a ₀	17,00889	1,16958	14,54270	0,00003
a ₁	5,207500	1,754374	2,968296	0,029416
a ₂	4,662500	1,754374	2,657644	0,042582

Como se pode observar, o ajuste entre o modelo e os dados não pode ser considerado excelente, uma vez que o valor obtido para o coeficiente de determinação foi relativamente baixo, com a Figura 42 apresentando o gráfico de valores preditos vs observados. Apesar disso, a análise de distribuição dos resíduos apresentada na Figura

43 mostra um comportamento similar ao normal, justificando as hipóteses de modelo perfeito e experimento bem feito levados em consideração para o método de estimação. O baixo coeficiente de correlação está associado à baixa variação do rendimento no plano experimental, quando comparada à variação no ponto central, o que prejudica a boa identificação dos parâmetros.

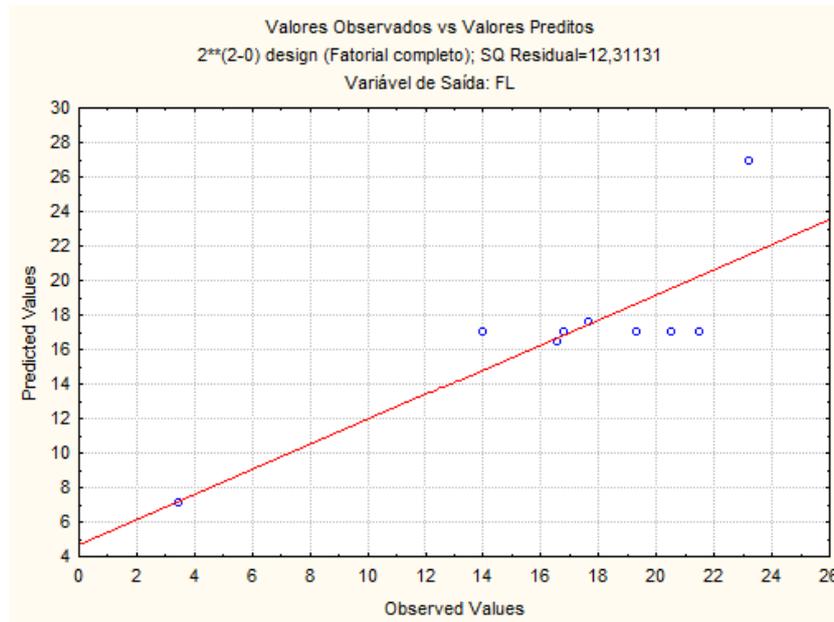


Figura 42. Observados contra Preditos. Fração líquida do PVC.

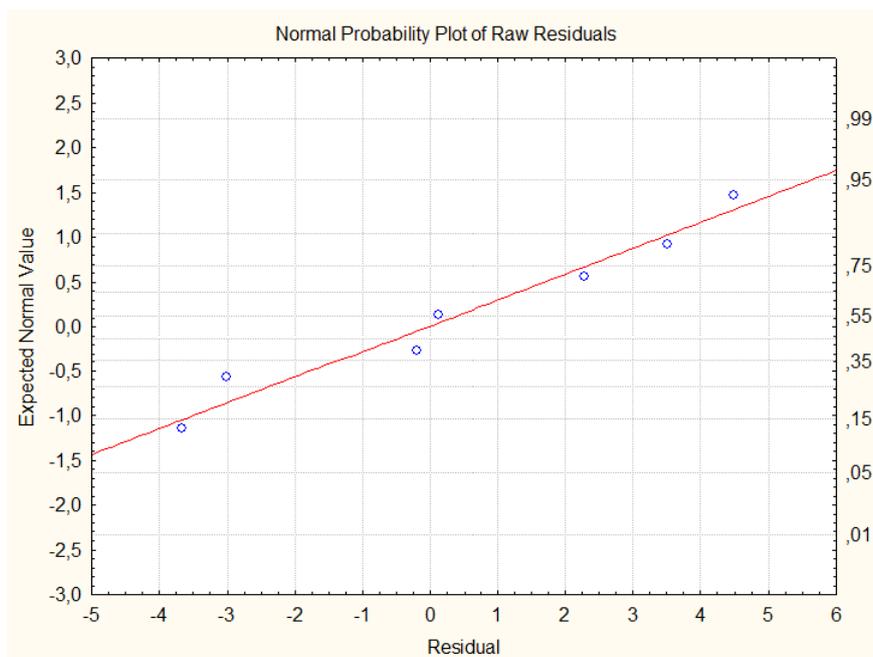


Figura 43. Distribuição dos resíduos em relação à distribuição normal.

A avaliação da qualidade do modelo foi feita pelo teste chi-quadrado, sendo o grau de liberdade computado como NE-NP, em que NE é o Número de experimentos, e NP o número de parâmetros, e o grau de confiança adotado igual a 95%. Desta forma, o intervalo de chi-quadrado definido para o erro paramétrico é:

$$1,237 < \chi^2 < 14,449$$

O valor da função objetivo obtido com a estimação dos parâmetros foi de 59,57, que dividida pela variância experimental resulta em 6,44, estando dessa forma dentro do intervalo especificado e indicando validade estatística do modelo, confirmando que o baixo coeficiente de correlação é devido às variações no ponto central.

A obtenção dos parâmetros do modelo permitiu a construção de um diagrama de contorno entre as duas variáveis significativas, possibilitando observar expectativas de valores de fração de líquido a partir de combinações dessas variáveis. Esse diagrama está apresentado na Figura 44.

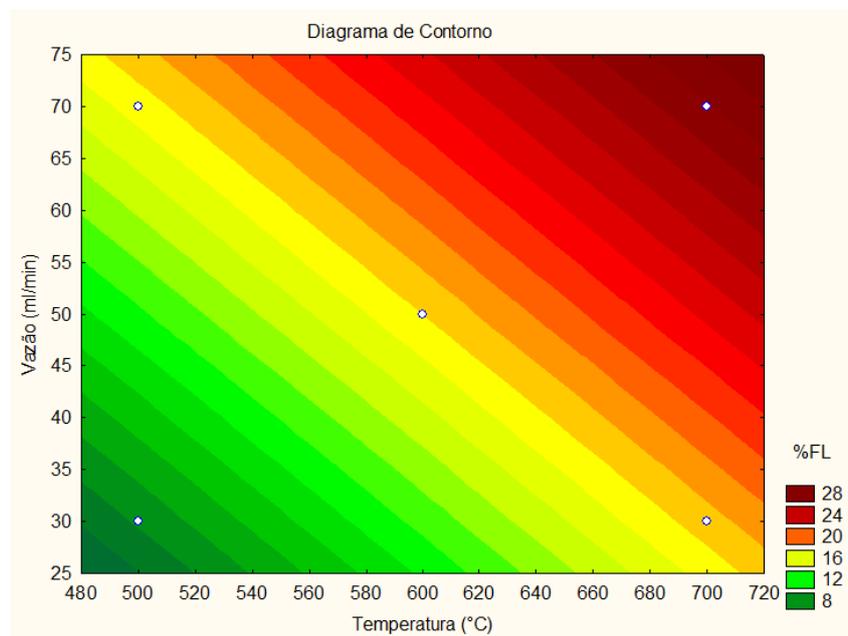


Figura 44. Diagrama de Contorno para a Fração de Líquido.

É possível observar que as temperaturas e vazões mais altas favorecem o rendimento do processo em líquido. Apesar do ajuste pobre não muito bom entre o modelo e os dados experimentais, esses resultados permitiram a definição dos valores de temperatura e vazão mais adequados dos experimentos com misturas, especificados em 600 °C e 80 ml/min. A caracterização do óleo obtido a partir da pirólise do PVC será apresentada na sessão 4.7.

4.4 Planejamento Experimental – PET Puro

Assim como ocorre com o PVC, a pirólise desse material singularmente não representa uma boa alternativa para sua reciclagem, mas é uma atividade válida para compreender como a presença desse material pode afetar o processo. Um planejamento experimental fatorial completo a dois níveis com 5 réplicas no ponto central foi também realizado para o PET. Diferentemente do observado com o PVC, não houve formação de fração líquida. No entanto, em todos os experimentos ocorreu a sublimação de um gás na forma de pó amarelo, que se depositava ao longo do reator e do condensador, e de cinzas na cesta porta-amostra. O aspecto desses produtos é apresentado na Figura 44.

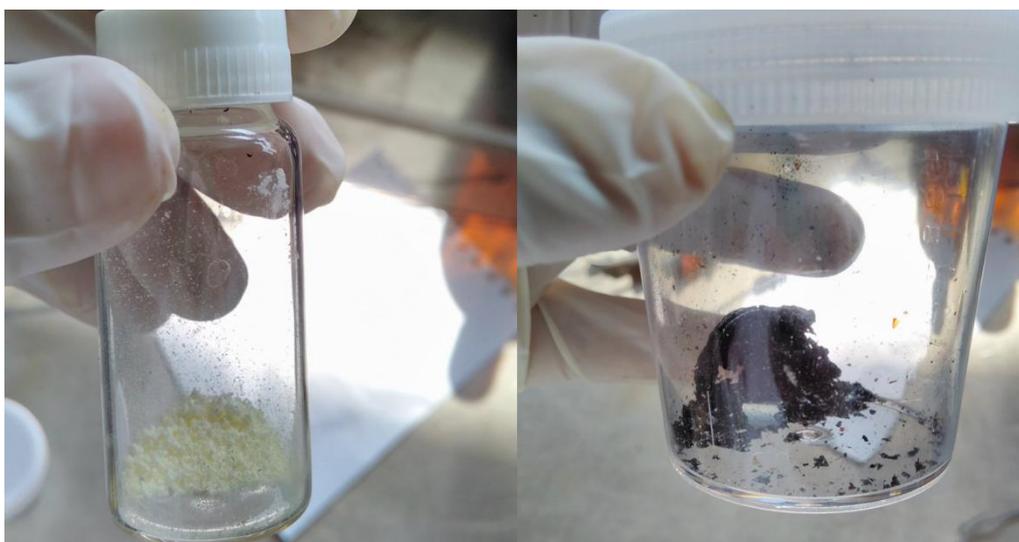


Figura 45. Produtos de pirólise de PET. Sólido amarelo à esquerda e cinzas à direita.

A realização da pirólise de PET no aparato experimental utilizado se constituiu uma tarefa complicada, uma vez que a rápida sublimação e acumulação do pó amarelo na área abaixo dos fornos levava ao entupimento da conexão entre o reator e o sistema de condensação. Esse acúmulo acarretava aumentos de pressão, que por vezes ocasionavam a ejeção da tampa do reator, requerendo que vários experimentos fossem refeitos.

Pela não formação de líquidos, assim como devido ao acúmulo de produtos ainda no interior do reator, o procedimento de balanço de massa para o PET teve que ser alterado, sendo contabilizadas as variações de massa do reator, tubo do condensador e kitassato de maneira combinada em uma fração de orgânicos. A Tabela 22 compila os dados obtidos para as diferentes frações.

Tabela 22. Resultados do planejamento fatorial completo para o PET puro.

Experimento	Temperatura (°C)	Vazão de N₂ (ml/min)	% Gás	% Orgânicos	% Sólido
01	500	30	29,13	53,69	17,18
02	500	70	20,17	74,35	5,48
03	700	30	30,33	60,36	9,31
04	700	70	32,00	57,12	10,88
05	600	50	31,26	57,88	10,86
06	600	50	30,38	61,19	8,43
07	600	50	31,66	52,80	15,54
08	600	50	31,51	59,09	9,41
09	600	50	32,97	57,85	9,19

Em experimentos realizados por SAKATA *et al.* (1996), os pesquisadores relataram a mesma dificuldade causada pelo acúmulo de partículas amarelas no interior do reator, sendo reportado também o bloqueio da saída do reator por esse material. Com relação às frações obtidas, foram reportados 66,6% de fração orgânica e cinzas somadas e de 33,4% para a fração de gases em pirólise a 430 °C, muito similares aos valores aqui obtidos. BREMS *et al.* (2011) realizaram a pirólise de PET puro a 460 °C e diferentes taxas de aquecimento, identificando rendimentos na faixa de 16-18% em gases, 58-66% em orgânicos condensáveis e 16-24% em resíduos sólidos carbonáceos.

Os resultados obtidos neste trabalho são similares aos obtidos por SAKATA *et al.* (1996). Para os pontos centrais foram obtidos em média 31,55% ($\pm 0,93\%$) em gases e 68,45% ($\pm 0,93\%$). SAKATA *et al.* (1996) sugeriram que o pó acumulado era ácido tereftálico, um dos monômeros do PET, e ácido benzóico; no entanto nenhuma técnica de identificação foi empregada. BREMS *et al.* (2011), por sua vez, realizaram análises de CG-MS do material obtido, afirmando que não foi identificada a presença de ácido tereftálico, mas de diversos compostos aromáticos, em especial ácido benzóico e tereftalato de vinila.

A fração orgânica dos produtos de PET obtida neste trabalho foi submetida à análise de FTIR, com o espectro sendo apresentado na Figura 45. Foram identificados picos fortes em 1685 cm^{-1} , indicativos da função carbonila, picos entre $860\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ referentes a anéis benzênicos dissubstituídos, e entre $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, referentes à função ácido carboxílico (-COOH-). Comparações com a NIST mostram coincidência entre vários dos picos identificados e aquele de amostras padrão de ácido benzóico.

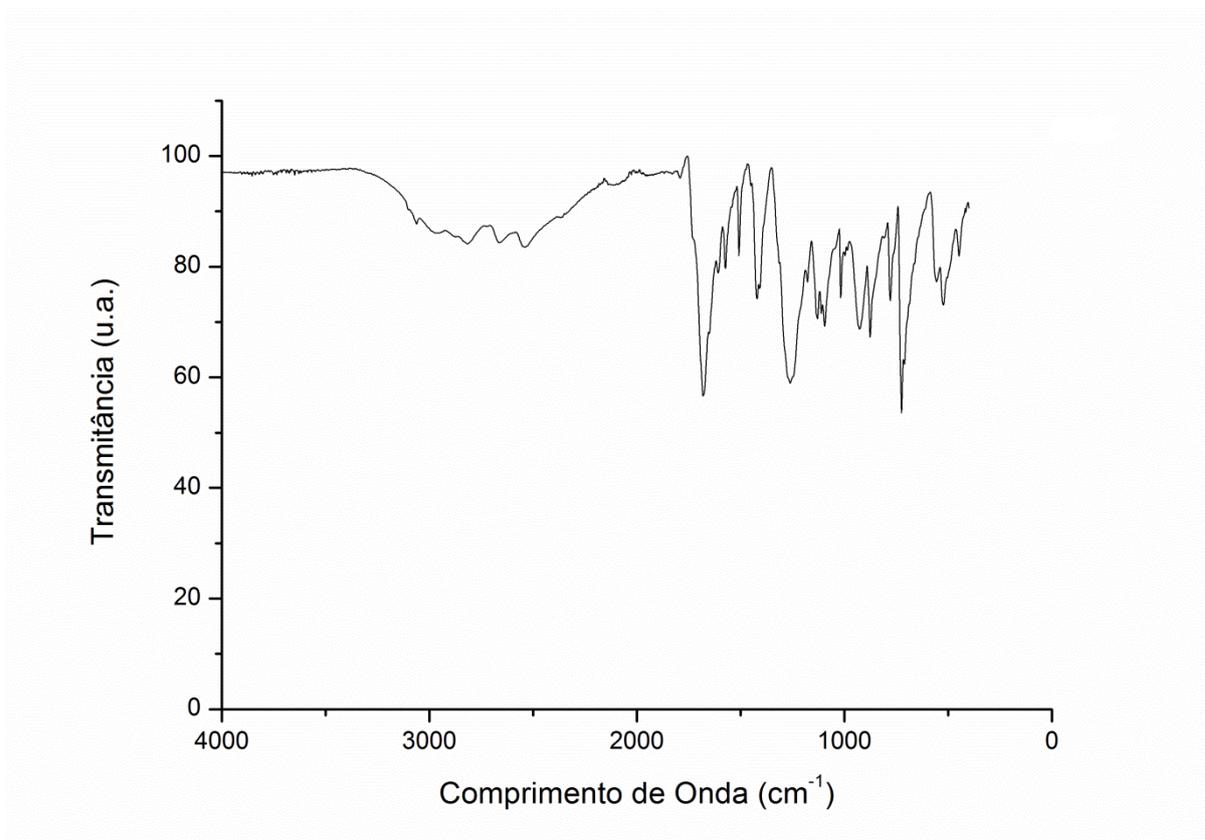


Figura 46. FTIR de amostra da fase orgânica coletada na pirólise do PET.

Tentou-se utilizar os resultados obtidos para a fração de orgânicos para a construção de um modelo empírico relacionando temperatura e vazão de inerte a esse rendimento; no entanto, nenhum parâmetro se mostrou significativo. Esse efeito está relacionado à baixa variabilidade dos dados na faixa experimental.

Apesar desses resultados, a pirólise do PET foi capaz de produzir orgânicos condensáveis. No entanto, o PET foi descartado dos ensaios de pirólise de misturas, uma vez que a utilização do PET poderia vir a comprometer a estabilidade dos ensaios de pirólise de misturas. A não utilização de PET nos planejamentos de mistura não compromete a importância e validade deste estudo, uma vez que o PET já possui cadeias de reciclagem mecânica e química bem estabelecidas. Além disso, os dados obtidos sugerem fortemente que a pirólise de PET não parece constituir solução adequada para a reciclagem desse material, tendo em vista a mais fácil separação do PET de resíduos urbanos e as bem estabelecidas rotas de solvólise.

4.5 Planejamentos de Mistura com Polímeros Puros

4.5.1 Rendimentos Individuais

Como no caso da pirólise de PVC, os rendimentos em gás, líquido, sólido e resíduos obtidos para todos os polímeros utilizados nos planejamentos de mistura a 600 °C e 80 mL/min foram calculados e estão compilados na Figura 47.

É possível observar que, com exceção do PVC, todos os polímeros utilizados se degradam em frações líquidas superiores a 60% em massa. ABOULKAS *et al.* (2012) realizaram a pirólise de PEAD e PP na temperatura de 600°C, obtendo 85% em massa de óleo, 8,9% em gás e 6,1% em sólidos para o PEAD e 90,8% em líquidos, 5,6% em gás e 3,6% em sólidos para o PP. Esses resultados são consideravelmente mais ricos em líquidos e pobres em gás quando comparados àqueles apresentados neste trabalho. Isso pode ser devido à taxa de aquecimento, controlada nos experimentos de ABOULKAS *et al.*, e igual a 10 °C/min. WILLIAMS e AHMAD (1999) sugeriram que o processo de pirólise é limitado por difusão, de forma a que taxas de aquecimento mais altas levam à formação de produtos mais rapidamente do que os produtos conseguem difundir,

levando a reações secundárias que podem favorecer a formação de gás ou coque. O procedimento de pirólise aplicado neste trabalho foi do tipo rápido, com o material sendo inserido diretamente no reator já na temperatura de trabalho; por essa razão mais gás pode ter sido gerado. Os resultados obtidos são praticamente idênticos àqueles obtidos por OLIVEIRA (2016), para amostras das mesmas poliolefinas nas temperaturas de 450 e 600 °C.

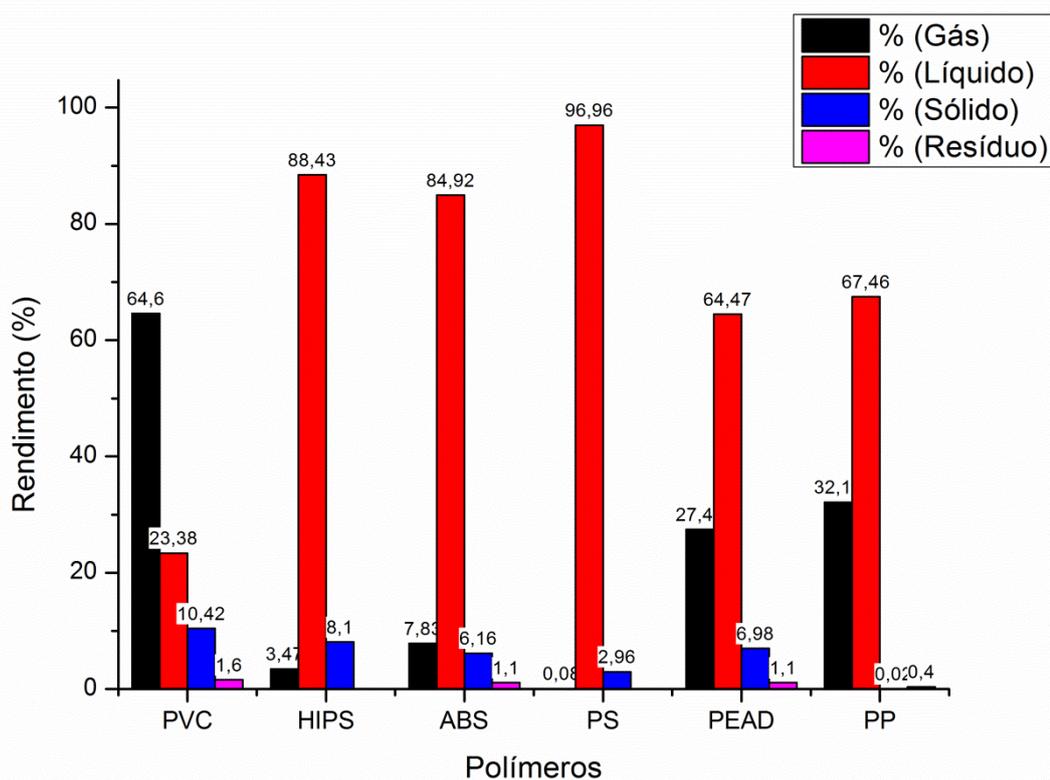


Figura 47. Rendimentos obtidos para a pirólise individual de polímeros a 600 °C e 80 ml/min.

O poliestireno cristal utilizado se decompôs termicamente quase que inteiramente em uma fração oleosa. Estudos da literatura para pirólise puramente térmica com esse polímero indicam a mesma tendência de produtos majoritariamente líquidos, com algum gás e pouco resíduo sólido sendo gerado. KARADUMAN (2002) em experimentos a 500 °C observou rendimentos de 80% em líquido, 12% em gás e 8% em sólidos.

Os rendimentos obtidos para a pirólise de HIPS e ABS estão de acordo com aqueles apresentados por MIRANDA (2016) também para pirólises a 600 °C e 80 mL/min, com frações de líquidos ligeiramente superiores sendo reportadas por MIRANDA (2016).

4.5.2 Análise dos Planejamentos

Os resultados obtidos para as pirólises dos polímeros individualmente foram utilizados para calcular expectativas de massa em óleo, gás e sólidos nas misturas, respeitando as porcentagens em massa de cada espécie nos ensaios. A expectativa era de que, ao modelar empiricamente a dependência da fração de óleo com os componentes da mistura, nenhuma interação significativa fosse observada, indicando que o processo de pirólise de misturas plásticas ocorre de maneira independente, de acordo com a equação 4.1.

$$R_i = \sum_j R_{ij} \quad (4.1)$$

Em que R_i é a massa de produto "i" formado com a pirólise do produto plástico j, escrita em termos de massa de óleo.

PVC-HIPS-ABS

As Tabelas 23 e 24 apresentam os rendimentos em líquido assim como a média e o desvio padrão obtidos para os experimentos de mistura do planejamento PVC-HIPS-ABS. Na Tabela 23, Δm é a diferença observada entre a medida experimental e a previsão feita com a hipótese de aditividade dos rendimentos. Observa-se que Δm é da ordem do desvio padrão, reforçando a hipótese de aditividade do rendimento líquido.

Tabela 23. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas de PVC-HIPS-ABS.

Polímeros	Massa de Líquido (g)					%L (x100)
	Esperada	Experimental	Δm	Média	Desvpad (g)	
PVC	-	2,338	-	-	-	23,384
HIPS	-	8,940	-	-	-	88,431
ABS	-	8,500	-	-	-	84,919
PVC+HIPS	5,698	5,390	-0,308	-	-	52,903
PVC+ABS	5,423	4,500	-0,923	-	-	44,926
HIPS+ABS	8,695	9,040	0,345	-	-	90,108
PVC+HIPS+ABS (1)	6,558	6,270	-0,288	-	-	62,787
PVC+HIPS+ABS (2)	6,560	6,810	0,250	6,570	0,275	68,101
PVC+HIPS+ABS (3)	6,541	6,630	0,089	-	-	66,416

A obtenção dos resultados da massa de líquido permitiu a análise do planejamento utilizando o software Statistica 7.0 de maneira similar ao que foi apresentando para o planejamento com o PVC Puro. Nenhuma interação se mostrou significativa, com o simples modelo linear sendo capaz de ajustar os dados obtidos com boa precisão ($R^2 = 0,9749$) e baixo desvio padrão, como exemplificado no gráfico da Figura 47.

Em um cenário ideal, os coeficientes obtidos para o modelo empírico seriam justamente os rendimentos em óleo alcançados pelos polímeros puros. Observando os dados de fração de líquido apresentados para os polímeros puros na Tabela 23, e os parâmetros na Tabela 24, é possível perceber que de fato, considerando os desvios padrão, os parâmetros são a própria fração. A Equação 4.2 apresenta o modelo final para misturas entre os três polímeros.

Tabela 24. Parâmetros significativos estimados para o modelo de mistura PVC-HIPS-ABS.

Modelo: “% L” = $a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3$

SQ Residual: 0,016206

R² = 0,9749

Parâmetro	Estimate	Std. Err.	T(6)	p-value
a ₁	0,199236	0,032317	6,16512	0,000836
a ₂	0,900342	0,032317	27,86006	0,000000
a ₃	0,840340	0,032317	26,00339	0,000000

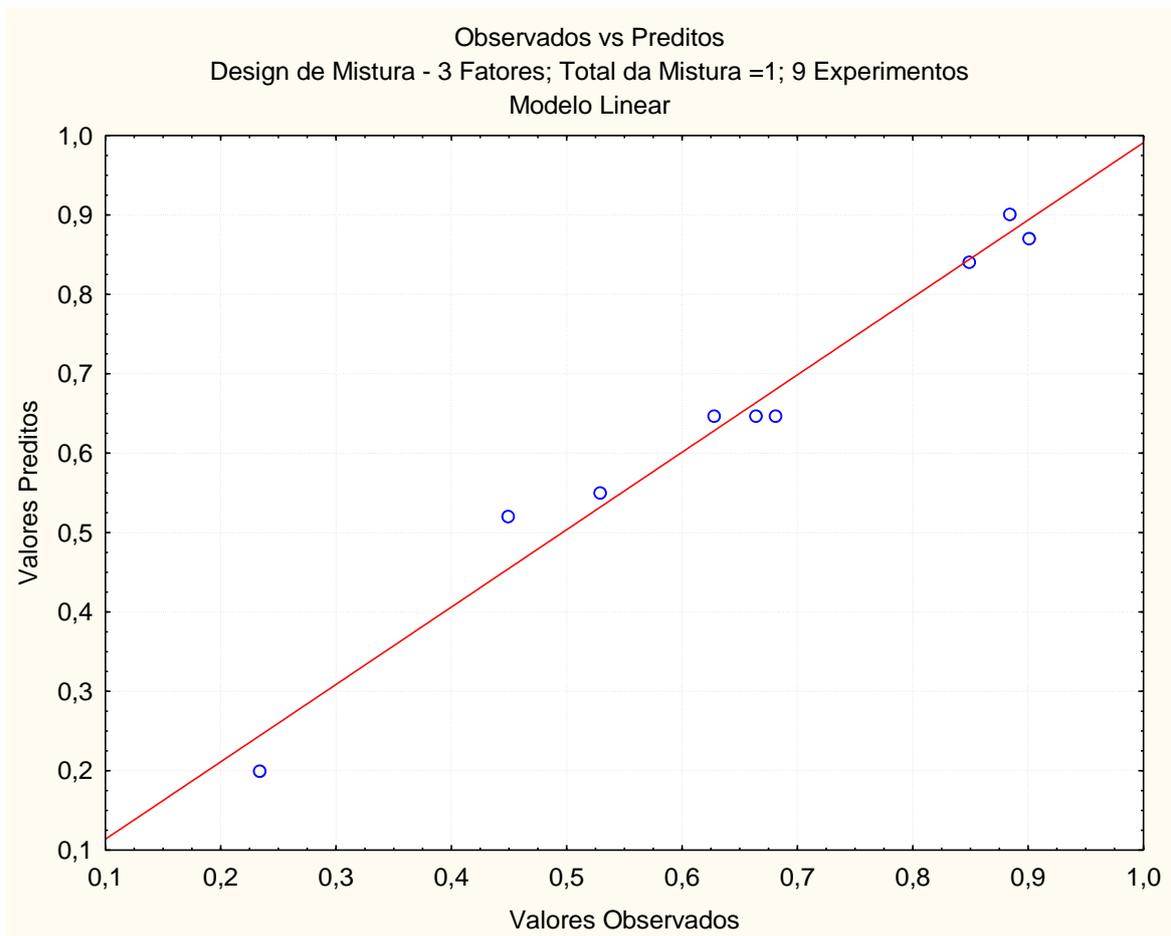


Figura 48. Valores preditos pelo modelo linear observados experimentalmente. Planejamento PVC-HIPS-ABS.

$$\%L = 0,1992 (\pm 0,0323) \times X_1 + 0,9003 (\pm 0,0323) \times X_2 + 0,8403 (\pm 0,0323) \times X_3 \quad (4.2)$$

em que %L representa a fração mássica de óleo a ser obtida de uma mistura entre PVC (X_1), HIPS (X_2) e ABS (X_3).

PVC-PS-PP

Assim como executado para o planejamento PVC-HIPS-ABS, o planejamento de mistura entre PVC, PS e PP foi também analisado em relação às variações do rendimento líquido das misturas. A Tabela 25 apresenta os dados de rendimento líquido obtidos, assim como a média e desvio padrão calculados nos pontos centrais.

Tabela 25. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas PVC-PS-PP.

Massa de Líquido (g)						
Polímeros	Esperada	Experimental	Δm	Média	Desvpad (g)	%L (x100)
PVC	-	2,338	-	-	-	23,384
PS	-	9,696	-	-	-	96,959
PP	-	6,746	-	-	-	67,460
PVC+PS	6,047	5,746	-0,301	-	-	57,458
PVC+PP	4,545	4,417	-0,128	-	-	44,173
PP+PS	8,239	8,731	0,491	-	-	87,305
PVC+PS+PP (1)	6,274	6,450	0,176	-	-	64,411
PVC+PS+PP (2)	6,267	6,510	0,243	6,403	0,136	65,057
PVC+PS+PP (3)	6,282	6,250	-0,032	-	-	62,139

WILLIAMS e WILLIAMS (1997) realizaram ensaios de mistura PVC/PS na proporção de 1:1 em massa, observando um aumento de 8,30% no rendimento em gás e uma redução de 8,3% no rendimento em líquidos. O mesmo ponto experimental executado neste trabalho apresentou variações insignificantes de -1,70% em gás e -

1,25% em líquido. Como no exemplo anterior, as variações de massa são da ordem do desvio padrão experimental, reforçando a tese de aditividade dos volumes.

Mais uma vez, a modelagem empírica de parâmetros foi capaz de estimar parâmetros significativos a 95% de confiança, com baixos valores de erros e ótimo ajuste entre o modelo linear e os dados experimentais. Assim como para o planejamento de mistura anterior, não foram identificadas interações significativas entre as variáveis, reforçando a hipótese de aditividade dos volumes.

Tabela 26. Parâmetros significativos estimados para o modelo de mistura PVC-PS-PP.

Modelo: “%L” = a₁*X₁ + a₂*X₂+ a₃*X₃				
SQ Residual: 0,0005802				
R² = 0,9907				
Parâmetro	Estimate	Std. Err.	T(6)	p-value
a ₁	0,220451	0,019337	11,40070	0,000027
a ₂	0,981587	0,019337	50,76310	0,000000
a ₃	0,692447	0,019337	35,81015	0,000000

Para observar que mais uma vez a massa de óleo obtida é simplesmente resultado das frações obtidas individualmente, um diagrama de contorno foi construído para o modelo, possibilitando observar expectativas de fração de óleo a ser obtidas dentro do espaço experimental estudado. Este diagrama é apresentado na Figura 49. Claramente, misturas ricas em PVC, material de menor rendimento em óleo de pirólise, renderam menos óleo, enquanto misturas ricas nos demais componentes renderam maiores quantidades de produtos líquidos.

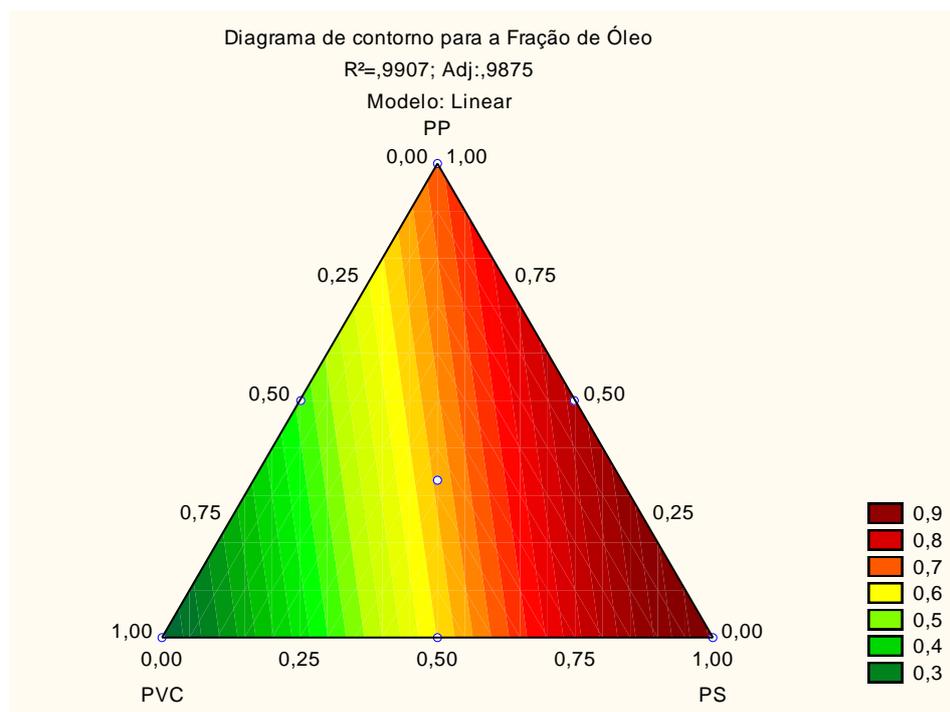


Figura 49. Diagrama de contorno para a fração de óleo obtida no sistema PVC-PP-PS.

PVC-PP-PEAD

Na Tabela 27 estão contidos os resultados esperados e experimentais de massa de líquido para o sistema PVC-PP-PEAD. Assim como para as misturas anteriores, o modelo linear foi capaz de se ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais. O teste com um modelo quadrático, supondo interação entre os polímeros mostrou significância para a interação PVC/PEAD e PP/PEAD, no entanto ao se proceder a eliminação de termos não significativos, observou-se que essas interações deixavam de ser significativas. Dessa forma, de maneira a evitar uma hiperparametrização, mais uma vez o modelo linear foi considerado suficiente para modelar a fração de óleo decorrente de misturas entre os três polímeros. Os parâmetros, erros e diagrama comparando os resultados preditos com observados estão apresentados na Tabela 28 e Figura 50. Apesar disso, é notório que, neste caso, há desvios de rendimento que não podem ser explicados pelos erros experimentais. A presença do PEAD nas misturas promove o aumento dos rendimentos líquidos, um efeito que não parece ter sido ainda observado

na literatura. O efeito, contudo, representa cerca de 20% do valor esperado, o que não chega a tornar inadequado o uso do modelo linear aditivo.

Tabela 27. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas PVC-PP-PEAD.

Massa de Líquido (g)						
Polímeros	Esperada	Experimental	Δm	Média	Desvpad (g)	%L
PVC	-	2,338	-	-	-	23,384
PP	-	6,764	-	-	-	67,460
PEAD	-	6,450	-	-	-	64,473
PVC+PP	4,545	4,420	-0,125	-	-	44,173
PVC+PEAD	4,405	5,560	1,155	-	-	55,337
PP+PEAD	6,617	7,910	1,293	-	-	78,853
PVC+PP+PEAD (1)	5,183	6,130	0,947	-	-	61,253
PVC+PP+PEAD (2)	5,174	6,670	1,496	6,477	0,301	66,780
PVC+PP+PEAD (3)	5,209	6,630	1,421	-	-	65,971

Tabela 28. Parâmetros significativos estimados para o modelo de mistura PVC-PP-PEAD.

Modelo: “%L” = a₁*X₁ + a₂*X₂+ a₃*X₃				
SQ Residual: 0,0005802				
R² = 0,8261				
Parâmetro	Estimate	Std. Err.	T(6)	p-value
a ₁	0,281613	0,062778	4,48583	0,004166
a ₂	0,728285	0,062778	11,93165	0,000021
a ₃	0,749050	0,062778	11,60088	0,000025

Considerando os rendimentos líquidos obtidos para os polímeros individualmente, mais uma vez é possível observar que, levando em consideração os desvios padrão dos parâmetros, os parâmetros estimados são os próprios rendimentos em líquido individuais.

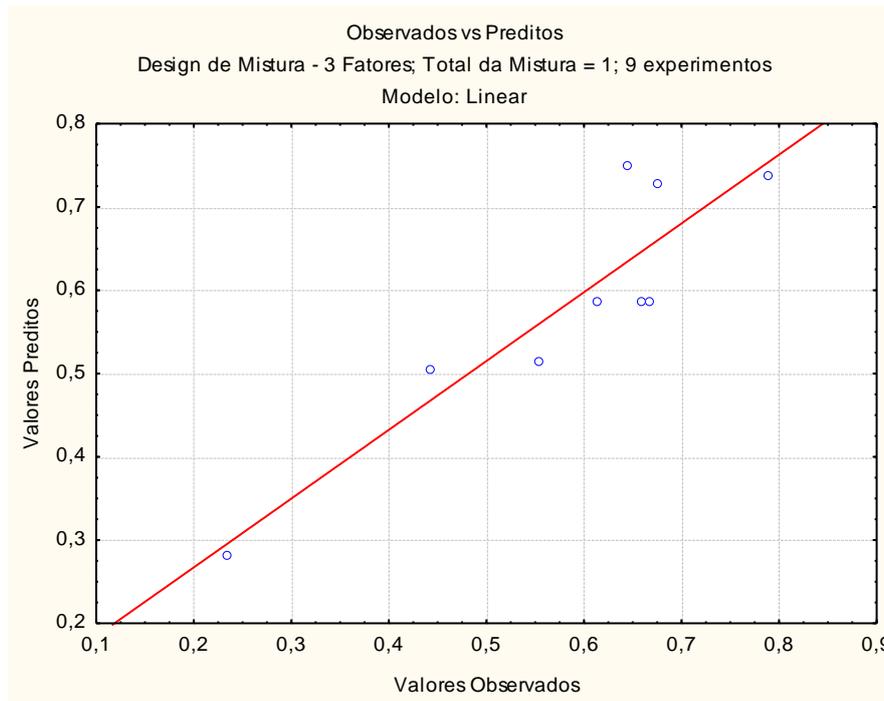


Figura 50. Valores preditos pelo modelo linear observados experimentalmente. Planejamento PVC-PP-PEAD.

4.6 Planejamento de Mistura com Polímeros Pós-Consumo

Considerando a demanda brasileira por tipo de resina (ABIPLAST, 2015), o planejamento PVC-PP-PEAD foi repetido, sendo feito agora com materiais pós-consumo e permitindo observar diferenças entre o processamento das resinas puras e daquelas que foram aditivadas.

4.6.1 Rendimentos Individuais

Os rendimentos em gás, líquido, sólido e resíduos obtidos para os materiais pós-consumo em experimentos individuais estão compilados na Tabela 29. A obtenção desses dados possibilitou realizar comparações entre os rendimentos obtidos para os polímeros puros e pós-consumo. As Figuras 51, 52 e 53 apresentam esses dados.

Tabela 29. Rendimentos obtidos para a pirólise individual de polímeros pós-consumo a 600 °C e 80 ml/min.

Polímero	% Gás	% Líquido	% Sólido	% Resíduos
PVC-PC	45,66	39,77	11,75	2,83
PP-PC	15,66	81,74	2,26	0,33
PEAD-PC	15,26	81,99	2,08	0,67

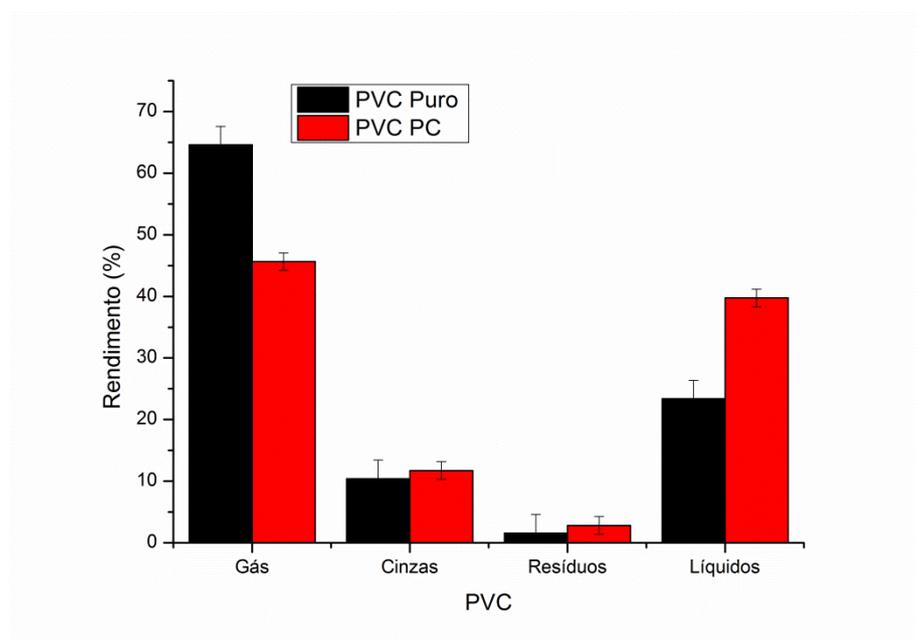


Figura 51. Comparação entre os rendimentos para o PVC puro e pós-consumo.

Em todos os casos, os polímeros pós-consumo renderam maiores frações de líquido e menores quantidades de gases em comparação a seus pares puros. A amostra de polipropileno pós-consumo exibiu um aumento considerável na produção de cinzas, consistente com o resíduo apresentando durante a análise termogravimétrica inicial. O PVC pós-consumo também teve seu teor em cinzas ligeiramente elevado. O aumento na fração líquida obtida em todos os casos é um bom resultado, uma vez que a mistura líquida tem maior valor e é mais fácil de processar e armazenar que os gases gerados no

processo de pirólise. O aumento dos teores de líquido é possivelmente devido à presença dos aditivos e plastificantes de mais baixas massas molares.

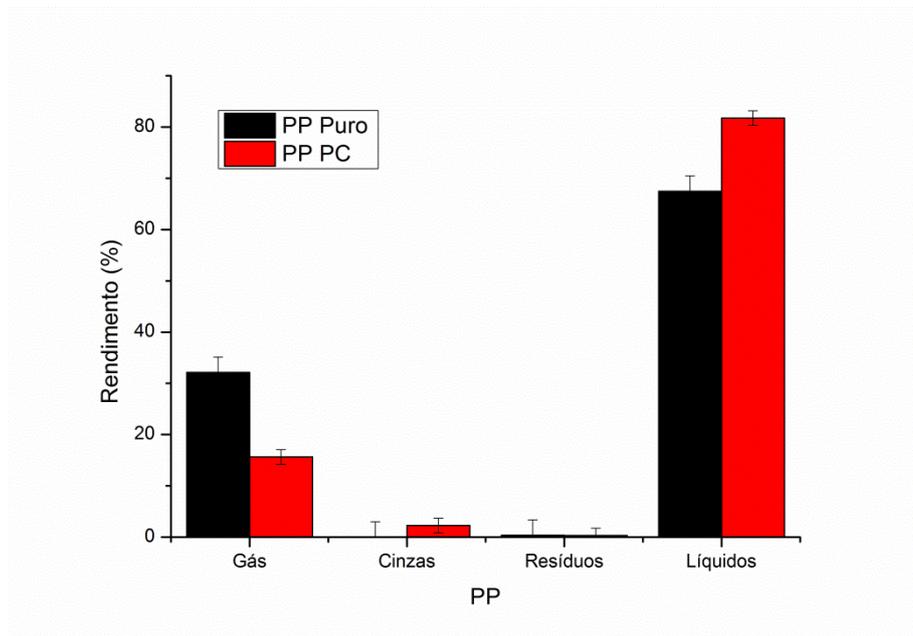


Figura 52. Comparação entre os rendimentos para o PP puro e pós-consumo.

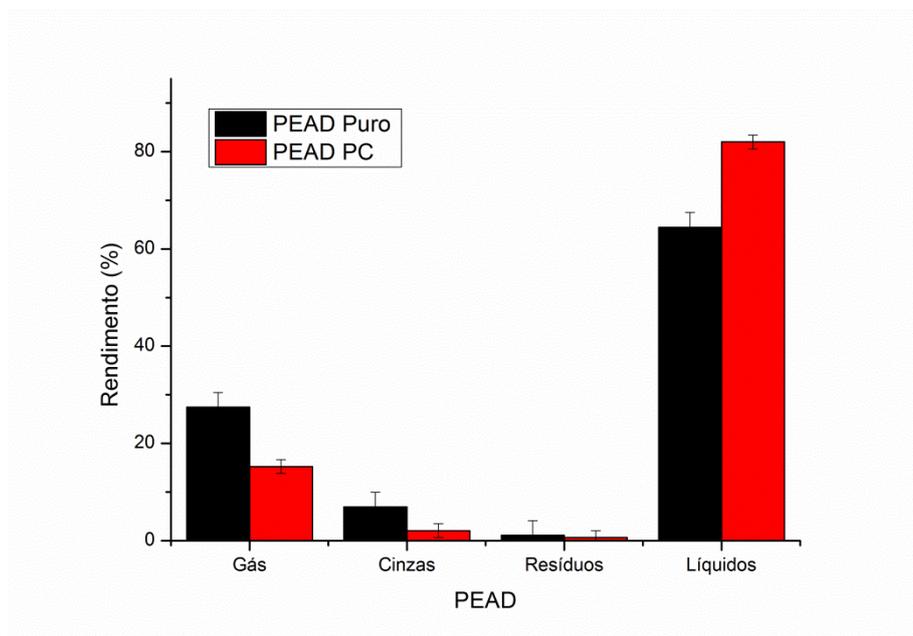


Figura 53. Comparação entre os rendimentos para o PEAD puro e pós-consumo.

Não foi encontrada na literatura comparações em rendimentos para o PVC e o PP. KUMAR e SINGH (2011; 2013), realizaram a pirólise de amostras de PEAD puro e pós consumo nas mesmas condições, porém os resultados fornecidos não aparentar ter nenhuma tendência apreciável.

4.6.2 Análise do Planejamento

Na Tabela 30 estão apresentados os resultados esperados e experimentais de massa de líquido para o sistema PVC-PP-PEAD pós-consumo.

Tabela 30. Rendimentos em líquido obtidos para os ensaios de pirólise de misturas PVC-PP-PEAD pós-consumo.

Polímeros	Massa de Líquido (g)					%L (x100)
	Esperada	Experimental	Δm	Média	Desvpad (g)	
PVC	-	2,390	-	-	-	45,737
PP	-	4,910	-	-	-	81,833
PEAD	-	4,930	-	-	-	82,167
PVC+PP	3,649	3,630	-0,019	-	-	60,500
PVC+PEAD	3,665	3,680	0,015	-	-	61,333
PP+PEAD	4,916	5,050	0,134	-	-	84,167
PVC+PP+PEAD (1)	4,083	4,110	0,028	-	-	68,500
PVC+PP+PEAD (2)	4,081	4,210	0,129	4,200	0,085	70,167
PVC+PP+PEAD (3)	4,079	4,280	0,201	-	-	71,333

A estimação de parâmetros a partir dos rendimentos líquidos observados mostrou que o modelo linear se ajusta quase que perfeitamente aos dados. Esse resultado é corroborado pelos baixos valores de Δm , de ordem dos erros experimentais, reforçando a aditividade dos volumes. Nos experimentos conduzidos com o material pós-consumo, podem ser observados os menores valores de erro dos parâmetros assim como o menor valor de todos para a função objetivo e conseqüentemente para o SQ Residual. A Tabela 31 e a Figura 54 expõem esses resultados.

Tabela 31. Parâmetros significativos estimados para o sistema PVC-PP-PEAD pós-consumo.

Modelo: “%L” = a₁*X1 + a₂*X2+ a₃*X3				
SQ Residual: 0,000218				
R² = 0,9916				
Parâmetro	Estimate	Std. Err.	T(6)	p-value
a ₁	0,400563	0,011853	33,79367	0,000000
a ₂	0,833039	0,011853	70,27963	0,000000
a ₃	0,828333	0,011853	69,88263	0,000000

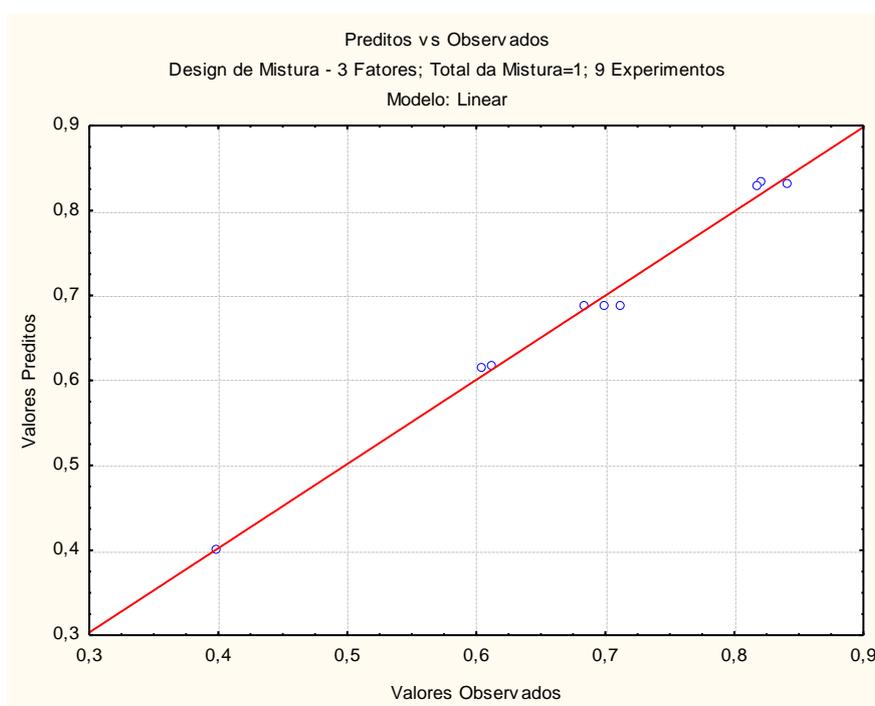


Figura 54. Valores preditos pelo modelo linear observados experimentalmente. Planejamento PVC-PP-PEAD pós-consumo.

Conclui-se que a fração líquida a ser obtida na pirólise de misturas de plásticos pode ser representada como uma simples soma das frações líquidas geradas pelos plásticos da mistura individualmente, não sendo observadas interações significativas capazes de alterar essa expectativa em quaisquer dos planejamentos estudados.

4.7 Caracterização do Óleo de Pirólise

4.7.1 Aspecto Geral

Enquanto o PVC, HIPS e ABS rendem óleos de pirólise negros, com baixa viscosidade e de difícil distinção, como apresentado na Figura 40, o óleo de pirólise proveniente do PS apresenta uma coloração levemente avermelhada. O material líquido obtido dos polímeros puros e pós-consumo de PEAD e PP são de alta viscosidade, apresentando-se como ceras esbranquiçadas à temperatura ambiente. A Figura 55 mostra o aspecto dos materiais coletados.

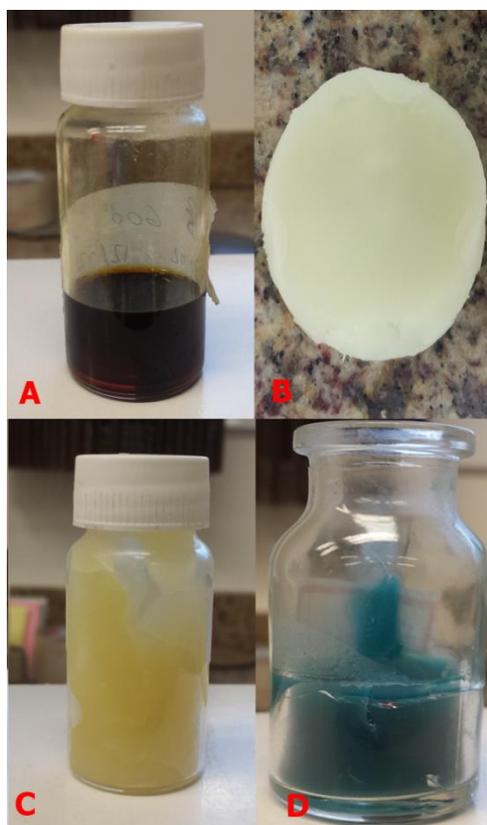


Figura 55. Aspecto dos materiais coletados. A) óleo de PS; B) cera de PEAD-Puro; C) cera de PEAD-PC; D) Cera de PP-PC.

Curiosamente, a temperatura de 600 °C aplicada nos experimentos de mistura foi insuficiente para degradar o corante presente nos copos de polipropileno. Apesar do aspecto sólido, o material obtido da pirólise do polipropileno e do polietileno flui facilmente quando aquecido.

4.7.2 Análises de CG-MS

A análise de CG-MS para o PVC puro identificou 30 compostos, em sua maioria hidrocarbonetos aromáticos em uma faixa de comprimento de cadeia que varia de C7 a C22. Curiosamente, foram observados picos referentes a três espécies de cetonas assim como dois compostos nitrogenados, sendo estes em pequeníssima quantidade. Apenas um composto clorado foi identificado, também em baixa concentração relativa. A Tabela 32 apresenta os hidrocarbonetos identificados em ordem de importância referente à área dos picos, assim como suas fórmulas moleculares.

Tabela 32. Produtos identificados no óleo de pirólise de PVC puro.

Espécie	Fórmula Molecular	% Área
Tolueno	C7H8	17,29
Naftaleno	C10H8	16,35
1-H indeno, 1 etilideno	C11H10	10,37
1-etil-naftaleno	C11H10	8,41
p-Xileno	C8H10	6,90
9-Metilfluoreno	C14H10	5,87
(1-metiletil)benzeno	C9H12	4,91
3-Metil-indeno	C10H10	4,70
(1-propil)benzeno	C9H8	4,37
Etilbenzeno	C8H10	3,26
2-metil-indeno	C10H10	3,25
Fluoreno	C13H10	2,99
Ciclodocosana	C24H48	2,98
(1-hexadecilheptadecil)-benzeno	C39H72	2,93
1-etil-naftaleno	C12H12	2,90
1,1 Dicloropentano	C5H10Cl2	2,52

Tolueno, naftaleno, fluoreno, indeno, dicloropentano e xileno foram todos identificados em experimentos de pirólise realizados por HUGGETT E e LEVIN (1987) e KUSCH (2012). A presença de compostos oxigenados e nitrogenados no óleo de

pirólise de PVC é normalmente relacionada aos aditivos. Considerando o primeiro passo de degradação do PVC, quando ocorre a desidrocloração, trabalhos sugerem que o material seja pré-tratado a 300 °C para eliminação completa do HCl antes do processo de pirólise (KAMO *et al.*, 1995). O alto conteúdo em aromáticos confirma o mecanismo de desidrocloração, seguido da ciclização dos segmentos carbônicos insaturados da cadeia (RODOLFO JR. e MEI, 2007).

O óleo de pirólise proveniente do PVC pós-consumo foi também analisado por CG-MS, sendo observado que nesse caso a presença de compostos contendo cloro em sua composição foi bem mais acentuada, sendo o maior pico identificado referente ao composto 3-cloro-3-metil-heptano. O óleo de PVC pós-consumo apresentou ainda hidrocarbonetos, em sua maioria aromáticos, na faixa de C7-C29. Assim como para o seu par puro, foram identificados compostos nitrogenados e oxigenados em baixas concentrações. Os principais compostos identificados estão contidos na Tabela 33.

Tabela 33. Principais produtos identificados no óleo de pirólise de PVC pós-consumo.

Espécie	Fórmula Molecular	% Área
3-cloro-3-metil-heptano	C ₈ H ₁₇ Cl	7,06
2,3-diaceto-1- miristicina	C ₂₁ H ₃₈ O ₆	6,57
Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	5,44
2-etilhexil ester ácido acético	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	4,58
Nonacosano	C ₂₉ H ₆₀	4,35
Tolueno	C ₇ H ₈	4,29
Cloreto de dodecanoyl	C ₁₂ H ₂₃ ClO	4,22
isooctil ester ácido dodecanóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	3,61
Heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	3,52
Ciclotetracosano	C ₂₄ H ₄₈	3,40

A análise de CG-MS do PEAD puro e pós-consumo revelou uma forte predominância de alcenos. Os produtos de pirólise foram separados por faixas de comprimento de cadeia e estão dispostos na Figura 56. Os alcenos são obtidos pelo mecanismo de radicais livres e terminação por desproporcionamento.

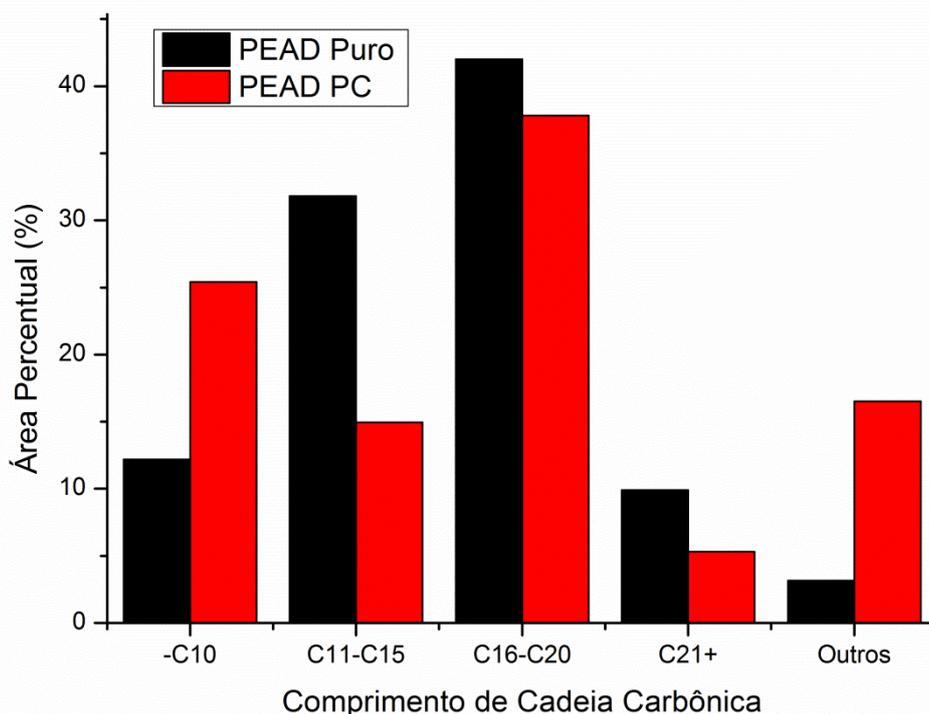


Figura 56. Produtos de pirólise obtidos do PEAD puro e pós-consumo.

É possível observar que para ambos os polímeros a faixa de cadeia carbônica compreendida entre C16 e C20 apresentou maior concentração nas amostras analisadas. A grande maioria dos produtos obtidos são alcanos e alcenos de cadeia alifática, com pequenas concentrações de aromáticos, como estireno e tolueno, sendo identificadas. Os resultados são similares àqueles obtidos por KUMAR e SINGH (2013) e por ABBAS e SHUBAR (2008) para a pirólise de amostras de PEAD virgem. Os compostos condensados como “Outros” são em sua maioria álcoois e silicatos. Os álcoois podem ser decorrentes da presença de umidade nas amostras, enquanto os silicatos se mostraram uma constante na análise de todos os polímeros, com aparecimento sendo atribuído a uma possível degradação da coluna cromatográfica. OLIVEIRA (2016) investigou a pirólise de amostras de PEAD e PP na presença da zeólita ácida HZSM-5, observando notável redução no comprimento de cadeia do material obtido, com as frações C16+ apresentadas sendo quase desprezíveis. ABBAS e SHUBAR (2008) concluem em seus experimentos que tanto a temperatura quanto o tempo da pirólise

afetam a produção de gás, o comprimento das cadeias alifáticas e a formação de aromáticos.

Assim como para o PEAD, os produtos obtidos para o PP puro e pós-consumo foram compilados por faixa de cadeia carbônica e estão dispostos na Figura 57.

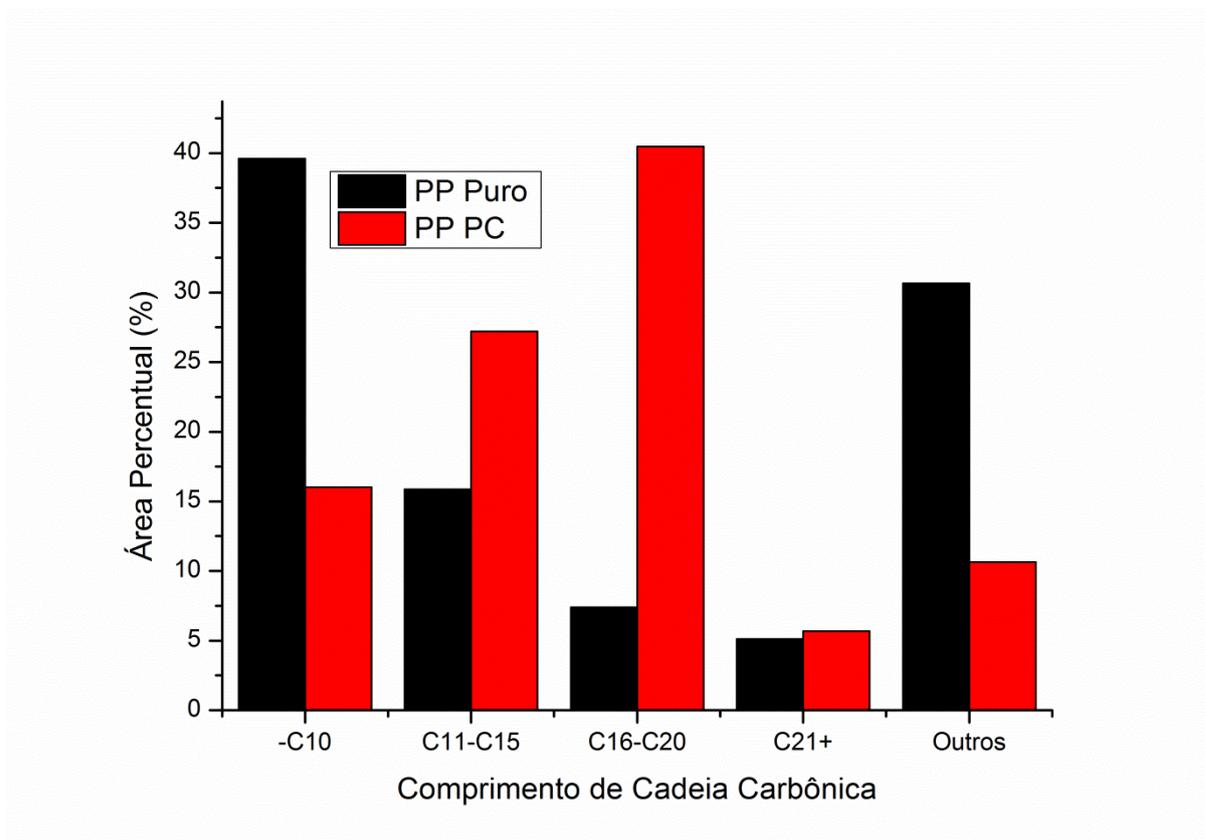


Figura 57. Produtos de Pirólise obtidos do PP puro e pós-consumo.

Os resultados obtidos mostram uma grande diferença nas faixas de cadeia carbônica obtidas, com o PP puro produzindo principalmente compostos de até 10 carbonos enquanto os produtos do PP pós-consumo se concentraram na faixa de C16-C20. Alcanos e alcenos são predominantes, com pequenas quantidades de estireno e tolueno sendo identificadas. Os compostos condensados como “Outros” representam em sua maioria álcoois e ésteres, com um composto halogenado (5-(1-Bromo-1-metil-etil)-2-metil-ciclohexanol) sendo identificado em concentração considerável na amostra de PP pós-consumo. Para a amostra de PP puro, observou-se a predominância de compostos C9, em especial 2,4-Dimetil-1-heptano, espécie também predominante em experimentos realizados por BALLICE e REIMERT (2002) e TAKAHASHI (1974).

Os óleos de pirólise provenientes do poliestireno assim como dos copolímeros HIPS e ABS são majoritariamente compostos por hidrocarbonetos aromáticos, com cada um dos polímeros apresentando cinco compostos cujas concentrações de destacam dos demais. A Tabela 34 apresenta as porcentagens de área calculadas para os principais compostos presentes nos três polímeros.

Tabela 34. Principais compostos identificados nos óleos de pirólise de PS, HIPS e ABS.

Compostos (%)	PS	HIPS	ABS
Estireno	42,142	38,952	26,640
Alfa-metil-estireno	6,530	9,818	6,894
Tolueno	-	5,937	3,992
Etilbenzeno	2,158	6,516	5,110
1,3-difenil-benzeno	-	7,327	5,171
Bibenzil	6,869	2,346	1,784
(E)-Stilbene	2,396	1,998	0,363

Composição similar para os produtos de poliestireno foi obtida por ONWUDILI, INSURA e WILLIAMS (2009). Para o ABS, 27% da área dos picos do cromatograma foi devido a 28 compostos nitrogenados presentes no óleo; no entanto não foi identificada a presença de acrilonitrila, um dos monômeros do material, como reportado na literatura (HUGGETT e LEVIN, 1987) (RUTKOWSKI e LEVIN, 1986). Os produtos identificados no óleo de HIPS estão de acordo com aqueles apresentados por MIRANDA (2016).

As faixas de hidrocarbonetos obtidos para os experimentos de misturas binárias dos planejamentos PVC+PP+PS, PVC+PP+PEAD e PVC+PP+PEAD (PC) estão compilados na Tabela 35.

Tabela 35. Faixa de hidrocarbonetos para misturas binárias de plásticos.

Faixa de Hidrocarbonetos	≤C10	C11-C15	C16-C20	C21+	OUTROS
PVC+PP	37,720	21,881	4,094	3,351	32,954
PVC+PS	71,744	8,056	13,448	1,246	5,506
PP+PS	61,494	13,549	9,622	2,670	12,213
PVC+PEAD	24,277	29,794	31,585	12,143	2,201
PP+PEAD	11,948	17,813	34,311	11,794	24,133
PVC+PP (PC)	35,564	12,258	3,175	6,955	42,048
PVC+PEAD (PC)	18,052	18,571	28,028	17,294	18,055
PP+PEAD (PC)	9,095	20,601	31,092	19,184	20,028

A literatura quanto a efeitos de interações de misturas binárias e ternárias de plásticos nos componentes dos óleos de pirólise resultante é escassa. Os resultados obtidos para as misturas binárias PVC+PEAD e PVC+PEAD (PC), onde se observa uma menor fração C16-C20 em ambos os casos e crescimento das frações de hidrocarbonetos menores que C15 estão de acordo com aqueles obtidos por SAKATA *et al.* (1996), onde experimentos de mistura de PE com PVC acarretaram uma maior quebra das cadeias carbônicas do polietileno, reduzindo a fração de hidrocarbonetos pesados. A redução nas cadeias dos produtos foi atribuída a uma disponibilidade de radicais livres providos pelo PVC. As misturas entre PP e PVC, tanto puros quanto pós-consumo exibiram uma grande formação de ésteres e álcoois, sendo agrupados juntos como “Outros”. Em todas as misturas contendo Poliestireno foi observada uma grande concentração de ciclooctatetraeno.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A degradação térmica por pirólise dos principais plásticos presentes em resíduos sólidos urbanos foi estudada quanto a possíveis interações entre os materiais durante seu processamento, possibilitando a obtenção de produtos líquidos compostos em sua maioria por hidrocarbonetos de alto valor agregado.

O processamento de PET por pirólise mostrou-se desafiador no sentido que os produtos orgânicos obtidos a partir de sua degradação possuem uma alta temperatura de fusão, sublimando rapidamente após sua produção e podendo acarretar dificuldades ao controle do processo. A exclusão do PET dos planejamentos de mistura não diminui a relevância do estudo uma vez que esse polímero já possui fortes cadeias de reciclagem mecânica e química estabelecidas. Considerando os resultados observados, a pirólise de PET não é recomendada para a reciclagem desse material.

Um planejamento fatorial completo para o PVC revelou que o rendimento em óleo de pirólise para este material está relacionado à temperatura e à vazão de gás de arraste, possibilitando assim definir uma condição propícia à realização de ensaios de mistura contendo esse polímero. Considerando a grande proporção de compostos aromáticos e contendo cloro no óleo de pirólise do PVC, possivelmente outras alternativas para o reaproveitamento desse material sejam mais vantajosas.

Análises estatísticas mostram que a composição das misturas não exerce influência no rendimento em óleo, sendo este uma simples combinação dos rendimentos individuais. Foram testadas resinas virgens e plásticos pós-consumo, sendo obtidos modelos com excelente ajuste aos dados e parâmetros com baixos erros. Esses modelos permitem estimar o rendimento em líquidos a ser obtido de misturas ternárias de plásticos, e podem servir de ferramenta para a utilização de plásticos pós-consumo em complemento ou substituição ao petróleo em processos de refino.

A pirólise se mostra como uma opção relativamente simples e vantajosa para combater o desperdício representando pelo simples aterramento de materiais plásticos,

podendo reintegrar esses materiais à cadeia produtiva do petróleo, gerando benefícios ambientais e econômicos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No decorrer deste trabalho infelizmente não houve possibilidade de coletar e analisar os gases produzidos no processo de pirólise. A literatura indica que hidrocarbonetos valiosos assim como gás hidrogênio estão entre os produtos gerados. Esses gases devem ser estudados, o que possibilitaria projetos de integração energética em possíveis unidades de pirólise a gás, aumentando a sustentabilidade do processo. Há ainda a questão de possíveis gases nocivos estarem sendo enviados para a atmosfera sem nenhum controle.

A unidade de pirólise utilizada neste trabalho conta com um precipitador eletrostático que exerce influência considerável na fração líquida obtida a partir da pirólise dos polímeros. Esse efeito ainda não foi caracterizado, podendo ser interessante seu estudo.

Observando a composição dos óleos obtidos a partir da pirólise de poliolefinas, a utilização de catalisadores para influenciar a faixa de comprimentos de cadeia do óleo de pirólise desse material de maneira a aumentar seu valor agregado pode constituir um estudo interessante.

Considerando os dados levantados pelo grupo sobre os polímeros individuais e suas misturas, pode ser interessante o design de uma unidade maior, capaz de tratar misturas mais complexas e próximas ao lixo urbano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A. S.; SHUBAR, S. D. A. “Pyrolysis of High-density Polyethylene for the Production of Fuel-like Liquid Hydrocarbon”. *IJCPE Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, v. 99, n. 231, p. 23–29, 2008.

ABIPET. “Censo da Reciclagem de PET no Brasil - 10^a Edição”. 2016. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3o_Brasil.pdf>.

ABIPLAST. “PERFIL 2011”. p. 20, 2011. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011.pdf>.

ABIPLAST. “PERFIL 2014”. p. 37, 2014. Disponível em: <I>.

ABIPLAST. “PERFIL 2015”. p. 40, 2015. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes/perfil-2015>>.

ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A. “A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil”. *Energy Conversion and Management*, v. 87, p. 71–85, 2014.

ABOULKAS, A. *et al.* “Co-pyrolysis of oil shale and plastics: Influence of pyrolysis parameters on the product yields”. *Fuel Processing Technology*, v. 96, p. 209–213, abr. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382011004127>>.

ABRELPE. “Panorama Dos Resíduos Sólidos no Brasil”. p. 92, 2015.

ABRELPE. “Panorama Dos Resíduos Sólidos No Brasil”. p. 120, 2014.

ACHILIAS, D. S. *et al.* “Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer”. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 292, n. 8, p. 923–934, 9 ago. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mame.200700058>>. Acesso em: 21 out. 2016.

ACHILIAS, D. S.; ANTONAKOU, E. V. Chemical and Thermochemical

Recycling of Polymers from Waste Electrical and Electronic Equipment. Rijeka: InTech, 2015. p. Ch. 0. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/59960>>.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review”. *Waste Management*, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. “The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals”. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 1, p. 103–129, 2010.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. *The Basics: Polymer Definition and Properties*. Disponível em: <<https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/>>. Acesso em: 4 out. 2016.

ASTM INTERNATIONAL. “Standard Practice for Coding Plastic Manufactured Articles for Resin Identification”. *Current*, v. 4, n. Reapproved, p. 1–4, 2013.

BALLICE, L.; REIMERT, R. “Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis”. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 41, n. 4, p. 289–296, abr. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270101001441>>.

BANNACH, G. *et al.* “Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: Um experimento para ensino de análise térmica”. *Química Nova*, v. 34, n. 10, p. 1825–1829, 2011.

BARCELLOS, F. *Mercado brasileiro de poliestireno com ênfase no setor de eletrodomésticos*. 2010. UFRGS, 2010.

BEVIS, M. “Secondary recycling of plastics”. *Materials & Design*, v. 3, n. 1, p. 344–349, 1982.

BEYLER, C. L.; HIRSCHLER, M. M. “Thermal Decomposition of Polymers”. *SPE Handbook of Fire Protection Engineering*, p. 110–131, 2001.

BOCKHORN, H. *et al.* “Kinetic study on the thermal degradation of

polypropylene and polyethylene”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 48, n. 2, p. 93–109, 1999.

BREBBIA, C. A.; ITOH, H.; PASSERINI, G. *Waste Management and the Environment VII*. 1. ed. [S.l.]: WITPress, 2014. Disponível em: <<http://www.witpress.com/books/978-1-84564-760-5>>.

BREMS, A. *et al.* “Polymeric Cracking of Waste Polyethylene Terephthalate to Chemicals and Energy”. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 61, n. 7, p. 721–731, jul. 2011. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3155/1047-3289.61.7.721>>.

BREMS, A.; BAEYENS, J.; DEWIL, R. “Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context”. *Thermal Science*, v. 16, n. 3, p. 669–685, 2012.

BRIDGWATER, A. V. “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68–94, 2012.

BRITISH PLASTICS FEDERATION. *Polyethylene (High Density) HDPE*. Disponível em: <<http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/HDPE.aspx>>. Acesso em: 20 nov. 2016.

CARNITI, P. *et al.* “Polystyrene thermodegradation. 2. Kinetics of formation of volatile products”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 7, p. 1624–1629, jul. 1991. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00055a032>>.

CARPIO, D. C. F. DEL. *DEGRADAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PVC CAUSADA POR DERIVADOS DE PETRÓLEO*. 2009. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO - PUC-RIO, 2009.

CHAGAS, H. P.; NETO, J. A. *Brazilian scenario for the recycling industry*. . Chicago, Illinois, U.S.A.: POMS 23rd Annual Conference. , 2011

CHAO-HSIUNG WU *et al.* “On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis kinetics”. *Waste Management*, v. 13, n. 3, p. 221–235, 1993.

CILIZ, N. K.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. “Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene”. *Waste*

Management, v. 24, n. 2, p. 173–181, 2004.

CIT, I. *et al.* “Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET”. *Polymer Bulletin*, v. 64, n. 8, p. 817–834, 2010.

CONTAT-RODRIGO, L.; RIBES-GREUS, A.; IMRIE, C. T. “Thermal analysis of high-density polyethylene and low-density polyethylene with enhanced biodegradability”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 3, p. 764–772, 2002.

CORSTEN, M. A. M.; WORRELL, E.; DAEL, J. C. M. VAN. “The potential for Waste Management in Brazil to Minimize GHG emissions and Maximize Re-use of Materials”. p. 46, 2012. Disponível em: <[http://www.abrelpe.org.br/arqfont/The potential for Waste Management in Brazil to Minimize GHG emissions and Maximize Re-use of Materials.pdf](http://www.abrelpe.org.br/arqfont/The%20potential%20for%20Waste%20Management%20in%20Brazil%20to%20Minimize%20GHG%20emissions%20and%20Maximize%20Re-use%20of%20Materials.pdf)>.

COSTA, A. *et al.* “Aplicação da Cromatografia de Permeação em Gel na Avaliação da Interação entre Metais Pesados e a Matéria Orgânica”. *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry*, 2013. Disponível em: <<http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/499>>.

DI SOUZA, L.; TORRES, M. C. M.; RUVOLLO FILHO, A. C. “Despolimerização do poli (tereftalato de etileno) - PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina”. *Polímeros*, v. 18, n. 4, p. 334–341, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000400013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

DIMITROV, N. *et al.* “Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 5, p. 972–979, 2013.

EUROPEAN COMMISSION. “Plastics Recycling: overcoming barriers and creating new opportunities.” *Science for Environment Policy - DG Environment News Alert Service*, p. 1, 2009. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/163na4_en.pdf>.

FAES, E. *First estimates suggest around 4% increase in plastics global production from 2010*. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/information-centre/press-releases/press-releases-2012/first-estimates-suggest-around-4-increase-in-plastics-global-production-from-2010.aspx>>. Acesso em: 4 out. 2016.

FAES, E. *Types of Plastic: Polystyrene*. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polystyrene.aspx>>. Acesso em: 4 out. 2016.

FAKHRHOSEINI, S. M.; DASTANIAN, M. “Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model”. *Journal of Chemistry*, v. 2013, p. 1–5, 2013. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/487676/>>.

FARAVELLI, T. *et al.* “Thermal degradation of polystyrene”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 60, n. 1, p. 103–121, 2001.

FEI, P. *et al.* “Thermal properties and crystallization behavior of bamboo fiber/high-density polyethylene composites: Nano-TiO₂ effects”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 3, p. n/a-n/a, 5 fev. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.39846>>.

FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B. DE; VINHAS, G. M. “Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura”. *Polímeros*, v. 24, n. 5, p. 567–571, out. 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000500008&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. “A Importância das Propriedades Físicas dos Polímeros na Reciclagem”. *Química Nova na Escola*, 2003. Disponível em: <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc18/>>.

FROELICH, D. *et al.* “State of the art of plastic sorting and recycling: Feedback to vehicle design”. *Minerals Engineering*, v. 20, n. 9, p. 902–912, ago. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687507001392>>.

GALLAGHER, D. A.; GROUP, C.; AMERICA, F. “Thermal Degradation of Polymers”. *Fujitsu*, p. 1–5, 2002.

GALLI, P.; HAYLOCK, J. C. “Advances in Ziegler-Natta polymerization - unique polyolefin copolymers, alloys and blends made directly in the reactor”. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, v. 63, n. 1, p. 19–54, out. 1992. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.19920630106>>.

GONG, F. *et al.* “Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, n. 2, p. 289–294, 2004.

GOURMELON, G. *et al.* “Global Plastic Production Rises, Recycling Lags”. *Revista Tcnocientifica URU*, n. April 2016, p. 1–7, 2015.

GRASSIE, N.; MELVILLE, H. W. “C.—Degradation. The mechanism of the thermal degradation of polymethyl methacrylate”. *Discuss. Faraday Soc.*, v. 2, p. 378–383, 1947. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=DF9470200378>>.

GRAUSE, G. *et al.* “Effect of heating rate on the pyrolysis of high-impact polystyrene containing brominated flame retardants: fate of brominated flame retardants”. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 14, n. 3, p. 259–265, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10163-012-0067-8>>.

GRISA, A. M. C. .; KAULING, A. P. .; ZENI, M. “Avaliação da degradação do Poli (cloreto de vinila) (PVC) no meio ambiente”. *Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 1–8, 2007.

GROVES, I.; LEVER, T.; HAWKINS, N. *Thermal Analysis Application Brief - Differentiation Between Grades of ABS by Hi-ResTM TGA**. *Thermal Analysis & Reology*. UK: [s.n.], 2000.

GUICHON VALVES. “Polypropylene - Manufacturing process of Polypropylene (PP)”. Disponível em: <<http://guichon-valves.com/faqs/pp-polypropylene-manufacturing-process-of-pp-polypropylene/>>. Acesso em: 9 dez. 2016a.

GUICHON VALVES. “Polyvinyl chloride – Manufacturing process of Polyvinyl chloride (PVC)”. Disponível em: <<http://guichon-valves.com/faqs/pvc-polyvinyl-chloride-manufacturing-process-of-polyvinyl-chloride-pvc/>>. Acesso em: 14 out. 2016b.

HADI, A. E. *et al.* “Physical properties of abaca (*Musa textilis* nee) fibre reinforced high impact polystyrene (HIPS) composites”. *Pertanika Journal of Science and Technology*, v. 19, n. 2, p. 349–363, jul. 2011.

HALL, W. J. *et al.* “PYROLYSIS OF WASTE ELECTRICAL AND

ELECTRONIC EQUIPMENT: EFFECT OF ANTIMONY TRIOXIDE ON THE PYROLYSIS OF STYRENIC POLYMERS”. *Environmental Technology*, v. 28, n. 9, p. 1045–1054, set. 2007. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332808618865>>.

HAMID, S. H. “*Handbook of Polymer Degradation, Second Edition*”. [S.l.]: Taylor & Francis, 2000. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=khIL2x6uKaMC>>. (Environmental Science & Pollution).

HITA, I. *et al.* “Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 56, n. April, p. 745–759, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>>.

HOFF, A. *et al.* “Degradation products of plastics. Polyethylene and styrene-containing thermoplastics--analytical, occupational and toxicologic aspects.” *Scandinavian journal of work, environment & health*, v. 8 Suppl 2, p. 1–60, 1982. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7134933>>.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. “Plastics recycling: challenges and opportunities”. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 364, n. 1526, p. 2115–2126, 27 jul. 2009. Disponível em: <<http://rstb.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstb.2008.0311>>.

HUGGETT, C.; LEVIN, B. “Toxicity of the pyrolysis and combustion products of poly (vinyl chlorides): a literature assessment”. *Fire and materials*, v. II, n. January, p. 131–142, 1987. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fam.810110303/abstract>>.

ICIS. *Polyethylene Terephthalate (PET) Production and Manufacturing Process*. Disponível em: <<http://www.icis.com/resources/news/2007/11/06/9076427/polyethylene-terephthalate-pet-production-and-manufacturing-process/>>. Acesso em: 11 dez. 2016.

IKADA, Y. “Surface modification of polymers for medical applications”. *Biomaterials*, v. 15, n. 10, p. 725–736, 1994.

IPEA. “Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos”. *Relatório Técnico*, 2012.

ISRAELI, Y. *et al.* “Photo- and thermoinitiated oxidation of high-impact polystyrene. I. Characterization by FT-IR spectroscopy”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 32, n. 3, p. 485–493, fev. 1994. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1994.080320310>>. Acesso em: 19 out. 2016.

KAMINSKY, W.; PREDEL, M.; SADIKI, A. “Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, n. 3, p. 1045–1050, 2004.

KAMINSKY, W.; SCHLESSELMANN, B.; SIMON, C. M. “Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, n. 2, p. 189–197, ago. 1996. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391096000870>>. Acesso em: 25 fev. 2017.

KAMO, T. *et al.* “Conversion of waste polyvinyl chloride (PVC) to useful chemicals”. *National Institute for Resources and Environment*, v. 16, n. 3, 1995.

KARADUMAN, A. “Pyrolysis of Polystyrene Plastic Wastes with Some Organic Compounds for Enhancing Styrene Yield”. *Energy Sources*, v. 24, n. 7, p. 667–674, jul. 2002. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00908310290086590>>.

KATANCI, Z. *et al.* “Thermal decomposition of fire-retarded high-impact polystyrene and high-impact polystyrene/ethylene-vinyl acetate blend nanocomposites followed by thermal analysis”. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 46, n. 3, p. 233–252, 2012. Disponível em: <<http://jep.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0095244312465301>>.

KIANG, J. K. Y.; UDEN, P. C.; CHIEN, J. C. W. “Polymer reactions-Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 2, n. 2, p. 113–127, 1980.

KRIMM, S. *et al.* “Infrared spectra and assignments for polyvinyl chloride and deuterated analogs”. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, v. 1, n. 8, p. 2621–2650, ago. 1963. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1963.100010809>>.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. “Recovery of Hydrocarbon Liquid From Waste High Density Polyethylene By thermal pyrolysis”. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 4, p. 659–667, 2011.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. “Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products”. *Journal of Petroleum Engineering*, v. 2013, p. 1–7, 2013. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jpe/2013/987568/>>.

KUNWAR, B. *et al.* “Plastics to fuel: a review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, p. 421–428, 2016.

KUSCH, P. “Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Polymeric Materials”. *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, p. 470, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/advanced-gas-chromatography-progress-in-agricultural-biomedical-and-industrial-applications>>.

LEÓN-BERMÚDEZ, A. Y.; SALAZAR, R. “Synthesis and characterization of the polystyrene - Asphaltene graft copolymer by FT-IR spectroscopy”. *CTyF - Ciencia, Tecnología y Futuro*, v. 3, n. 4, p. 157–167, 2008.

LEPOUTRE, P. “The Manufacture of Polyethylene”. *Chemical Processes in New Zealand*, v. 1, 1998.

LIMA, C. *Polímeros e Materiais Poliméricos - Manual do Professor*. . Porto/Portugal: Universidade do Porto. Disponível em: <[http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual Pol% A1meros e Materiais polimericos NV.pdf](http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf)>. , 1999

LOPES, W. A.; FASCIO, M. *Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho*. 2004. 670-673 f. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000400025&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

LÓPEZ, A. *et al.* “Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor”. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, n. 1, p. 62–71,

set. 2011. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711008643>>.

LÓPEZ, A. *et al.* “Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition”. *Waste Management*, v. 30, n. 4, p. 620–627, 2010.

LUCAS, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. 1º Edição ed. [S.l.]: e-papers, 2001.

LUNDQUIST, L. *et al.* 3 – Plastics Recovery and Recycling. *Life Cycle Engineering of Plastics*. [S.l: s.n.], 2000. p. 39–75.

LUO, S. *et al.* “Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor”. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 1, p. 93–97, jan. 2010. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909016462>>.

MACHADO, M. A. *Produção e Tratamento Catalítico de Bio-Óleo produzido a partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar*. 2013. 142 f. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE/UFRJ), 2013.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. “Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo”. *Polímeros*, v. 12, n. 1, 2002. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282002000100010&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

MANDAL, B. M. *Fundamentals of Polymerization*. [S.l.]: World Scientific, 2013. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=t7CS4kFRpuwC>>.

MANO, E. B.; MENDES, L. *Introducao a polimeros*. 2. ed. Rio de Janeiro/Brasil: Edgard Blucher, 1999. Disponível em:
<<https://books.google.com.br/books?id=AeO9AAAACAAJ>>.

MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. [S.l.]: Wiley, 1989. Disponível em:
<<https://books.google.com.br/books?id=LLpFAAAAYAAJ>>. (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering).

MASTELLONE, M. L. *Thermal treatments of plastic wastes by means of*

fluidized bed reactors. 1999. Second University of Naples: Italy, 1999.

MCNEILL, I. C.; MEMETEA, L. “Pyrolysis products of poly(vinyl chloride), dioctyl phthalate and their mixture”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 43, n. 1, p. 9–25, 1994.

MELO, C. K. *et al.* “In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations”. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, n. 1, p. 46–60, jan. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mren.201300144>>.

MIRANDA, D. M. V. DE. *DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DOS POLÍMEROS POLI(ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO-CO-ESTIRENO) (ABS) E POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) ORIUNDOS DE RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS*. 2016. 212 f. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE/UFRJ), 2016.

MORENT, R. *et al.* “Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces”. *Surface and Interface Analysis*, v. 40, n. 3–4, p. 597–600, mar. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/sia.2619>>.

MULLER, H. *Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. Munich New York New York: Hanser Distributed in the United States of America by Oxford University Press, 1990.

NAJJAR, A. M. K. *et al.* “Systematic Study to Convert Polyvinyl Chloride Waste into Commercial Chemicals”. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 5, n. 6, p. 557–560, 2014. Disponível em: <<http://www.ijesd.org/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=54&id=883>>.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). *NIST Livro de Química na Web*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 27 dez. 2016.

NEOGROUP. *PET Production*. Disponível em: <<http://neogroup.eu/about-pet/how-is-it-made/>>. Acesso em: 11 dez. 2016.

NETO, B. DE B. *Como fazer experimentos*. 3. ed. Campinas, SP: Ed. Unicamp,

2007.

NISHIZAKI, H.; YOSHIDA, K.; WANG, J. H. “Comparative study of various methods for thermogravimetric analysis of polystyrene degradation”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 25, n. 12, p. 2869–2877, dez. 1980. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1980.070251218>>. Acesso em: 6 out. 2016.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2004. Disponível em: <<http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471274003.html>>.

OJHA, D. K.; VINU, R. “Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, p. 349–359, maio 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237015000674>>.

OLIVEIRA, R. T. DE. “DEGRADAÇÃO TERMOCATALÍTICA DE MISTURAS DE POLIOLEFINAS E BIOMASSA”. 2016. 205 f. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE/UFRJ), 2016.

ONWUDILI, J. A.; INSURA, N.; WILLIAMS, P. T. “Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 2, p. 293–303, 2009.

PACI, M.; LA MANTIA, F. . “Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, n. 1, p. 11–14, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391098000536>>.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. “Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 233–248, 2010.

PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. “Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene)”. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, n. 6, p. 775–784, 2001.

PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. [S.l: s.n.], 1994. v. 1.

PINTO, J. C.; SCHWAAB, M. *Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1ª Edição ed. [S.l.]: e-papers, 2007.

PINTO, J. C.; SCHWAAB, M. *Análise de Dados Experimentais II: Planejamento de Experimentos*. 1ª Edição ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2011.

PLANET AID. *Recycling Rates Around the World*. Disponível em: <<http://www.planetaid.org/blog/recycling-rates-around-the-world>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

PLASTICS INTERNATIONAL. “ABS (Tecaran®)”. Disponível em: <<http://www.plasticsintl.com/abs.htm>>. Acesso em: 25 fev. 2017.

PLASTICSEUROPE. “Plastics the Facts 2015 - An analysis of European Plastics production, demand and waste data”. p. 30, 2015. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx>>.

PLASTICSEUROPE. “Plastics the Facts 2016 - An analysis of European Plastics production, demand and Waste data”. p. 38, 2016. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf>.

POSPÍŠIL, J. *et al.* “Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 65, n. 3, p. 405–414, 1999.

RASBAND, W. *ImageJ*. [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>. , 1997

REENA, G.; SANGITA; VERINDER, K. “Ft-ir studies of e-plastic obtained from obsolete computers”. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 3, n. 5, p. 660–667, 2011.

RIBEIRO, S. G. WASTE MANAGEMENT IN BRAZIL. 2012, New York - USA: [s.n.], 2012. p. 21.

RODA, D. T. *Polipropileno (PP)*. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polipropileno.asp>>. Acesso em: 9 dez. 2016.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. “Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review”. *Polímeros*, v. 17, p. 263–275, 2007.

RODRIGUES, V. C. *et al.* “Separação e identificação de aditivos em tinta por TLC-IR/ UATR e extração seletiva”. *Polímeros*, v. 26, n. spe, p. 68–74, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000700011&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>.

RUTKOWSKI, J. V.; LEVIN, B. C. “Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS): Pyrolysis and combustion products and their toxicity? a review of the literature”. *Fire and Materials*, v. 10, n. 3–4, p. 93–105, set. 1986. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/fam.810100303>>. Acesso em: 19 out. 2016.

SAEED, L. *et al.* “Slow pyrolysis of different PVC types in a bubbling fluidized bed: stabilizer effects”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72, n. 1, p. 63–74, 2004.

SAKATA, Y. *et al.* “Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate)”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, n. 1, p. 111–117, 1996.

SANTOS, A. C. DOS. *ESTUDO DA RECICLAGEM DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET PÓS-CONSUMO E DE SUAS PROPRIEDADES, QUANDO SUBMETIDO À RADIAÇÃO IONIZANTE*. 2008. 61 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, 2008.

SCHEIRS, J. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*. [S.l.]: Wiley, 2006. v. 10. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1351418006718530>>.

SEVENSTER, A. *Plasticizers*. Disponível em: <<http://www.pvc.org/en/p/plasticisers>>. Acesso em: 27 jan. 2017.

SEZGI, N. A. *et al.* “Polyethylene Pyrolysis: Theory and Experiments for

Molecular-Weight-Distribution Kinetics”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 7, p. 2582–2591, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie980106r>>.

SHALABY, S. W.; BAIR, H. E. CHAPTER 4 – Block Copolymers and Polyblends. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. [S.l: s.n.], 1981. p. 365–433.

SHAROBEM, T. T. *Tertiary Recycling of Waste Plastics: An Assessment of Pyrolysis by Microwave Radiation*. 2010. 51 f. Columbia University, 2010. Disponível em: <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Sharobem_thesis.pdf>.

SILVERSTEIN, F.; WEBSTER, R.; KIEMLE, D. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7 ed ed. New York - USA: LTC, 2006.

SNIS. “Diagnóstico do manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - 2014”. 2016.

SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition*. Chichester, UK: John Wiley and Sons, Ltd, 2004.

SODRÉ, U. “Modelos Matemáticos”. *Universidade Estadual de Londrina*, p. 1–27, 2007. Disponível em: <http://matema.ujaen.es/jnavas/web_modelos/pdf_mmb08_09/introduccion.pdf>.

SPINACE, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. “A tecnologia da reciclagem de polímeros”. *Química Nova*, v. 28, p. 65–72, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100014&nrm=iso>.

STATSOFT. *Statistica 7.0*. . Tulsa, Oklahoma, EUA: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.statsoft.com.br/>>. , 2004

SUZUKI, M.; WILKIE, C. A. “The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 47, n. 2, p. 217–221, 1995.

SYAMSIRO, M. *et al.* “Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors”. *Energy Procedia*, v. 47, p. 180–188, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.212>>.

TAKAHASHI, T. “Thermal Decomposition Products of Polymers”. *Sen'i Gakkaishi*, v. 30, n. 1, p. P11–P17, 1974.

TAO, P. *et al.* “Pyrolysis of Waste Plastics: Effect of Heating Rate on Product Yields and Oil Properties”. *Advanced Materials Research*, v. 666, p. 1–10, fev. 2013. Disponível em: <<http://www.scientific.net/AMR.666.1>>.

TITOW, W. V. *PVC plastics: properties, processing, and applications*. [S.l.]: Elsevier Applied Science, 1990. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=k9FTAAAAMAAJ>>.

TRIPATHI, D. “*Practical guide to Polypropilene*”. [S.l.]: Smithers Rapra Press, 2002.

TROMBETTA, E.; FLORES-SAHAGUN, T.; SATYANARAYANA, K. G. “Evaluation of polypropylene/saw dust composites prepared with maleated polypropylene (mapp) produced by reactive extrusion”. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 15, n. 2, p. 309–318, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762010000200032&lng=en&nrm=iso&tlng=en>.

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. *Dissemination of IT for the Promotion of Material Science (DoITPoMS)*. Disponível em: <<https://www.doitpoms.ac.uk/>>. Acesso em: 27 dez. 2016.

VARMA, A. .; DESHPANDE, S. .; KONDAPALLI, P. “A comparative study of the thermal behavior of PVC, a series of synthesized chlorinated polyethylenes and HDPE”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, n. 1, p. 1–3, 1999.

VENKATACHALAM, S. *et al.* Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). *Polyester*. [S.l.]: InTech, 2012. . Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/polyester/degradation-and-recyclability-of-polyethylene-terephthalate->>>.

VERONELLI, M.; MAURO, M.; BRESADOLA, S. “Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples”. *Polymer Degradation and Stability*, v. 66, n. 3, p. 349–357, 1999.

VILAPLANA, F. *Modelling the degradation processes in high-impact polystyrene during the first use and subsequent recycling*. Stockholm: KTH, 2007. Disponível em: <<http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:12173/FULLTEXT01.pdf>>.

WILLIAMS, E. A.; WILLIAMS, P. T. “The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor”. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 70, n. 1, p. 9–20, 1 set. 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199709\)70:1%3C9::AID-JCTB700%3E3.0.CO](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1%3C9::AID-JCTB700%3E3.0.CO)>.

WILLIAMS, P. T.; AHMAD, N. “Influence of process conditions on the pyrolysis of Pakistani oil shales”. *Fuel*, v. 78, n. 6, p. 653–662, maio 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236198001902>>.

WILLIAMS, P.; WILLIAMS, E. “Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis”. *Energy & Fuels*, v. 13, n. 12, p. 188–196, 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef980163x>>.

WONG, H.-W. *et al.* “TERTIARY RESOURCE RECOVERY FROM WASTE POLYMERS VIA PYROLYSIS: POLYPROPYLENE”. *PREPRINTS OF SYMPOSIUM DIVISION OF FUEL CHEMISTRY AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 45, n. 3, p. 480–484, 2000. Disponível em: <https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint/archive/Files/45_3_WASHINGTON_DC_08-00_0480.pdf>.

WONG, S. L. *et al.* “Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 1167–1180, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>>.