



DEGRADAÇÃO TERMOCATALÍTICA DE MISTURAS DE POLIOLEFINAS E BIOMASSA

Raiana Tomazini de Oliveira

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

Junho de 2016

DEGRADAÇÃO TERMOCATALÍTICA DE MISTURAS DE POLIOLEFINAS E
BIOMASSA

Raiana Tomazini de Oliveira

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.

Dr. Jorge Juan Soto Delgado, D.Sc.

Prof. Ricardo Cunha Michel, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2016

Oliveira, Raiana Tomazini de

Degradação termocatalítica de misturas de poliolefinas e biomassa/ Raiana Tomazini de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXI, 184 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, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 158 – 181.

1. Pirólise. 2. Co-pirólise. 3. Polipropileno. 4. Polietileno de alta densidade. 5. Biomassa. 6. Zeólita. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Uma longa caminhada começa com o primeiro passo.”

(Lao-Tsé)

“... todas as coisas concorrem para o bem daqueles que amam a Deus...”

Romanos 8:28

Agradecimentos

A Deus por uma conquista na minha vida. Obrigada Senhor, por estar sempre ao meu lado, estendendo as mãos nos momentos de dificuldade, dando-me força e coragem para seguir em frente. Tudo posso naquele que me fortalece!

A minha família, que é a alegria do meu viver, a minha base para todos os momentos. Obrigada pela confiança depositada em mim e por ser meu amparo, ajudando-me a seguir por caminhos mais longos. Pai, eu te agradeço porque eu não estaria aqui se não fosse pelo seu esforço e dedicação, não deixando que nada faltasse em casa. Mãe, minha melhor amiga e paixão da minha vida, obrigada pela preocupação, pelos ensinamentos, por seu amor e por todas as orações intencionadas a mim. Te agradeço por ter me conduzido ao melhor caminho, o de Deus. Agradeço também a meu irmão, Rérisson, pelo exemplo de dedicação, e a minha sobrinha, Ana Clara, pelo carinho que mesmo a distância sempre demonstra por mim. Amo muito vocês!

Ao Glaubos, pelos conselhos, companheirismo, amizade e principalmente pela paciência. Que Deus o abençoe muito!!!

A meus orientadores, Zé Carlos e Victor, pelos conhecimentos transmitidos que me ajudaram no desenvolvimento desse trabalho. Obrigada por terem aceitado me orientar, e pela paciência e compreensão.

A Macarrão, Dora e Antônio (Bebezão), por sempre me ajudarem na resolução dos meus problemas, sendo exemplos de profissionais para mim. À equipe do I-2000 e do Engepol, que me deram suporte na caracterização dos meus produtos.

A meus amigos do NUCAT, Albert, Leandro, Jhon Jhon, Gabriel e Carlos, pelas risadas, brincadeiras, conselhos e ensinamentos. Obrigada pela amizade de vocês!

A meus colegas do PEQ pelos momentos de estudos e de descontração. Em especial agradeço a Letícia Miranda, por ter me ajudado em momentos muito difíceis, dando confiança e esperança para seguir em frente.

Ao Eduardo Miguez Bastos (IMA) pelas análises de RMN e ao pessoal do COPPEComb pelas análises de Karl-Fisher.

Ao professor Luiz Fernando Pelegrini e à Monique, pelas análises de GC-MS.

A todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

E à CAPES pelo auxílio financeiro.

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

DEGRADAÇÃO TERMOCATALÍTICA DE MISTURAS DE POLIOLEFINAS E BIOMASSA

Raiana Tomazini de Oliveira

Junho/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

A pirólise de plásticos pós-consumo, em especial poliolefinas, desperta grande interesse para a valorização destes resíduos, pois permite elevada produção de combustíveis e matérias-primas para indústria petroquímica. A pirólise de polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) pós-consumo foi conduzida em um reator de leito fixo de modo a avaliar a influência da temperatura de pirólise (450 e 500 °C) e da vazão de gás de arraste (N_2) (50, 80 e 100 mL min^{-1}) sobre os rendimentos em produto coletado, resíduo e gás. O maior rendimento em produto coletado foi obtido na temperatura de 450 °C e 50 mL min^{-1} de N_2 para PP e 500 °C e 80 mL min^{-1} de N_2 para PEAD. Nestas condições, foram realizados os experimentos de pirólise térmica das misturas de poliolefinas com folhas secas de *Terminalia catappa* nas proporções de 2/1, 1/1 e 1/2, sendo o produto coletado obtido em maior quantidade na proporção de 2/1. Os principais grupos formados foram ácidos, furanos e aminas. A pirólise das poliolefinas empregando os catalisadores, SO_4/SnO_2_{3x} e H-ZSM-5, nas proporções de 3/1, 2/1 e 1/1, avaliou os efeitos de cada catalisador nos rendimentos obtidos. O SO_4/SnO_2_{3x} gerou maior rendimento em produto coletado, enquanto a zeólita produziu mais gás. O uso da zeólita na pirólise das misturas de poliolefinas e biomassa, nas proporções de 3/1, 2/1 e 1/1 de mistura/catalisador, aumentou a formação de aromáticos e diminuiu o teor de parafinas, promovendo também uma eficiente remoção de oxigênio.

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

THERMAL AND CATALYTIC DEGRADATION OF MIXTURES OF
POLYOLEFINS AND BIOMASS

Raiana Tomazini de Oliveira

June/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

The pyrolysis of waste plastics, particularly polyolefins, arouses great interest for the valorization of these waste, as it allows high yields of fuels and raw materials to be obtained for the benefit of the petrochemical industry. Pyrolysis of waste polypropylene (PP) and waste high density polyethylene (HDPE) were carried out in a fixed bed reactor in order to evaluate the influence of pyrolysis temperature (450 to 500 °C) and flow of sweeping gas (N₂) (50, 80 and 100 mL min⁻¹) on the yields of collected product, residue and gas. The highest yield in collected product was obtained at temperature of 450 °C and 50 mL min⁻¹ for PP and 500 °C and 80 mL min⁻¹ for HDPE. At this condition, thermal cracking experiments were carried out with polyolefins and dried leaves of *Terminalia catappa* mixtures in 2/1, 1/1 and 1/2 ratios, being that the highest yield of collected product was obtained at the 2/1 ratio. The main chemical groups formed were acid, furan and amine groups. The pyrolysis of polyolefins carried out with the catalysts SO₄/SnO₂_3x and H-ZSM-5 at 3/1, 2/1 and 1/1 ratios, evaluated the effects of each catalyst on the collected products yields. The SO₄/SnO₂_3x catalyst generated high liquid products yields, while the zeolite produced high gas yield. The use of zeolite for pyrolysis of polyolefins and biomass mixtures at 3/1, 2/1 and 1/1 ratios of mixture/catalyst increased the formation of aromatics and decreased the final paraffin content of products, also promoting efficient removal of oxygen.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIACÕES	xx
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONTEXTO	1
1.2. MOTIVAÇÃO	3
1.3. OBJETIVOS	7
1.4. ESTRUTURA	8
CAPÍTULO 2	9
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. POLÍMEROS	9
2.1.1. Cadeia produtiva do plástico	10
2.1.2. Síntese de polímeros	12
2.1.3. Classificação dos polímeros	16
2.1.3.1. Polietileno.....	18
2.1.3.2. Polipropileno	22
2.1.4. Aditivos nos plásticos.....	23
2.2. PROCESSOS DE RECICLAGEM DOS PLÁSTICOS	25
2.2.1. Reciclagem mecânica	29
2.2.2. Reciclagem energética.....	31
2.2.3. Reciclagem química	34
2.2.3.1. Pirólise de polímeros	38
2.3. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO (PE).....	42
2.3.1. Degradação térmica do PE	42
2.3.2. Degradação catalítica do PE.....	46
2.4. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO (PP).....	51
2.4.1. Degradação térmica do PP.....	51
2.4.2. Degradação catalítica do PP	53
2.5. DEGRADAÇÃO DE MISTURAS DE POLÍMERO E BIOMASSA	58

2.5.1. <i>Terminalia catappa</i>	67
2.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
CAPÍTULO 3	71
MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	71
3.1.1. Gases.	71
3.1.2. Reagentes.....	71
3.2. CARACTERIZAÇÕES DAS POLIOLEFINAS (PEAD E PP).....	72
3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	72
3.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	72
3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN – ¹³ C).....	73
3.3. CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA (FS).....	73
3.3.1. Teor de umidade e de cinzas das folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	73
3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	74
3.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	74
3.3.4. Difração de Raios X (DRX)	75
3.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	75
3.4.1. Unidade de pirólise	76
3.4.2. Procedimento experimental	78
3.4.2.1. Pirólise.....	78
3.4.2.2. Determinação da melhor condição de operação.....	80
3.4.2.3. Pirólise térmica das misturas polímero/biomassa	80
3.4.2.4. Pirólise catalítica dos polímeros.....	81
3.4.2.5. Pirólise catalítica de mistura de polímero e biomassa em HZSM-5 .	84
3.5. CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE	84
3.5.1. Difração de Raios X (DRX)	84
3.5.2. Espectroscopia Raman.....	84
3.5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	74
3.5.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS)...	85
3.5.5. Quantificação do teor de água	86
CAPÍTULO 4	87

RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS POLIOLEFINAS (PP E PEAD)	87
4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	87
4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	87
4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN – ¹³ C).....	93
4.2. CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA (FS).....	96
4.2.1. Teor de umidade e de cinzas das folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	96
4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	97
4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	97
4.2.4. Difração de Raios X (DRX)	100
4.3. DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO DE PIRÓLISE.....	101
4.4. PIRÓLISE TÉRMICA DAS MISTURAS POLÍMERO/BIOMASSA	106
4.4.1. Caracterização do produto coletado/bio-óleo	108
4.4.2. Caracterização do carvão	123
4.5. PIRÓLISE CATALÍTICA DOS POLÍMEROS	128
4.5.1. Caracterização do produto coletado	129
4.6. PIRÓLISE CATALÍTICA DE MISTURAS DE POLÍMEROS COM FOLHAS SECAS	140
4.6.1. Caracterização do produto coletado	142
4.6.2. Caracterização do carvão	149
CAPÍTULO 5	154
CONCLUSÃO.....	154
5.1. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
APÊNDICE A	182
APÊNDICE B.....	183

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção mundial de plásticos (em milhões de toneladas) no período compreendido entre 2004 e 2014 (adaptado de PLASTICS EUROPE, 2015).....	1
Figura 1.2 – Produção e consumo aparente de transformados plásticos (em milhões de toneladas) no período compreendido entre 2007 e 2014 (adaptado de ABIPLAST, 2015)	2
Figura 1.3 – Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em termos de massas percentuais (adaptado de ABIPLAST, 2015).....	3
Figura 1.4 – Destinação do resíduo sólido urbano brasileiro (IPEA, 2012; ABIPLAST, 2015).....	4
Figura 1.5 – Principais materiais descartados no Brasil em termos de percentuais mássicos (adaptado de IPEA, 2012; ABIPLAST, 2015).....	5
Figura 2.1 – Cadeia petroquímica do plástico (adaptado de ABIPLAST, 2015).....	11
Figura 2.2 – Reação intermolecular entre etilenoglicol e ácido adípico (KAILAS, 2015).....	14
Figura 2.3 – Representação esquemática da polimerização do eteno.	19
Figura 2.4 – Representação esquemática dos cristalitos em um polímero semicristalino (LIMA, 2015).	19
Figura 2.5 – Representação esquemática da polimerização de propileno	22
Figura 2.6 – Principais etapas da reciclagem mecânica (OPLASTICO, 2016).....	29
Figura 2.7 – Principais passos da reciclagem energética (OPLASTICO, 2016).....	31
Figura 2.8 – Alternativas para reciclagem química de resíduos plásticos e de borracha (AGUADO <i>et al.</i> , 1999)	35
Figura 2.9 – Principais etapas do processo de pirólise (OPLASTICO, 2016)	38
Figura 2.10 – Quantidades acumuladas de produtos líquidos obtidas a partir da degradação térmica e catalítica, usando catalisadores FCC de resíduos de PEAD a 430 °C (LEE <i>et al.</i> , 2003)	51
Figura 2.11 – Esquema do mecanismo radicalar da degradação térmica do polipropileno (BOCKHORN <i>et al.</i> , 1999).....	52
Figura 2.12 – Rendimento de diesel/gasóleo em função da conversão para craqueamento térmico (●) e catalítico (○) de PP. As condições de reação para o craqueamento catalítico com FCC comercial (0,25 – 0,42 mm) foram T = 380 °C e	

catalisador/plástico = 1,5/35,0 (m/m) e para o craqueamento térmico, T = 380 °C e 35,0 g de plástico (CARDONA e CORMA, 2002)	55
Figura 2.13 – Rendimentos dos produtos derivados da pirólise térmica e catalítica de resíduos de PP a 500 °C (TEKIN <i>et al.</i> , 2012)	58
Figura 2.14 – (A) Estrutura molecular da celulose (EYLEY e THIELEMANS, 2014); (B) Principais unidades monoméricas de açúcar que compõem a hemicelulose (adaptado de STÖCKER, 2008); (C) Estrutura química da lignina (CHRISTOPHER <i>et al.</i> , 2014)	60
Figura 2.15 – Resultados dos experimentos de co-pirólise (ÖNAL <i>et al.</i> , 2012)	66
Figura 2.16 – Componentes da espécie <i>Terminalia catappa L.</i>	67
Figura 3.1 – Programação de aquecimento empregada para determinação do teor de cinzas das folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	74
Figura 3.2 – Fluxograma das etapas desenvolvidas na metodologia experimental.....	92
Figura 3.3 – a) Representação esquemática da unidade de pirólise; b) Pirolisador do Núcleo de Catálise – NUCAT/COPPE/UFRJ (adaptado de MACHADO, 2013).....	77
Figura 3.4 – Diagrama esquemático do posicionamento do tubo no reator: A) antes da reação; B) durante a reação (MACHADO, 2013)	79
Figura 3.5 – Representação esquemática do posicionamento do leito catalítico na unidade de pirólise (MACHADO, 2013)	83
Figura 3.6 – Programação de temperaturas utilizada durante a análise cromatográfica dos produtos coletados (MACHADO, 2013)	86
Figura 4.1 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de PP pós-consumo.....	87
Figura 4.2 – Curva de TGA de PP virgem em N ₂ a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (CILIZ <i>et al.</i> , 2004).....	88
Figura 4.3 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de PEAD pós-consumo.....	88
Figura 4.4 – Curvas de TG e DTG do PEAD (ÖNAL <i>et al.</i> , 2014).....	90
Figura 4.5 – Espectro de FTIR da amostra de PP pós-consumo	90
Figura 4.6 – Espectro de FTIR de PP (SHIMADZU, 2012)	90
Figura 4.7 – Espectro de FTIR da amostra de PEAD pós-consumo	92
Figura 4.8 – Espectro infravermelho PEAD (TORRES <i>et al.</i> , 2010).....	92
Figura 4.9 – Espectro de RMN – ¹³ C do polipropileno pós-consumo	94

Figura 4.10 – Espectro de RMN – ^{13}C do polipropileno isotático (BRANDOLINI e HILLS, 2000)	94
Figura 4.11 – Espectro de RMN – ^{13}C do polietileno de alta densidade pós-consumo	95
Figura 4.12 – Espectro de RMN – ^{13}C do polietileno de alta densidade (BRANDOLINI e HILLS, 2000)	95
Figura 4.13 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	97
Figura 4.14 – Espectro de FTIR da amostra de folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> ...	99
Figura 4.15 – Difratoograma das folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	100
Figura 4.16 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polipropileno em diferentes temperaturas (vazão de N_2 de 80 mL min^{-1})	101
Figura 4.17 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polietileno de alta densidade em diferentes temperaturas (vazão de N_2 de 80 mL min^{-1})	102
Figura 4.18 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polipropileno em diferentes vazões de nitrogênio (temperatura de pirólise de $450 \text{ }^\circ\text{C}$)	104
Figura 4.19 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polietileno de alta densidade em diferentes vazões de nitrogênio (temperatura de pirólise de $500 \text{ }^\circ\text{C}$)	104
Figura 4.20 – Representação esquemática das reações na pirólise (WESTERHOUT <i>et al.</i> , 1998).....	105
Figura 4.21 – Rendimentos dos produtos de reação térmica de pirólise das misturas: A) PP e Folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> (temperatura de pirólise de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão de N_2 de 50 mL min^{-1}); B) PEAD e Folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> (temperatura de pirólise de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão de N_2 de 80 mL min^{-1})	107
Figura 4.22 – Produtos coletados nos ensaios de pirólise de misturas de polipropileno/folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> em diferentes proporções. Da esquerda para direita: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 e 0/1 (m/m) (vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} e temperatura de pirólise de $450 \text{ }^\circ\text{C}$)	108
Figura 4.23 – Produtos coletados nos ensaios de pirólise de misturas de polietileno de alta densidade/folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> em diferentes proporções. Da esquerda para direita: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 e 0/1 (m/m) (vazão de N_2 de 80 mL min^{-1} e temperatura de pirólise de $500 \text{ }^\circ\text{C}$)	108
Figura 4.24 – Rendimentos médios dos produtos com seus respectivos erros experimentais nos ensaios de pirólise de misturas de: A) PP e folhas secas de	

<i>Terminalia catappa</i> (temperatura de pirólise de 450 °C e vazão de N ₂ de 50 mL min ⁻¹);	
B) PEAD e folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> (temperatura de pirólise de 500 °C e vazão de N ₂ de 80 mL min ⁻¹).....	110
Figura 4.25 – Rotas de formação do ácido acético (adaptado de DONG <i>et al.</i> , 2012)	
.....	119
Figura 4.26 – Rotas de formação do furfural (adaptado de DONG <i>et al.</i> , 2012).....	120
Figura 4.27 – Difractogramas dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de PP com folhas secas na temperatura de 450 °C e 50 mL min ⁻¹ de N ₂	124
Figura 4.28 – Difractogramas dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de PEAD com folhas secas na temperatura de 500 °C e 80 mL min ⁻¹ de N ₂	
.....	125
Figura 4.29 – Espectros Raman dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de polipropileno e folhas secas a 450 °C e 50 mL min ⁻¹ de N ₂	126
Figura 4.30 – Espectros Raman dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de polietileno de alta densidade e folhas secas a 500 °C e 80 mL min ⁻¹ de N ₂	126
Figura 4.31 – Espectros de FTIR dos carvões gerados nos ensaios de pirólise de: A) folhas secas e misturas de PEAD com folhas secas a 500 °C e 80 mL min ⁻¹ ; B) folhas secas e misturas de PP com folhas secas a 450 °C e 50 mL min ⁻¹	127
Figura 4.32 – Rendimentos médios em produto coletado, resíduo e gás, com seus respectivos erros experimentais, obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de: A) PP na presença de SO ₄ /SnO ₂ _3x; B) PP na presença de H-ZSM-5; C) PEAD na presença de SO ₄ /SnO ₂ _3x; D) PEAD na presença de H-ZSM-5.....	130
Figura 4.33 – Produtos coletados produzidos a partir da pirólise catalítica de polipropileno e polietileno de alta densidade na presença de SO ₄ /SnO ₂ _3x em diferentes proporções.....	134
Figura 4.34 – Produtos coletados produzidos a partir da pirólise catalítica de polipropileno e polietileno de alta densidade na presença de H-ZSM-5 em diferentes proporções.....	134
Figura 4.35 – Porcentagens de área dos grupos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD na presença de: A) SO ₄ /SnO ₂ _3x e B) H-ZSM-5.....	139

Figura 4.36 – Rendimentos médios em produto coletado, carvão e gás, com seus respectivos erros experimentais, obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de: A) mistura de PP e folhas secas; B) mistura de PEAD e folhas secas.....	141
Figura 4.37 – Produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de polímeros e folhas secas na presença de H-ZSM-5 em diferentes proporções	143
Figura 4.38 – Vias de formação de aromáticos a partir da alimentação de plásticos e biomassa na pirólise catalítica em H-ZSM-5 (adaptado de LI <i>et al.</i> , 2015).....	146
Figura 4.39 – Porcentagens de área dos grupos de carbono presentes nos produtos coletados obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de polímeros com biomassa em H-ZSM-5.....	148
Figura 4.40 – Difractogramas dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de: A) PP com folhas secas na temperatura de 450 °C e 50 mL min ⁻¹ de N ₂ ; e B) PEAD com folhas secas na temperatura de 500 °C e 80 mL min ⁻¹ de N ₂	150
Figura 4.41 – Espectros Raman dos carvões obtidos em ensaios de pirólise catalítica de misturas de: A) PP com folhas secas na temperatura de 450 °C e vazão de 50 mL min ⁻¹ N ₂ ; e B) PEAD com folhas secas na temperatura de 500 °C e 80 mL min ⁻¹ N ₂	151
Figura 4.42 – Espectros de FTIR dos carvões gerados nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de: A) PEAD com folhas secas; e B) PP com folhas secas.....	152
Figura B.1 – Rendimentos em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> em duas condições de operação diferentes: A) 450 °C e vazão de N ₂ de 50 mL min ⁻¹ ; e B) 500 °C e 80 mL min ⁻¹ de N ₂	183

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais propriedades e aplicações conforme o número de carbonos na cadeia polimérica (SPERLING, 2006)	10
Tabela 2.2 – Representação esquemática de polímeros lineares, ramificados e reticulados (STONE, 2006)	13
Tabela 2.3 – Representação esquemática das etapas do processo de poliadição para síntese do polietileno por via radicalar (KAILAS, 2015).....	14
Tabela 2.4 – Diferenças entre as polimerizações em cadeia e em etapas (SANTOS, 2004; AKCELRUD, 2007; OTZ, 2010)	15
Tabela 2.5 – Propriedades características dos distintos tipos de polietileno (FÉREZ, 2007).....	20
Tabela 2.6 – Aplicações características dos distintos tipos de polietileno (COUTINHO <i>et al.</i> , 2003).....	21
Tabela 2.7 – Propriedades características dos polipropilenos com diferentes configurações (KENT, 1992)	23
Tabela 2.8 – Principais aditivos usados na fabricação de plásticos, respectivas funções e exemplos (ARTUNDUAGA, 2002; PIATTI <i>et al.</i> , 2005; SINGH <i>et al.</i> , 2012).....	24
Tabela 2.9 – Código de identificação dos plásticos.....	26
Tabela 2.10 – Nomes padrões usados para os processos de reciclagem de plásticos (GOODSHIP, 2007)	29
Tabela 2.11 – Valores caloríficos dos plásticos, comparados com combustíveis comuns e resíduos plásticos domésticos (AL-SALEM <i>et al.</i> , 2009)	32
Tabela 2.12 – Comparação entre o combustível de resíduos plásticos e gasolina comercial (ZADGAONKAR, 2016).....	40
Tabela 2.13 – Distribuição de produto (% em peso) na degradação catalítica do polietileno (PE) a 450 °C por 1 hora (PARK <i>et al.</i> , 1999)	48
Tabela 2.14 – Distribuição de produto líquido (% em peso) na degradação catalítica de polietileno (PE) a 450 °C por 1 hora (PARK <i>et al.</i> , 1999)	49
Tabela 2.15 – Rendimentos de gás, líquido e resíduo obtidos a partir da degradação térmica e catalítica de resíduos de PEAD a 430 °C (LEE <i>et al.</i> , 2003).....	50
Tabela 2.16 – Distribuição dos produtos (% em peso) na degradação catalítica de PP (HWANG <i>et al.</i> , 1998)	56

Tabela 2.17 – Distribuição de produto líquido na degradação catalítica de PP a 400 °C (HWANG <i>et al.</i> , 1998)	57
Tabela 2.18 – Balanço material (% em peso) para pirólise de 300 g de mistura de polímeros (VASILE <i>et al.</i> , 2010)	62
Tabela 2.19 – Balanço material dos produtos de pirólise a 400 e 450 °C, tempo de residência: 1h (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).....	63
Tabela 2.20 – Composição dos líquidos (% em peso) (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).....	64
Tabela 2.21 – Comparação das propriedades físicas de poliolefinas puros e co-pirólise com JC (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).....	64
Tabela 2.22 – Usos etnomédicos de <i>Terminalia catappa</i> (ANAND <i>et al.</i> , 2015).....	64
Tabela 3.1 – Parâmetros de operação do processo térmico de pirólise de misturas de PP e FS	81
Tabela 3.2 – Parâmetros de operação do processo térmico de pirólise de misturas de PEAD e FS	81
Tabela 3.3 – Massas utilizadas no processo de pirólise catalítica de polímero misturado com catalisador.....	82
Tabela 3.4 – Parâmetros de operação do processo de pirólise de PP utilizando leito catalítico.....	82
Tabela 3.5 – Parâmetros de operação do processo de pirólise de PEAD utilizando leito catalítico.....	83
Tabela 4.1 – Teor de umidade e de cinzas da amostra de folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> (FS)	96
Tabela 4.2 – Temperaturas e perdas de massas das principais etapas de decomposição das folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	98
Tabela 4.3 – Teor de água da fase líquida que compõe os produtos coletados nos ensaios de pirólise de misturas de polipropileno com folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	109
Tabela 4.4 – Teor de água da fase líquida que compõe os produtos coletados nos ensaios de pirólise de misturas de polietileno de alta densidade com folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	109
Tabela 4.5 – Erros experimentais associados aos rendimentos médios dos produtos obtidos na pirólise térmica de polímeros, biomassa e misturas de polímero/biomassa	111

Tabela 4.6 – Compostos identificados na fração líquida do produto coletado nos ensaios de pirólise de PP e suas respectivas porcentagens de área	111
Tabela 4.7 – Compostos identificados na fração líquida do produto coletado nos ensaios de pirólise de PEAD e suas respectivas porcentagens de área	112
Tabela 4.8 – Compostos identificados na fração líquida do produto coletado nos ensaios de pirólise das folhas secas e das misturas polímero/folhas secas. As porcentagens de área também são apresentadas	113
Tabela 4.9 – Porcentagem de área das classes de compostos presentes na fração líquida dos produtos coletados nos ensaios de pirólise de PP, folhas secas e misturas de PP/folhas secas	116
Tabela 4.10 – Porcentagem de área das classes de compostos presentes na fração líquida dos produtos coletados obtidos nos ensaios de pirólise de PEAD, folhas secas e misturas de PEAD/folhas secas	116
Tabela 4.11 – Composição por grupos funcionais das ceras produzidas a partir da pirólise de misturas de polímeros (PP e PEAD) com folhas secas.....	123
Tabela 4.12 – Principais grupos funcionais dos carvões produzidas nos ensaios de pirólise de misturas de polímeros (PP e PEAD) com folhas secas de <i>Terminalia catappa</i>	128
Tabela 4.13 – Erros experimentais associados aos rendimentos médios dos produtos obtidos na pirólise catalítica dos polímeros.....	131
Tabela 4.14 – Porcentagens de áreas das classes dos compostos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD	135
Tabela 4.15 – Principais compostos encontrados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD em SO_4/SnO_2 _3x	137
Tabela 4.16 – Principais compostos encontrados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD em H-ZSM-5.....	137
Tabela 4.17 – Erros experimentais associados aos rendimentos médios dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímeros (PP e PEAD) com folhas secas (FS) na proporção de 2/1	141
Tabela 4.18 – Teor de água dos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de polímeros com folhas secas de <i>Terminalia catappa</i> na proporção 2/1 em H-ZSM-5.....	144
Tabela 4.19 – Principais compostos encontrados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímero com folhas secas (FS) em H-ZSM-5.....	145

Tabela 4.20 – Porcentagens de área das classes dos compostos identificados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de poliolefinas e folhas secas.... 147

LISTA DE ABREVIACOES

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

CB: Casca de Batata

Cl: Cloro

COV: Compostos Orgânicos Voláteis

CO: Monóxido de Carbono

CO₂: Dióxido de Carbono

DFPC: Dibenzofuranos Policlorados

DRX: Difro de Raios X

DTG: Termogravimetria Derivada

EPS: Poliestireno Expandido

EVA: Acetato de Vinila

Fe: Ferro

FCC: Craqueamento Catalítico Fluido

FS: Folhas Secas de *Terminalia catappa*

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GC-MS: Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

HAP: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

HCl: cido Clorídrico

iPP: Polipropileno Isotático

JC: *Jatropha curcas*

Mo: Molibdnio

N: Nitrogênio

N₂: Gás Nitrogênio

Ni: Níquel

NZ: Zeólita Natural

O₂: Gás Oxigênio

PA: Poliamida

PP: Polipropileno

Pd: Paládio

PEAD: Polietileno de Alta Densidade

PEBD: Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL: Polietileno de Baixa Densidade Linear

PET: Poli(tereftalato de etileno)

PEUAPM: Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PEUBD: Polietileno de Ultra Baixa Densidade

PS: Poliestireno

PU: Poliuretano

PV: Produto Volátil

PVC: Poli(cloreto de vinila)

Q: Vazão de Nitrogênio

RSU: Resíduos Sólidos Urbanos

R_p : Radical Primário

R_s : Radical Secundário

R'_s : Radical Secundário Curto

Rt: Radical Terciário

S: Enxofre

SA: Sílica-Alumina

TCE: 1,1,2,2-Tetracloroetano

TGA: Análise Termogravimétrica

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTO

É impossível imaginar a vida nos dias de hoje sem os plásticos. Durante os últimos 150 anos, os materiais plásticos têm sido fundamentais para a inovação e têm contribuído para o desenvolvimento e progresso da sociedade (PLASTICSEUROPE, 2015). Leves, versáteis e duráveis, os plásticos têm contribuído para a economia de energia e recursos em diversos setores estratégicos, como construção civil, saúde, automotivo, marítimo, aeroespacial, eletrônico, têxtil, embalagens e energias renováveis. Além disso, avanços significativos têm sido realizados em relação ao desempenho ambiental dos plásticos, desde a produção até as fases finais de uso, o que contribui para a sustentabilidade das indústrias e da sociedade. A Figura 1.1 mostra a produção mundial de plásticos no período de 2004 a 2014.



Figura 1.1 – Produção mundial de plásticos (em milhões de toneladas) no período compreendido entre 2004 e 2014 (adaptado de PLASTICS EUROPE, 2015).

Com base na Figura 1.1, observa-se que houve crescimento contínuo da produção mundial de plásticos no período entre 2004 e 2014 e que a produção mundial em 2014 foi igual a 311 milhões de toneladas, o que significa um aumento de 4 % em relação a 2013 (PLASTICS EUROPE, 2015). De acordo com Plastics Europe, em 2014

a China foi a maior produtora de materiais plásticos (termoplásticos e poliuretanos) no mundo, com 26 % do total produzido. Já a Europa ocupou a segunda posição, com 20 % da produção mundial (PLASTICS EUROPE, 2015).

No contexto global, a participação brasileira na produção mundial de resinas termoplásticas representou 2,7 % em 2014, sendo a mais significativa da América Latina (ABIPLAST, 2015). O consumo per capita brasileiro de plástico está em torno de 35 kg/hab, valor esse que se encontra bem abaixo dos índices observados em países desenvolvidos, que têm consumo per capita próximo a 100 kg/hab (ABIPLAST, 2015). A Figura 1.2 mostra a produção e o consumo aparente de transformados plásticos no Brasil no período de 2007 a 2014.

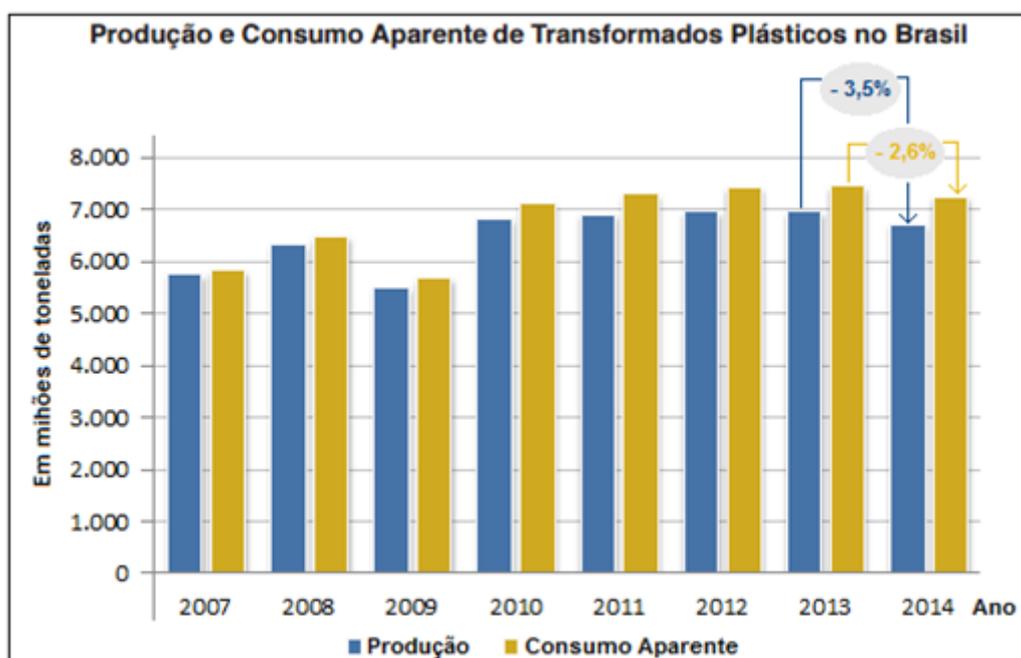


Figura 1.2 – Produção e consumo aparente de transformados plásticos (em milhões de toneladas) no período compreendido entre 2007 e 2014 (adaptado de ABIPLAST, 2015).

Como se pode observar na Figura 1.2, a produção de transformados plásticos teve uma queda em 2014 de (-3,5 %) em relação ao ano anterior (ABIPLAST, 2015). Essa queda se deve principalmente à retração de (-4,3 %) da produção industrial brasileira no mesmo período (ABIPLAST, 2015). Além disso, verifica-se que o consumo aparente de transformados plásticos em 2014 teve uma retração de (-2,6 %), uma queda menor no consumo do que a observada na produção física brasileira de plásticos. As principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil juntamente com seus respectivos percentuais são apresentadas na Figura 1.3.

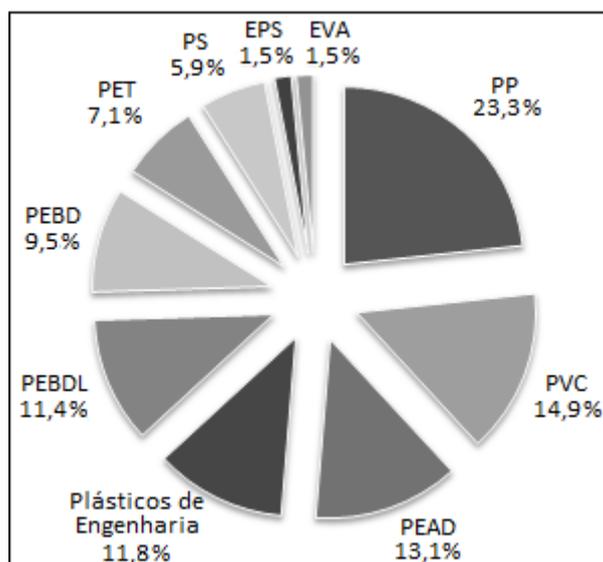


Figura 1.3 – Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em termos de massas percentuais (adaptado de ABIPLAST, 2015).

Com o crescimento continuado da produção e também do consumo de plásticos, a quantidade de resíduos plásticos continua a aumentar, apesar de alguns esforços contínuos para reduzir, reutilizar e reciclar (ACHILIAS *et al.*, 2007a). As indústrias alinhadas com os conceitos de desenvolvimento sustentável atuam para minimizar os impactos ambientais e sociais provocados por suas operações. Como consequência do aumento da dependência do fornecimento dos plásticos para diversos setores e da preocupação quanto ao acúmulo de material plástico em aterros sanitários e no meio ambiente, vários métodos diferentes têm sido explorados e aplicados para resolver os problemas associados com o manuseio e a eliminação dos resíduos poliméricos (PINTO *et al.*, 1999; AHMAD *et al.*, 2009; AL-SALEM *et al.*, 2009; PANDA *et al.*, 2010).

1.2. MOTIVAÇÃO

Os plásticos são usados em inúmeras aplicações em nossas vidas diárias, incluindo estufas, coberturas, revestimentos, fiação, embalagens, filmes, capas, sacolas e recipientes, dentre muitos outros (AL-SALEM *et al.*, 2009). Por isso, é razoável encontrar uma quantidade considerável de plásticos no fluxo final de resíduos sólidos urbanos.

Uma pesquisa da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) mostra que a geração total de resíduos sólidos urbanos no Brasil em 2014 foi de aproximadamente 78,6 milhões de toneladas, o que representa

um aumento de 2,9 % em relação a 2013, índice superior à taxa de crescimento populacional no país no período, que foi de 0,9 % (ABRELPE, 2015). Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), 80 % dos resíduos sólidos urbanos são recolhidos por caminhões e levados para lixões e aterros sanitários ou para estações de reciclagem (ABIPLAST, 2015), como é apresentado na Figura 1.4.

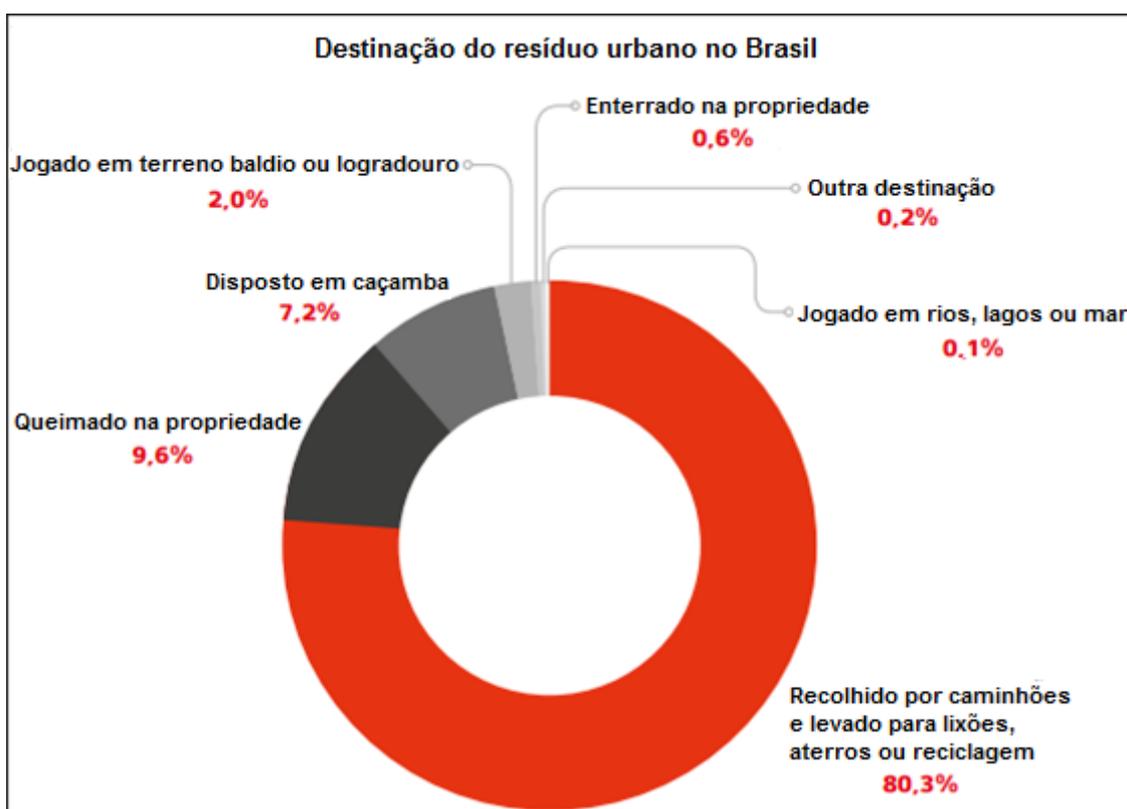


Figura 1.4 – Destinação do resíduo sólido urbano brasileiro (IPEA, 2012; ABIPLAST, 2015).

Do volume de materiais destinados a aterros e lixões no Brasil, os materiais plásticos representam 13,5 %, constituindo o principal produto reciclável que é enterrado, ao invés de receber a destinação aparentemente mais correta da reciclagem (ABIPLAST, 2015). A Figura 1.5 destaca o percentual dos principais materiais descartados no país. De acordo com o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), o potencial ambiental e econômico desperdiçado com a destinação inadequada de plástico é de cerca de R\$ 5,08 bilhões por ano (IPEA, 2012).

Em função do longo tempo de degradação, trabalhos relacionados ao desenvolvimento de tecnologias que visam à reciclagem de resíduos plásticos têm merecido destaque no contexto atual. A reciclagem é uma etapa fundamental na cadeia de produção dos plásticos, já que o descarte inadequado é mais criticado pela sociedade

do que a poluição gerada durante o processo de produção (AWARA *et al.*, 2005). Vale ressaltar que a produção não é normalmente vista, por se dar a distância, enquanto que o lixo é local.

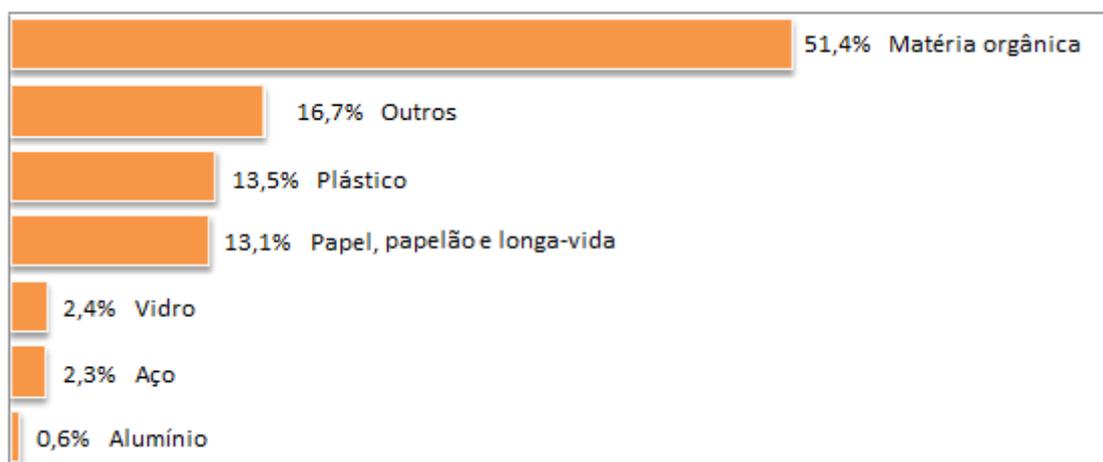


Figura 1.5 – Principais materiais descartados no Brasil em termos de percentuais mássicos (adaptado de IPEA, 2012; ABIPLAST, 2015).

É importante lembrar que, para o sucesso do desenvolvimento de metodologias para reciclagem de plásticos ser possível, políticas de conscientização quanto ao consumo e descarte correto desses materiais precisam ser introduzidas (AL-SALEM *et al.*, 2009).

As práticas atuais mais comuns de eliminação ou redução dos resíduos plásticos são o despejo em aterros e a incineração, que apresentam muitos desafios devido a questões ambientais e longos tempos de degradação (OJHA *et al.*, 2015). Além disso, muitos regulamentos ambientais foram implementados na última década, a fim de orientar a sociedade para a prática da reciclagem (ACHILIAS *et al.*, 2007a).

Os processos de tratamento e reciclagem dos plásticos podem ser divididos em quatro categorias básicas: re-extrusão (primária), reciclagem mecânica (secundária), reciclagem de matéria-prima ou química (terciária) e recuperação energética (quaternária). Cada método fornece um conjunto de vantagens particulares que pode torná-lo benéfico para localizações, aplicações ou necessidades específicas (AL-SALEM *et al.*, 2009). A reciclagem energética ainda não é praticada no Brasil em escala industrial (CEMPRE, 2015).

Desses processos, a reciclagem primária e secundária dos plásticos apresentam como dificuldade principal a separação dos plásticos em classes de composições similares (o que é simples na fábrica, durante a etapa de produção, para reciclagem de

aparas e material fora de especificação), enquanto que na reciclagem terciária e quaternária essa dificuldade existe em menor proporção (AL-SALEM, 2009). No Brasil, o maior mercado de reciclagem existente é o da regeneração de tipos específicos de resina, coletados e reciclados separadamente, como o PET (CEMPRE, 2015). Todavia, sabe-se que o plástico reciclado apresenta qualidade inferior e o custo de tratamento é usualmente mais elevado do que a produção do plástico virgem (LEE *et al.*, 2004). Esta afirmação leva em conta que o custo do tratamento é explícito, enquanto que o custo da produção é aparente, ou seja, vários elementos de custo são exteriorizados e nunca chegam ao preço do produto (degradação não compensada da região de extração; poluição e danos aos rios, lagos e ar na região de processamento; descartes não tratados, ao longo do processo; dentre outros).

Neste sentido, uma das estratégias mais promissoras dentre os processos propostos para a reciclagem de plásticos pós-consumo é a reciclagem química, que permite recuperar monômeros e outros produtos químicos de alto valor agregado (OJHA *et al.*, 2015). Esse processo vem sendo investigado com grande interesse, tanto econômico quanto ambiental. Do ponto de vista da catálise, a reciclagem química é a mais notável das técnicas de recuperação de resíduos plásticos (YLÄ-MELLA, 2005).

Dentre as alternativas do processo de reciclagem química, a pirólise merece atenção especial por ser uma técnica de conversão termoquímica que pode ser usada para recuperar produtos líquidos com elevado rendimento (OJHA *et al.*, 2015). A pirólise consiste na quebra de resíduos plástico sem três correntes (gás, líquido e uma pequena fração de resíduo sólido, OBEID *et al.*, 2014), a temperaturas moderadas de 300 a 700 °C sob atmosfera inerte (OJHA *et al.*, 2015).

Vários materiais vêm sendo amplamente utilizados em estudos de pirólise para a produção de combustíveis fósseis sólidos e materiais orgânicos (KIM *et al.*, 2004), tais como carvão (MARTÍNEZ *et al.*, 1997; FERRARA *et al.*, 2014), pneu usado (HELLEUR *et al.*, 2001; TANG *et al.*, 2005), resíduos de materiais celulósicos (YANG *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2009; VASILE *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2011; PATTIYA *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2013) e óleos lubrificantes residuais (KIM *et al.*, 2003; SONG *et al.*, 2010).

Numerosos estudos têm sido apresentados para lidar com a co-pirólise de plásticos e biomassa, em que a adição de biomassa a processos térmicos e catalíticos de plásticos pode permitir a produção de produtos mais valiosos (LIU *et al.*, 2010). Pesquisas admitem que a co-pirólise de plásticos e biomassa permite possíveis

interações químicas entre os intermediários da pirólise de plásticos e da biomassa, de modo que algumas mudanças positivas ocorrem tanto na produtividade quanto na qualidade dos produtos finais (SHARYPOV *et al.*, 2002; MARIN *et al.*, 2002; DONG *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2013; ÖNAL *et al.*, 2014).

Por tudo o que foi discutido, nesse trabalho foi estudada a pirólise rápida do polipropileno e do polietileno de alta densidade pós-consumo, que juntos correspondem a 36,4 % das resinas termoplásticas consumidas no Brasil (ABIPLAST, 2015), e das misturas desses polímeros com folhas secas da *Terminalia catappa*, popularmente conhecida no Brasil como “castanhola”, que são plantas bem adaptadas e que crescem ao longo do litoral (SANTOS *et al.*, 2008). Diversas variáveis foram testadas a fim de verificar os efeitos no rendimento e no teor dos compostos presentes nos produtos coletados.

1.3. OBJETIVOS

A grande quantidade de resíduos plásticos resultante do crescimento da produção e também do consumo de plásticos gera sérias preocupações ambientais, já que os plásticos apresentam longo tempo de degradação e podem permanecer no meio ambiente por muito tempo. Em vista disso, este trabalho tem como objetivo geral analisar o emprego da pirólise rápida térmica e catalítica como método de reciclagem química das misturas de polipropileno e de polietileno de alta densidade pós-consumo, dois dos principais componentes das frações de plásticos presentes nos resíduos sólidos urbanos, com folhas secas de *Terminalia catappa*, componentes representativos para a biomassa. Dessa forma, pretende-se avaliar o possível efeito resultante da presença de resíduos orgânicos na pirólise do plástico.

O objetivo específico deste trabalho é estudar alguns dos parâmetros de operação que afetam os resultados de rendimento e teores dos produtos, a fim de que seja possível a implementação futura do processo em uma planta industrial. As variáveis experimentais estudadas foram:

- ✓ Temperatura de degradação;
- ✓ Vazão de N₂;
- ✓ Proporção de biomassa presente nas misturas polímero/biomassa;
- ✓ Presença e ausência de catalisador;

- ✓ Tipo de catalisador (HZSM-5 e $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$);
- ✓ Tipo de contato estabelecido entre polímero e catalisador;
- ✓ Proporção de catalisador na degradação catalítica dos polímeros e das misturas polímero/biomassa.

Além disso, foram aplicadas as técnicas de caracterização dos produtos líquidos formados (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, GC-MS), de modo a confirmar a produção de matérias-primas úteis para a indústria petroquímica, e das frações sólidas (Análise Termogravimétrica, TGA, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR, Espectroscopia Raman e Difração de Raios X, DRX), a fim de comprovar a estrutura carbonosa do resíduo.

Por fim, pretende-se apresentar uma alternativa para a reciclagem dos rejeitos plásticos destinados hoje principalmente a aterros sanitários e lixões.

1.4. ESTRUTURA

Além deste capítulo introdutório, o presente trabalho está organizado da maneira descrita a seguir. No Capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica, focada nos polímeros (cadeia produtiva, síntese, caracterização e aditivos presentes), bem como nos tipos de processos de reciclagem existentes. São apresentados também os principais mecanismos de degradação do polipropileno e do polietileno (plásticos estudados nesse trabalho).

No Capítulo 3 são apresentados os materiais (gases e reagentes) utilizados para conduzir os experimentos de pirólise e realizar as caracterizações, descrevendo-se também a metodologia adotada para a análise das diferentes variáveis estudadas.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das matérias-primas utilizadas e dos rendimentos dos produtos produzidos nos ensaios de pirólise térmica e catalítica dos materiais pirolisados. Além disso, são mostrados e discutidos os resultados das caracterizações dos produtos produzidos nos ensaios de pirólise.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões principais do trabalho. Por fim, são apresentadas também algumas sugestões para trabalhos futuros e as referências citadas durante o trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS

Os polímeros são vulgarmente conhecidos como plásticos, embora os dois conceitos sejam distintos. Polímeros são materiais de cadeia molecular longa e oriundos de reação entre unidades menores, chamadas monômeros. Os nomes “plástico” e “polímero” não se referem a um único material, mas a diversos materiais com estrutura, qualidade e composição diferentes (ABC DO POLÍMERO, 2010; PINTO *et al.*, 2012).

O nome “plástico” é originário da palavra grega *plastikós*, que está relacionado à capacidade de moldabilidade ou de mudança de forma física desse tipo de material (Plastivida, 2015). Esse termo foi utilizado para identificar os materiais que podem ser moldados reversivelmente ao serem submetidos a alterações de condições de pressão, calor ou por meio de reações químicas (SILVA *et al.*, 2014).

O desenvolvimento da indústria de polímeros permitiu que muitos produtos que antes eram fabricados com materiais como o vidro, aço e cerâmica fossem substituídos nos dias atuais por diversos tipos de plásticos. Os materiais poliméricos cumprem eficientemente os requisitos pretendidos para esses produtos, uma vez que são versáteis e apresentam menor peso, maior facilidade de manuseio, menor custo de produção, dentre outras vantagens (LIMA, 2015).

A utilização de polímeros teve aumento significativo nos últimos 50 anos (PLASTICSEUROPE, 2013), seja por conta das novas aplicações ou como substitutos dos materiais tradicionais. Na sociedade atual, fica difícil imaginar a vida sem os plásticos, pois são inúmeras as situações em que se evidencia o uso destes materiais.

Atualmente, mais de mil tipos de polímeros podem ser encontrados comercialmente, sendo utilizados para os mais diversos fins, como para a produção de materiais de construção civil, indústrias dos transportes, produção de embalagens, eletrodomésticos, indústria têxtil, dentre outros (LIMA, 2015).

Os polímeros apresentam em suas estruturas moleculares unidades repetitivas simples, unidas entre si por ligações covalentes, formando longas cadeias (PINTO *et al.*,

2012). A Tabela 2.1 apresenta as principais propriedades e algumas aplicações, de acordo com o número de carbonos presentes na cadeia do material polimérico.

Tabela 2.1 – Principais propriedades e aplicações conforme o número de carbonos na cadeia polimérica (SPERLING, 2006).

Número de carbonos	Propriedade	Aplicação
1 – 4	Gás simples	Botijão de gás
5 – 11	Líquido simples	Gasolina
9 – 16	Líquido de média viscosidade	Querosene
16 – 25	Líquido de alta viscosidade	Óleo e graxas
25 – 50	Sólido cristalino	Velas de parafinas
50 – 1000	Sólido semi-cristalino	Adesivos e revestimentos
1000 – 5000	Plásticos sólidos resistentes	Frascos e recipientes
$3 - 6 \times 10^5$	Fibras	Luvas cirúrgicas e coletes à prova de bala

O carbono é o elemento mais comum nos polímeros comerciais e é essencial por conta da capacidade de promover diferentes combinações químicas, inclusive consigo mesmo (BRASKEM e PLANETA SUSTENTÁVEL, 2015). A principal fonte de carbono nos dias de hoje é o petróleo. Dessa forma, a indústria de transformação de plásticos está no centro de uma cadeia industrial que se inicia com os processos de exploração e produção de petróleo e gás (SILVA *et al.*, 2014). Apesar disso, há enorme interesse comercial e científico hoje na diversificação das fontes de carbono do setor de plásticos.

2.1.1. Cadeia produtiva do plástico

Numa versão simplificada, uma cadeia produtiva consiste numa sucessão de etapas de transformação de matérias-primas em produtos acabados. A cadeia petroquímica e de plásticos possui enorme potencial para geração de valor ao longo das sucessivas etapas (ABDI, 2009).

A estrutura da cadeia petroquímica e de plástico é segmentada em três gerações, como está esquematizada na Figura 2.1. A cadeia produtiva do plástico, que consome de 4 a 6% da produção global de petróleo (PLASTICSEUROPE, 2015), tem início na chamada Primeira Geração, que transforma principalmente a nafta e o gás natural em

petroquímicos básicos, que englobam as olefinas (principalmente eteno, propeno e butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) (MOREIRA *et al.*, 2010).

Esses insumos petroquímicos são direcionados para a Segunda Geração, onde são transformados em resinas termoplásticas ou termofixas, fibras e diversos intermediários químicos. Os termoplásticos são fabricados por meio de processos de polimerização e abrangem os polietilenos (de alta densidade, de baixa densidade e de baixa densidade linear), o polipropileno, o PVC, entre muitos outros (MOREIRA *et al.*, 2010).

As resinas termoplásticas são matérias-primas utilizadas pelos transformadores de material plástico (Terceira Geração), que fabricam produtos e soluções que são destinados a praticamente toda a indústria de transformação, bem como diretamente ao varejo e ao consumidor (ABIPLAST, 2015). Os transformadores plásticos também adquirem suas principais matérias-primas de distribuidores e de recicladores de plásticos (MOREIRA *et al.*, 2010).

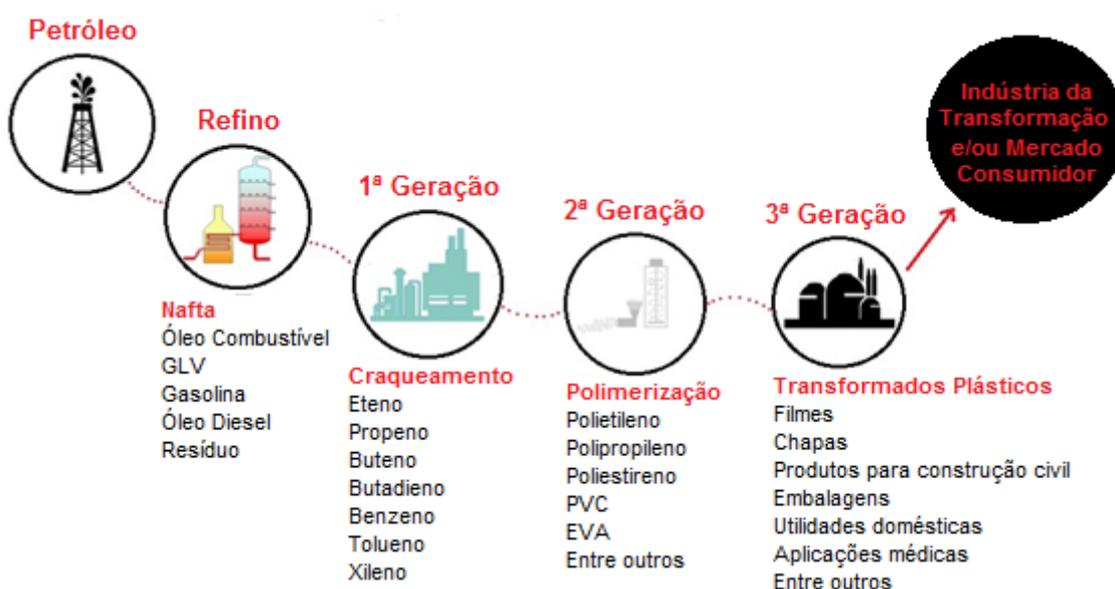


Figura 2.1 – Cadeia petroquímica do plástico (adaptado de ABIPLAST, 2015).

Devido à vasta gama de produtos da Segunda Geração petroquímica, a Terceira Geração produz uma infinidade de produtos e variedades de plásticos (ABDI, 2009). Na indústria de transformados plásticos são fabricados produtos e artefatos diversos por meio de diferentes processos industriais, tais como extrusão (para produção de chapas, perfis, placas e tubos), injeção (para obtenção de utensílios plásticos, como tampas, caixas, bacias e calotas), sopro (para obtenção de peças ocas, como frascos,

garrafas e bolsas), extrusão de filmes (filmes PEBD para saco plástico) e rafia (para produção de tecidos e sacos) (MOREIRA *et al.*, 2010).

Cerca de 90 % dos plásticos usados hoje são sintetizados usando recursos fósseis não renováveis (AL-SALEM *et al.*, 2009). Estima-se que a produção de 1 kg do plástico mais comum exija o equivalente a 2 kg de petróleo para energia e matéria-prima (MORALES *et al.*, 2009), e estudos de Braskem indicam que são liberados cerca de 2 kg de dióxido de carbono por 1 kg de plástico. Uma alternativa para aliviar em grande medida esses impactos negativos é a utilização de produtos derivados da biomassa, como o etanol, para a produção de resinas plásticas (SILVA *et al.*, 2014). Nesse contexto, o desenvolvimento de bioplásticos pode dar livre curso a uma tecnologia com potencial para revolucionar o ciclo de produção e de uso da energia sob vários aspectos (MORALES *et al.*, 2009).

2.1.2. Síntese de polímeros

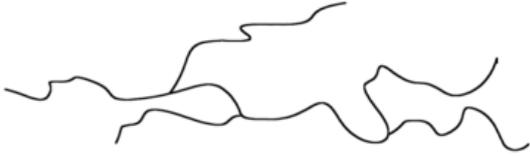
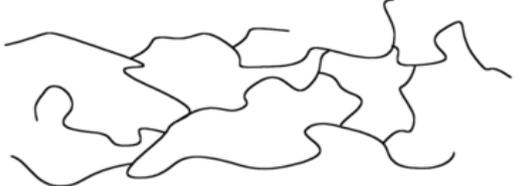
Um polímero é uma macromolécula, natural ou sintética, constituída por unidades moleculares menores, chamadas de monômeros, que se repetem várias vezes ao longo da cadeia (SANTOS *et al.*, 2004; PINTO *et al.*, 2012). Frequentemente, o número dessas unidades repetitivas atinge os milhares (LIMA, 2015). As ligações entre essas unidades podem resultar em cadeias lineares, com ou sem ramificações, e em cadeias reticuladas e ligadas entre si, impedindo o deslizamento das cadeias e acarretando em grandes variações nas propriedades do produto final (PIATTI *et al.*, 2005; LIMA, 2015). A Tabela 2.2 esquematiza as representações dos polímeros lineares, ramificados e reticulados.

A estrutura e as propriedades do polímero são altamente dependentes do monômero ou dos monômeros utilizados. Embora algumas propriedades possam ser controladas diretamente pela estrutura do monômero, a arquitetura macromolecular desempenha um significativo papel para determinação de muitas das características do polímero. Polímeros formados a partir de um único monômero são designados como *homopolímero*, enquanto polímeros constituídos por dois ou mais tipos de monômeros são chamados *copolímero* (STONE, 2006).

Devido a forma como as moléculas de monômeros se ligam quimicamente, diferentes tipos de copolímero podem ser obtidos. As unidades podem ser distribuídas

aleatoriamente, alternadamente ou em blocos, o que permite a origem de polímeros com diferentes propriedades (OTZ, 2010).

Tabela 2.2 – Representação esquemática de polímeros lineares, ramificados e reticulados (STONE, 2006).

Estrutura	Representação
Linear	
Ramificada	
Reticulada ou com ligações cruzadas	

A reação química usada para obtenção do polímero é denominada de polimerização. Em 1929, Wallace H. Carothers classificou a polimerização em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros: adição em cadeia (poliadição) ou condensação (policondensação) (UGBOLUE, 2009).

A poliadição é um processo em que as unidades de monômero são ligadas uma de cada vez na forma de um encadeamento, sem modificação da composição (KAILAS, 2015). Este tipo de polimerização envolve quase sempre três fases distintas: iniciação, propagação e terminação. Para iniciar o processo, um iniciador é frequentemente adicionado ao monômero, formando um radical livre ou um sítio reativo capaz de reagir com átomos de carbono da molécula de monômero. Quando isto ocorre, o sítio reativo é transferido para outro átomo de carbono e a cadeia propaga. Nessa etapa ocorre o crescimento da cadeia molecular por adição sucessiva de unidades de monômero e repetição do fenômeno químico. Os peróxidos orgânicos e os catalisadores Ziegler-Natta na indústria de plásticos são exemplos de iniciadores comuns (KAILAS, 2015). A etapa de finalização, chamada de terminação, conduz ao fim da reação por destruição do sítio ativo de espécie ativa. Polietileno, polipropileno, PVC e poliestireno são exemplos de polímeros sintetizados por polimerização em adição (KAILAS, 2015). A Tabela 2.3

apresenta uma representação esquemática das fases do processo de poliadicação para a síntese do polietileno por via radicalar.

Tabela 2.3 – Representação esquemática das etapas do processo de poliadicação para síntese do polietileno por via radicalar (KAILAS, 2015).

Iniciação	$R\cdot + \begin{array}{c} H & H \\ & \\ C=C \\ & \\ H & H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H & H \\ & \\ R-C-C\cdot \\ & \\ H & H \end{array}$
Propagação	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ R-C-C\cdot \\ & \\ H & H \end{array} + \begin{array}{c} H & H \\ & \\ C=C \\ & \\ H & H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H & H & H & H \\ & & & \\ R-C-C-C-C\cdot \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array}$
Terminação	$\begin{array}{c} H & H & H & H \\ & & & \\ R\cdots C-C-C-C\cdot \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} + \begin{array}{c} H & H & H & H \\ & & & \\ \cdot C-C-C-C\cdots R \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H & H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & & \\ R\cdots C-C-C-C-C-C-C-C\cdots R \\ & & & & & & & \\ H & H & H & H & H & H & H & H \end{array}$ <p style="text-align: center;">ou</p> $\begin{array}{c} H & H & H & H \\ & & & \\ -C-C-C-C\cdot \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} + \cdot R \longrightarrow \begin{array}{c} H & H & H & H \\ & & & \\ -C-C-C-C-R \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array}$

onde R· representa o radical livre primário.

A polimerização por condensação engloba reações em que duas ou mais moléculas funcionalizadas de monômeros, que podem ser idênticas ou diferentes, reagem entre si por intermédio das funções químicas para formar dímeros, trímeros, tetrameros, e eventualmente espécies de alta massa molar (STONE, 2006; OTZ, 2010). Em cada um dos passos, pode ocorrer a eliminação de água ou de outra molécula de baixa massa molar. Além disso, nenhum iniciador é necessário para iniciar a polimerização (STONE, 2006). A Figura 2.2 apresenta o mecanismo básico para formação de um poliéster a partir da reação entre etilenoglicol e ácido adípico. O processo por etapas da Figura 2.2 pode ser repetido sucessivamente, produzindo, neste caso, uma molécula linear.

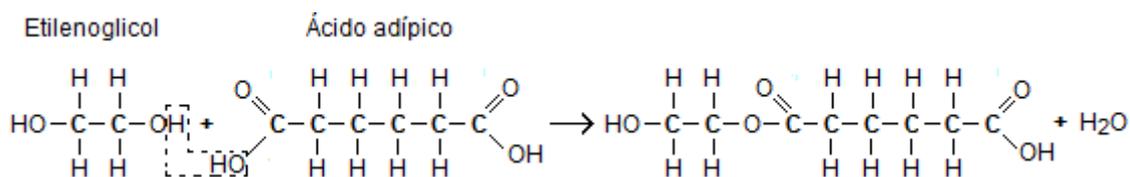


Figura 2.2– Reação intermolecular entre etilenoglicol e ácido adípico (KAILAS, 2015).

Os tempos de reação para a condensação são geralmente mais longos do que para a polimerização de adição (KAILAS, 2015). Poliésteres, fenol-formaldeído, nylons, policarbonatos, entre outros, são exemplos de polímeros produzidos por polimerização de condensação.

Em 1953, uma nova classificação foi proposta por Paul Flory, baseando-se no mecanismo de reação envolvido na polimerização (OTZ, 2010). Flory classificou as polimerizações em dois grupos: em cadeia e em etapas, cujas diferenças são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Diferenças entre as polimerizações em cadeia e em etapas (SANTOS, 2004; AKCELRUD, 2007; OTZ, 2010).

Polimerização em cadeia	Polimerização em etapas
Apenas o monômero e as espécies propagantes podem reagir entre si.	Quaisquer duas espécies moleculares presentes no sistema podem reagir.
Existem mecanismos distintos operando durante a formação do polímero: iniciação, propagação e terminação.	O mesmo mecanismo opera durante o transcurso de toda a reação de polimerização.
O monômero é consumido lentamente e está presente durante todo o curso da reação.	O monômero é consumido nos primeiros estágios da polimerização, restando menos de 1% ao fim da reação.
A velocidade da reação cresce com o tempo até alcançar um valor máximo, a partir do qual permanece constante.	A velocidade da reação é máxima no início e decresce com o tempo.
Polímeros com alta massa molar formam-se desde o início da reação, não se modificando com o tempo.	Um longo tempo reacional é essencial para se obter um polímero com elevada massa molar, que cresce durante a reação.
Em geral, os polímeros de adição se obtêm por polimerização em cadeia.	Em geral, os polímeros de condensação se obtêm por polimerização em etapas.

A partir dessa classificação, alguns polímeros passaram a ser classificados de forma mais precisa. Por exemplo, os poliuretanos, que não liberam moléculas de baixa massa molecular e são caracteristicamente obtidos por uma reação de condensação, eram antes considerados como produtos de poliadição. Com a nova classificação, passaram a ser considerados como produtos provenientes de polimerização em etapas

(OTZ, 2010). Na polimerização em cadeia, a formação individual de cada molécula de polímero é mais rápida do que na polimerização em etapas. Mas as velocidades de desaparecimento do monômero e da polimerização global são semelhantes.

2.1.3. Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados de muitas formas diferentes. A classificação mais óbvia é baseada na origem do polímero, isto é, natural ou sintética. Os polímeros de ocorrência natural podem ser enzimas, ácidos nucleicos, proteínas, amido (alimento base em muitas culturas), celulose e borracha natural, dentre outros. Estes últimos apresentam estruturas relativamente mais simples do que as das enzimas ou proteínas. Já os polímeros de ocorrência sintética são aqueles feitos pelo homem. Há um grande número de polímeros sintéticos e que formam várias famílias: fibras, elastômeros, plásticos, adesivos, dentre outros (EBEWELE, 1996).

Na Seção 2.1.2, foram apresentadas duas maneiras de classificação dos polímeros em função da sua estrutura. A primeira classificação se baseia no resultado da reação entre as moléculas de monômero, que podem estar ligadas entre si formando cadeias lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas. A segunda classificação diz respeito à composição dos polímeros, que podem ser homopolímeros, quando compostos por apenas uma unidade de repetição, ou copolímeros, quando as cadeias contêm mais de uma unidade de repetição (EBEWELE, 1996). Também na Seção 2.1.2, foi detalhada outra forma de classificação dos polímeros, baseada no tipo de reação de polimerização envolvida na etapa de formação. Nesse contexto, os polímeros foram divididos em polímeros de adição e de condensação.

Os polímeros podem ainda ser classificados de acordo com os seguintes fatores (EBEWELE, 1996 e OTZ, 2010):

- Estereoquímica: os polímeros cujas ramificações das cadeias são orientadas para o mesmo lado são chamados de *isotáticos*. Aqueles que apresentam ramos alternados regularmente de ambos os lados da cadeia recebem o nome de *sindiotáticos*. Os materiais que apresentam ramos orientados ao acaso ao longo da cadeia são denominados *atáticos*.

- Morfologia: estruturalmente, os polímeros no estado sólido podem ser *amorfos* ou *cristalinos*. Polímeros cristalinos apresentam uma ordem de longo alcance e um arranjo ordenado entre os átomos das cadeias. Polímeros amorfos apresentam cadeias que são incapazes de se arranjar ordenadamente. Além disso, materiais amorfos são caracterizados no estado sólido pela ordem de curto alcance das unidades de repetição.
- Técnicas de preparação: Os polímeros podem ser classificados de acordo com as técnicas utilizadas durante a polimerização do monômero. Na *polimerização em massa*, apenas o monômero (e, eventualmente, catalisador e iniciador, mas nenhum solvente) é alimentado para o reator. No final, uma pasta ou uma massa sólida é removida como produto polimérico. A *polimerização em solução* envolve a polimerização de um monômero em um solvente em que ambos, monômero (reagente) e polímero (produto), são solúveis. A *polimerização em suspensão* refere-se à polimerização conduzida em um meio aquoso, em que o monômero constitui a fase dispersa. A *polimerização em emulsão* é semelhante à polimerização em suspensão, mas um tensoativo é adicionado à fase aquosa (fase contínua), para formar partículas de dimensões nanométrica.
- Uso final: os polímeros podem ser classificados de acordo com a utilização final. Neste caso, o polímero pode ser associado a uma indústria específica ou a um segmento de aplicação, como no caso de: polímeros sintetizados a partir de dienos (indústria de borracha), as poliolefinas (indústrias de chapas, filmes e fibras) e os materiais acrílicos (revestimento e materiais de decoração).

Uma forma comum de classificar os polímeros é de acordo com o comportamento mecânico e térmico. De acordo com essa classificação, as principais categorias são: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Os termoplásticos, produzidos por poliadição ou policondensação, são materiais poliméricos que apresentam a capacidade de amolecer e fluir reversivelmente quando aquecidos, podendo ser moldados no formato desejado (PIATTI *et al.*, 2005). Esses materiais são normalmente fabricados pela aplicação simultânea de calor e pressão. Quando combinados com os ingredientes adequados, os termoplásticos geralmente podem suportar vários ciclos de aquecimento e resfriamento, sem que ocorra modificação significativa das suas propriedades. Este comportamento é semelhante ao da cera de vela (EBEWELE, 1996). Termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados, cujas

longas cadeias moleculares são constituídas de átomos de carbono ligados covalentemente. Eventualmente, pode haver átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre ligados covalentemente na cadeia molecular principal (OTZ, 2010). Dentro desse grupo de polímeros se encontram: polietileno, polipropileno, poliestireno, PVC, nylons, materiais acrílicos, poli(metacrilato de metila), dentre outros.

Os materiais termorrígidos, produzidos por policondensação, são polímeros moldados para uma determinada forma permanente e depois endurecidos (OTZ, 2010). Normalmente, existem inicialmente como materiais fluidos denominados pré-polímeros. Podem ser moldados nas formas desejadas por aplicação de calor e pressão, mas não são capazes de sofrer ciclos repetidos de amolecimento e de endurecimento (EBEWELE, 1996). Esses polímeros são usualmente constituídos por uma rede de átomos de carbono ligados covalentemente uns aos outros, de modo a formar um sólido rígido. Podem conter ainda átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e outros, ligados também covalentemente sua estrutura reticular (OTZ, 2010). Os termorrígidos são quase sempre polímeros reticulados, geralmente mais rígidos e frágeis, e não são reciclados facilmente. Epóxis, borrachas vulcanizadas, resinas fenólicas e resinas de poliéster insaturadas são exemplos de materiais termorrígidos.

Os elastômeros, também conhecidos como borrachas, são polímeros que podem sofrer grande alongamento sob tensão na temperatura ambiente, retornando à forma original quando a carga é liberada (KAILAS, 2015). Esses polímeros não são deformáveis termicamente nem soldáveis e os rejeitos não são reciclados facilmente, dado que não podem ser moldados por ação do calor e não podem ser reciclados mecanicamente para obtenção de outros produtos (FÉREZ, 2007).

2.1.3.1. Polietileno

O polietileno é o termoplástico mais usado no mundo para a fabricação de produtos de consumo especialmente por ser barato e de fácil processamento (RATZLAFF, 2004). O polietileno é obtido por meio da polimerização do etileno e tem a cadeia constituída basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, como mostra a Figura 2.3.

Os polietilenos são hidrocarbonetos saturados de alta massa molar cujo comportamento químico é muito parecido ao das parafinas (FÉREZ, 2007). É um material translúcido (ou leitoso), maleável e inflamável. Além disso, é leve, atóxico e

quimicamente resistente, podendo entrar em contato com alimentos e produtos farmacêuticos sem transmitir odor ou sabor (RODA, 2010).

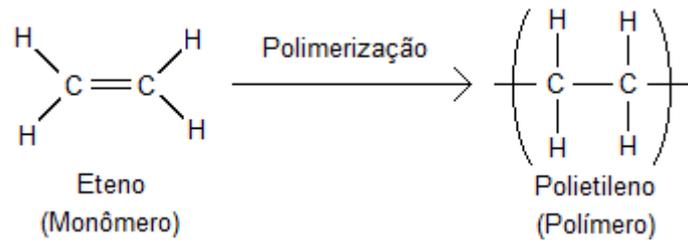


Figura 2.3 – Representação esquemática da polimerização do eteno.

O polietileno é um material semicristalino, pois as moléculas podem-se alinhar umas em relação às outras, formando zonas chamadas *cristalitos*, dispersas em zonas amorfas. Vale ressaltar que a cristalinidade confere aos polímeros maior densidade, maior resistência e menor dureza, devido ao empacotamento das macromoléculas que se verifica nestas zonas (LIMA, 2015). A Figura 2.4 esquematiza a presença dos cristalitos em um polímero semicristalino.

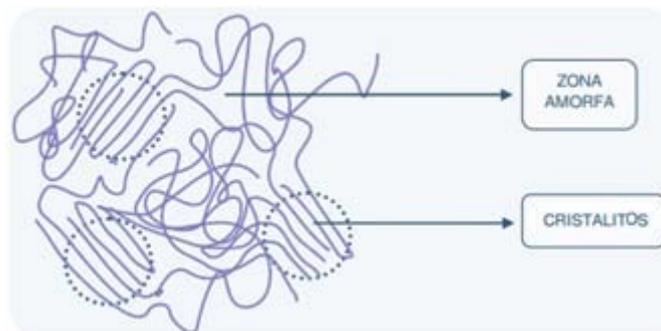


Figura 2.4 – Representação esquemática dos cristalitos em um polímero semicristalino (LIMA, 2015).

Existem vários tipos de polietilenos, cujas propriedades variam drasticamente com o grau de ramificação das cadeias. A presença dos ramos é a principal responsável pelas diferenças das propriedades físicas, tais como densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade do fundido. Nesse contexto, quanto maior é o grau de ramificação, menor é a cristalinidade e menor é a coesão intermolecular (AKCELRUD, 2007).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é constituído por macromoléculas pouco ramificadas, apresentando grande cristalinidade e alta resistência química e mecânica (FÉREZ, 2007). A percentagem de cristalinidade pode atingir 90 % em volume (LIMA, 2015). Por sua vez, o polietileno de baixa densidade (PEBD) é formado por macromoléculas muito ramificadas e apresenta grau de cristalinidade e resistências

química e mecânica menores que o PEAD (FÉREZ, 2007). Contudo, esses materiais apresentam excelentes flexibilidade e transparência.

Além desses, existe um polietileno com propriedades intermediárias às do PEAD e o PEBD, conhecido como polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). O PEBDL se distingue do PEAD e o PEBD, sobretudo pela maior resistência à tração, ao rasgo progressivo e à perfuração, melhor resistência ao impacto a temperaturas mais baixas e melhor resistência ao craqueamento térmico (FÉREZ, 2007). Attalla *et al.*(1983) compararam o polietileno de baixa densidade linear com o polietileno de baixa densidade e verificaram que o PEBDL é mais cristalino, por causa do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas (ATTALLA *et al.*, 1983).

A Tabela 2.5 apresenta algumas propriedades características dos diferentes tipos de polietilenos.

Tabela 2.5– Propriedades características dos distintos tipos de polietileno (FÉREZ, 2007).

Polímero	Grau de ramificação	Intervalo de ponto de fusão, °C	Densidade aparente, g/mL	Resistência, dureza	Alongamento
PEAD	Baixo	125 – 135	0,94 – 0,96	Alta	Baixos
PEBDL	Médio	115 – 125	0,92 – 0,94	Média	Médios
PEBD	Alto	105 – 110	0,91 – 0,92	Escassa	Altos

Além dos polietilenos mencionados, outro polietileno empregado em uma ampla gama de aplicações industriais é o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), que apresenta massa molar entre três e seis milhões de Da (RODA, 2010). A massa molar extremamente elevada proporciona a esse polímero uma viscosidade no estado fundido tão alta que o índice de fluidez, medido a 190 °C com uma carga de 21,6 kg, se aproxima de zero (COUTINHO *et al.*, 2003). O PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93 – 0,94 g/cm³), branco e opaco, com cristalinidade em torno de 45%. É muito resistente a vários produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes) e é um material polimérico quase totalmente inerte, o que torna seu uso adequado em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas (COUTINHO *et al.*, 2003).

O mais novo membro da família do polietileno é o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), com densidade aproximadamente igual a 0,865 g/cm³ e que oferece maior resistência, mais flexibilidade e melhores propriedades ópticas em relação

ao PEBDL (COUTINHO *et al.*, 2003).O principal uso do PEUBD é como resina modificadora, principalmente para polietileno de alta e baixa densidade e polipropileno.

Na Tabela 2.6 são apresentadas algumas aplicações características dos diferentes tipos de polietilenos.

Tabela 2.6 – Aplicações características dos distintos tipos de polietileno (COUTINHO *et al.*, 2003).

Polietileno	Aplicações
PEAD	Baldes, bacias, brinquedos, banheiras infantis, tampas para garrafas, bombonas, potes para alimentos, frascos, caixas, tanques, tubos para rede de saneamento e de distribuição de gás, embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, sacos de lixo e sacolas de supermercados.
PEBD	Filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes para embalagens de alimentos líquidos e sólidos, embalagens de produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimentos de fios e cabos, tubos, mangueiras, tampas flexíveis e sacolas.
PEBDL	Filmes para uso industrial, fraldas descartáveis, absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimentos de fios e cabos, filmes para embalagens de aves e de pão, tampas para utilidades domésticas, recipientes, artigos flexíveis e peças em geral.
PEUAPM	<u>Mineração</u> : revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos; <u>Indústria Química</u> : tubos, bombas, válvulas, filtros e misturadores; <u>Indústria Alimentícia e Bebidas</u> : guias para linhas de embalagem, transportadores, bombas e bicos de enchimento; <u>Papel e Celulose</u> : tampas de caixa de sucção, régua e perfis; <u>Indústria Têxtil</u> : tacos, guias, mancais e redutores de ruído; <u>Outras</u> : galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos.
PEUBD	Resina modificadora para PEAD, PEBD e PP. São ideais para produzir filmes para embalagens de líquidos.

Em comparação com boa parte dos plásticos, o polietileno apresenta menor resistência, menor dureza e rigidez. Apesar disso, apresenta grande capacidade de ser esticado e resistência ao impacto muito alto, inclusive a baixas temperaturas, tornando o uso ideal para fabricação de embalagens (FÉREZ, 2007).

Em resumo, o polietileno é um termoplástico padrão, que apresenta amplo volume de fabricação devido às boas propriedades térmicas, ópticas e mecânicas. Além disso, a facilidade de modificação da estrutura molecular o torna apto para uma grande quantidade de aplicações, como visto na Tabela 2.6.

2.1.3.2. Polipropileno

O Polietileno (PP) é uma resina termoplástica produzida a partir do gás propileno, sendo ao lado do polietileno uma das principais poliolefinas existentes no mercado. O PP apresenta uma ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento (FONSECA, 2010). A Figura 2.5 apresenta a reação química esquemática usada para obtenção do polipropileno.

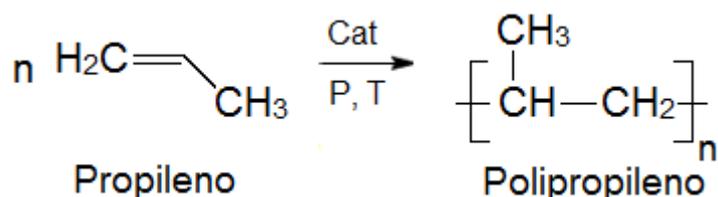


Figura 2.5 – Representação esquemática da polimerização do propileno.

O PP é um polímero hidrocarboneto linear sem qualquer insaturação. As propriedades do polipropileno são influenciadas por vários parâmetros, sendo que o mais importante é a estrutura molecular. O PP apresenta um grupo metila ligado à cadeia polimérica principal e, por isso, três configurações são teoricamente possíveis: isotático, sindiotático e atático.

A maior parte do polipropileno comercial é do tipo isotático (cerca de 97 % do volume comercializado), em que todos os grupos metilas estão orientados para o mesmo lado da cadeia. No tipo atático, que corresponde a cerca de 3 % do volume comercializado, os grupos metilas estão distribuídos de forma aleatória. Já o tipo sindiotático, que é pouco encontrado em produtos comerciais e só é produzido com catalisadores metalocênicos, os grupos metilas se distribuem de forma alternada na cadeia (HMC POLYMERS, 2015). A Tabela 2.7 apresenta algumas propriedades características para os diferentes tipos de polipropileno.

As resinas de polipropileno são semicristalinas, com baixa densidade, oferecendo bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas. O PP apresenta como característica a elevada rigidez, a boa resistência ao impacto, a baixa condutividade elétrica, a alta dureza superficial, a baixa absorção de umidade, a fácil coloração, a fácil moldagem, a elevada resistência química e a não toxicidade (FONSECA, 2010). As propriedades de resistência podem ser significativamente aumentadas ou melhoradas com auxílio de reforços de fibra de vidro (VICK, 2015).

Tabela 2.7 – Propriedades características dos polipropilenos com diferentes configurações (KENT, 1992).

Propriedade	Isotático	Sindiotático	Atático
Densidade, g/cm ³	0,92 – 0,94	0,89 – 0,91	0,85 – 0,90
Ponto de fusão, °C	165	135	30 – 40
Solubilidade em hidrocarbonetos a 20 °C	Nenhuma	Média	Alta
Limite de escoamento	Alto	Médio	Muito Baixo

O polipropileno é uma das poliolefinas mais vendidas no mundo, principalmente pela grande versatilidade e pelo baixo custo (FONSECA, 2010). O PP pode ser facilmente processado por moldagem a sopro, por injeção, por extrusão de filmes e de filamentos, sendo utilizado em tubos e conexões para indústria química, como revestimento e na fabricação de tanques, brinquedos, filmes, copos descartáveis, embalagens para alimentos e cosméticos, tampas em geral, seringas de injeção, peças para máquinas de lavar, autopeças (para-choques, pedais, lanternas, ventoinhas), entre outros (VICK, 2015).

2.1.4. Aditivos nos plásticos

Como visto anteriormente, os plásticos afetam virtualmente toda atividade na vida moderna, sendo que muitas das atividades humanas dependem inteiramente desses materiais (BPF, 2015). Os polímeros utilizados em materiais plásticos são geralmente inofensivos. No entanto, eles raramente são utilizados na forma pura (SINGH *et al.*, 2012). Em quase todos os plásticos comerciais, os polímeros são combinados com uma mistura complexa de materiais para melhorar a capacidade de processamento e para modificar as propriedades de uso final e o desempenho do produto (DEANIN, 1975). Esses materiais misturados aos polímeros são conhecidos como *aditivos*.

Alguns aditivos são adicionados pelo próprio fabricante durante a síntese ou polimerização. Contudo, normalmente é o transformador que os incorpora, em função da aplicação final. A Tabela 2.8 apresenta uma lista dos principais tipos de aditivos usados na fabricação de plásticos, juntamente com as respectivas funções e alguns exemplos.

Os aditivos são misturados aos polímeros em quantidades relativamente pequenas, de maneira geral em proporções menores a 5 % em massa. Por outro lado,

quando são adicionados em proporções entre 10 e 70 % em massa, recebem o nome de ingredientes de mistura (ARTUNDUAGA, 2002).

Tabela 2.8 – Principais aditivos usados na fabricação de plásticos, respectivas funções e exemplos (ARTUNDUAGA, 2002; PIATTI *et al.*, 2005; SINGH *et al.*, 2012).

Aditivo	Função	Exemplos
Carga de reforço	Melhorar as propriedades em tração, compressão, abrasão, tenacidade, estabilidade térmica e dimensional.	Serragem, pó de sílica, areia, argila, cerâmica, talco, vidro, filamentos de carbono e qualquer polímero sintético, na forma de fibras ou partículas de materiais inorgânicos.
Extensores	Reduzir o custo do material.	Carbonato de cálcio, sílica, argila talco e cinza.
Plastificante	Aumentar a flexibilidade, ductilidade e tenacidade dos polímeros. Diminuir a dureza e a rigidez do material.	Ftalatos, epóxidos e fosfatos.
Estabilizante térmico	Impedir a decomposição por aquecimento.	Estabilizadores líquidos de Ba e Zn
Estabilizante UV	Evitar a decomposição causada por raios UV solares.	Benzofenonas, benzotriazoles e fotoestabilizadores de aminas impedidas.
Retardador de chamas	Reduzir a inflamabilidade.	Inorgânicos: Alumina tri-hidratada (ATH), óxido de antimônio e borato de zinco. Orgânicos: ésteres fosfóricos e compostos halogenados.
Lubrificante	Ajudar as moléculas fluírem durante a formação da resina e melhorar a aparência do produto final.	Estearatos metálicos, amidas e ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos, ceras de hidrocarbonetos e polietilenos de baixo peso molecular.
Antioxidante	Minimizar a oxidação provocada por oxigênio e ozônio atmosféricos	Fenólicos (bifenóis, polifenóis, butil-hidroxitolueno), aminas aromáticas, tioésteres, organofosforados
Pigmentos	Conferir a cor desejada.	Dióxido de titânio e óxido de ferro.
Antiestáticos	Reduzir o acúmulo de cargas eletrostáticas na superfície dos plásticos.	Compostos quaternários de amônio, ésteres fosfóricos e ésteres polietilenoglicol.
Biocida	Inibir a degradação por micro-organismos.	Ésteres de ácido p-hidroxibenzoico, N-(triclorometilto)-4-ftalamida, bis(tri-n-butil-estanho) e bis(8-quinolinato) de cobre.

Os polímeros em geral não requerem somente um único tipo de aditivo, mas uma mistura de vários deles. Por isso, o que determina a seleção final dos vários aditivos é o comportamento do conjunto, já que em alguns casos, enquanto se melhora uma certa propriedade, pode-se observar perda em outra (ARTUNDUAGA, 2002). Vale ressaltar ainda que os aditivos não são usualmente baratos, mas como reduzem os custos de produção e aumentam a durabilidade dos produtos, eles permitem uma economia do consumidor e ao mesmo tempo ajudam a conservar as reservas de matérias-primas do mundo (BPF, 2015).

2.2. PROCESSOS DE RECICLAGEM DOS PLÁSTICOS

Os produtos plásticos são frequentemente apontados como grandes vilões ambientais por causa do longo tempo que requerem para degradar no ambiente (ABDI, 2009). Um exemplo bastante atual é o das sacolas plásticas utilizadas para transportes de bens de consumo. As sacolas plásticas têm sido vistas como um grande problema para os aterros sanitários e, por isso, em alguns lugares já estão sendo substituídas por sacolas de papel. Em países como Bangladesh e Taiwan e alguns estados americanos, elas foram até mesmo banidas (SILVA *et al.*, 2014). Apesar disso, os plásticos têm apresentado importância crescente no cotidiano da sociedade contemporânea, contribuindo para o desenvolvimento continuado do mundo (SINDIPLAST, 2011). Ao mesmo tempo, e até mesmo por isso, a disseminação de alternativas de reciclagem e de reuso desses materiais tem recebido atenção especial em discussões técnicas, econômicas e políticas (ABDI, 2009).

Não há uma definição única e universal para o ato da reciclagem, embora este possa ser considerado como um processo de coleta e processamento de materiais que seriam jogados fora como lixo, transformando-os em novos produtos (EPA, 2015). Portanto, ao ser descartado por pessoas e empresas, o plástico pode passar pelo processo de reciclagem, garantindo o reaproveitamento na produção de plástico reciclado, que tem muitas das características do plástico virgem comum (NANOPLASTIC, 2015).

Certos materiais não podem ser reciclados, por isso é necessário reconhecer os símbolos que identificam os materiais recicláveis mais comuns, para facilitar o encaminhamento para a reciclagem após o uso (MATTOS *et al.*, 2010). A Tabela 2.9 apresenta uma série de números padronizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), relacionados aos tipos de polímeros mais utilizados (PIATTI *et al.*,

2005). Essa simbologia é empregada no Brasil e em outros países, com exceção da Alemanha, onde a numeração vai de um a oito, sendo que o número 7 corresponde à resina ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) (FRANCHETTI *et al.*, 2003). Em outros países, o polietileno de alta densidade, representado pelo número 2, apresenta a simbologia HDPE, simplificação do nome em inglês “High-density polyethylene”. O mesmo acontece com o polietileno de baixa densidade (número 4), que recebe o símbolo LDPE, do inglês “Low-density polyethylene”.

Tabela 2.9 – Códigode identificação dos plásticos.

Código	Símbolo	Nome
	PET	Poli(tereftalato de etileno)
	PEAD	Polietileno de alta densidade
	PVC	Poli(cloreto de vinila)
	PEBD	Polietileno de baixa densidade
	PP	Polipropileno
	PS	Poliestireno
	Outros	Diferentes polímeros

Como foi visto, a reciclagem trata o plástico pós-consumo como matéria-prima, gerando a possibilidade de criação de novos produtos (OTZ, 2010). O polietileno de alta densidade reciclado pode ser utilizado para a fabricação de embalagens para alguns produtos, como a água sanitária. Outros casos incluem os filmes de polietileno de baixa densidade usados na fabricação de lonas plásticas, o poli(tereftalato de etileno) usado na indústria têxtil, o poli(cloreto de vinila) usado na construção civil e o polipropileno usado em utilidades domésticas, como baldes, são alguns exemplos de reutilização de produtos (SILVA *et al.*, 2014).

Por meio da reciclagem, é possível reduzir o consumo de matéria-prima de origem fóssil, retornando o resíduo ao processo produtivo e fechando assim o ciclo industrial (SILVA *et al.*, 2014). Para isso, faz-se necessário investimento em ações de conscientização e educação dos municípios, do setor produtivo e dos demais integrantes da sociedade, quanto ao consumo e descarte adequado dos materiais plásticos (SINDIPLAST, 2011). Infelizmente, segundo uma pesquisa realizada pelo Ciclosoft (2014), apenas 17 % dos municípios brasileiros oferecem serviços de coleta seletiva (CICLOSOFTE, 2014).

Além das vantagens já mencionadas, a reciclagem de plásticos traz outros benefícios para a população e o meio ambiente (EPA, 2015):

- Reduz a quantidade de resíduos enviados para aterros e incineradores;
- Ajuda a manter a limpeza das cidades;
- Diminui a poluição do ar e das águas;
- Evita a poluição a partir da redução da necessidade de explorar novas fontes de matérias-primas;
- Diminui o consumo de energia (é possível economizar até 50 % de energia com o uso de plástico reciclado, CEMPRE, 2015);
- Gera empregos e renda.

Apesar das muitas vantagens, o índice de reciclagem de plásticos no Brasil é considerado um valor ainda muito baixo. De acordo com um estudo do Ciclosoft, em 2014 os plásticos ocupavam a segunda posição na composição gravimétrica da coleta seletiva no país, com 24 % (CICLOSOFTE, 2014). Nesse mesmo ano, em países como Suíça, Áustria, Alemanha e Bélgica, as taxas de reciclagem e recuperação de energia atingiram mais de 90 % (PLASTICS EUROPE, 2015). Em alguns países a prática é impositiva e regulada por legislações complexas e custosas para a população local, diferentemente do Brasil, onde a reciclagem acontece basicamente de forma espontânea (OTZ, 2010).

Na literatura, as técnicas de reciclagem de plásticos aplicadas nos resíduos sólidos urbanos (RSU) são classificadas em (KIPPER, 2005; ACHILIAS *et al.*, 2007a; GOODSHIP, 2007; AL-SALEM *et al.*, 2009; AL-SALEM *et al.*, 2010; OZT, 2010; PANDA *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2012):

- Reciclagem primária: Também chamada de reciclagem pré-consumo, diz respeito à recuperação dos resíduos na própria indústria geradora, para a produção de

produtos com características de desempenho equivalentes às daqueles produtos fabricados a partir de resinas virgens. Fazem parte desses resíduos os artefatos defeituosos e as aparas provenientes dos moldes ou dos setores de corte. Dessa maneira, a matéria-prima normalmente vem limpa e identificada. O processo produtivo envolve geralmente triagem, moagem, lavagem e secagem, podendo ainda sofrer processo de extrusão ou injeção de moldes. Caso a reciclagem primária seja realizada em filmes plásticos, poderá haver um processo de aglutinação (pós-secagem), a fim de dar mais peso aos flocos (gerados na moagem) facilitando o processamento.

- Reciclagem secundária: Também chamada de reciclagem mecânica pós-consumo, é o reprocessamento de materiais poliméricos simples (formados por somente um tipo de resina) utilizando meios mecânicos. Esses materiais provêm de aterros, usinas de compostagem, sistemas de coleta seletiva, associação de catadores e eventualmente de resíduos industriais. Podem vir misturados com diferentes tipos de produtos, demandando uma boa separação para seu reaproveitamento.

- Reciclagem terciária: consiste na conversão de resíduos plásticos em produtos químicos por meio de processos termoquímicos. Tais processos têm como base a despolimerização total, chegando aos monômeros, ou degradação parcial, resultando em compostos que podem ser convertidos em matérias-primas para a produção de resinas virgens e outras substâncias de interesse para a indústria, como gases e líquidos combustíveis.

- Reciclagem quaternária: é o processo de recuperação de energia por intermédio do tratamento térmico aplicado aos resíduos plásticos. Nesse caso, os produtos não são transformados em um novo artefato plástico, embora constitua forma eficaz para reduzir o volume de materiais orgânicos descartados e reduzir o consumo de óleo usado para geração de energia.

De acordo com Kipper (2005), se for considerado o processo de reciclagem a que o resíduo plástico deve ser submetido, existem apenas três modos de classificação, cada um deles relacionado com o processo de transformação utilizado para a reciclagem de plásticos (KIPPER, 2005). De acordo com essa classificação, a reciclagem se divide em mecânica, térmica e química. A Tabela 2.10 relaciona os tipos de reciclagem com suas respectivas definições.

Tabela 2.10 – Nomes padrões usados para os processos de reciclagem de plásticos (GOODSHIP, 2007).

Definição	Tipo de Reciclagem
Reciclagem primária	Reciclagem mecânica
Reciclagem secundária	Reciclagem mecânica
Reciclagem terciária	Reciclagem química
Reciclagem quaternária	Reciclagem energética

2.2.1. Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica engloba a reciclagem primária e a secundária, sendo que a diferença entre essas duas categorias diz respeito à origem e qualidade da matéria-prima (OZT, 2010). Este tipo de reciclagem é restrito aos termoplásticos, porque os termofixos não podem ser remodelados pelo efeito do calor (YLÄ-MELLA, 2005).

O processo de reciclagem mecânica se inicia com a separação dos plásticos do restante dos componentes dos resíduos sólidos urbanos. Este passo é realizado manualmente, se antes não houver ocorrido uma coleta seletiva (FÉRES, 2007). Algumas tecnologias vêm sendo introduzidas a fim de permitir a separação automática dos diferentes tipos de plásticos, usando como suporte técnicas de fluorescência de raios-X, espectrometria de infravermelho, separação eletrostática e flotação (PANDA *et al.*, 2010). Contudo, os elevados custos inibem o uso destas técnicas de separação em escala industrial (OZT, 2010; PANDA *et al.*, 2010). Em seguida, o material plástico deve ser lavado para remover sujeiras e contaminantes (YLÄ-MELLA, 2005). Por fim, o material é granulado, fundido ou parcialmente fundido e moldado para dar lugar a outros produtos (FÉRES, 2007), como resumidamente ilustrado na Figura 2.6.

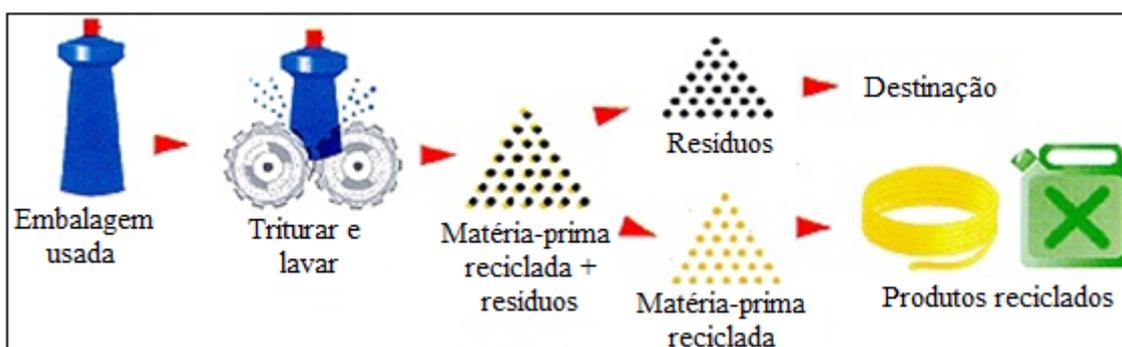


Figura 2.6 – Principais etapas da reciclagem mecânica (OPLASTICO, 2016).

O processo de reciclagem mecânica pode ser dificultado quando os plásticos provenientes de resíduos domésticos estão contaminados com resíduos biológicos ou, mais usualmente, estão misturados com diferentes tipos de plásticos (PANDA *et al.*, 2010). Isto ocorre porque a reciclagem mecânica é limitada pelo grau de compatibilidade entre os diferentes tipos de polímeros. Portanto, a presença de um polímero disperso numa matriz de um segundo polímero pode alterar drasticamente as propriedades e impedir a possibilidade de usá-lo nas aplicações convencionais (YLÄ-MELLA, 2005). Outro problema com essa técnica é a presença em resíduos plásticos de produtos feitos da mesma resina, mas com cor diferente, o que normalmente confere uma cor acinzentada indesejável ao plástico reciclado (YLÄ-MELLA, 2005).

Por causa da deficiência na cor e também das propriedades plásticas, o material plástico reciclado obtido desse modo apresenta qualidade inferior à do material original. Por isso, o produto resultante dessa técnica encontra grandes limitações de mercado, o que resulta na redução da rentabilidade da aplicação desse tipo de reciclagem (FÉRES, 2007; OZT, 2010; PANDA *et al.*, 2010). Além disso, a reciclagem mecânica pode degradar algumas propriedades do material reciclado por conta da cisão das macromoléculas nas altas temperaturas de processamento.

Paula *et al.* (2005) investigaram a preparação por reciclagem mecânica e a caracterização de resíduos de PEBD aluminizado (de embalagens TetraPak ©) misturados com PEAD/PEBD reciclado e resina virgem de PE. Ambos os grupos foram adicionados em frações de 10 % em peso até um máximo de adição de 90 % em peso para cada grupo de misturas. Os autores concluíram que a capacidade de processamento, propriedades mecânicas, resistência química e absorção de água são dependentes das composições da mistura. Em relação à compatibilidade química, todas as misturas apresentaram maior resistência química aos agentes orgânicos quando comparados com os reagentes inorgânicos. Além disso, a fração de PEAD/PEBD reciclado exibiu um aumento da absorção de água, possivelmente devido à presença de poliamidas usadas nos componentes das embalagens. Vale ressaltar que a água absorvida está relacionada com a estabilidade dimensional dos componentes plásticos. Assim, esta característica torna-se, em algumas situações, um fator de restrição em aplicações tecnológicas (PAULA *et al.*, 2005).

Em outro estudo, realizado por Koleski *et al.* (2007), o polipropileno expandido produzido a partir da reciclagem dos resíduos originários do sistema de produção de autopeças foi reutilizado nas porcentagens de 3, 5 e 10 % junto com a matéria prima

original. Dentre as técnicas utilizadas para avaliação dos produtos, foram feitos testes de compressão, deformação, variação dimensional a 100 %, absorção de água/1 dia e absorção de água/7 dias, além de avaliação financeira e ambiental. Os autores concluíram que é possível utilizar misturas de resíduos de polipropileno expandido e resina virgem para confecção das peças até uma quantidade de 3 %, a fim de conservar as qualidades físicas das peças. Além disso, segundo os autores, a reutilização dos resíduos produz ganho ambiental, pois gera economia de matéria-prima e reduz o volume a ser despejado em aterros industriais (KOLESKI *et al.*, 2007).

2.2.2. Reciclagem energética¹

A reciclagem energética envolve a produção de energia na forma de calor, vapor e eletricidade a partir da queima tanto de resíduos urbanos quanto de resíduos plásticos (AL-SALEM *et al.*, 2009), como ilustrado na Figura 2.7. Este é um método de reciclagem que tem crescido muito nos últimos anos, sendo amplamente utilizado em países desenvolvidos como Japão, Estados Unidos, Alemanha, dentre outros (PLASTIVIDA, 2016).

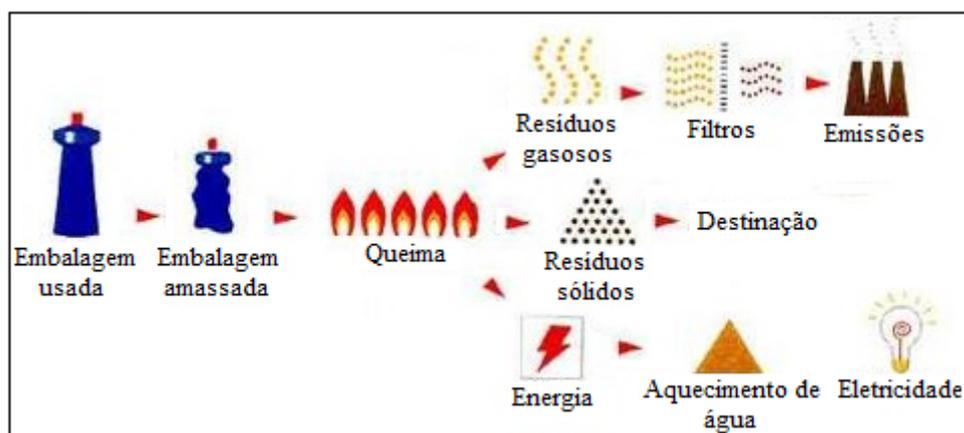


Figura 2.7 – Principais etapas da reciclagem energética (OPLASTICO, 2016).

Os resíduos são queimados em um forno industrial com temperaturas em torno de 1.000 °C. Os gases quentes são aspirados para uma caldeira de recuperação, onde é

¹ Apesar do termo “reciclagem energética” ser comumente utilizado na literatura para se referir ao processo que transforma os resíduos urbanos (lixo) em energia elétrica ou térmica, talvez a melhor expressão seja o de “reaproveitamento energético”.

produzido vapor. Este vapor é utilizado para acionar o gerador de energia térmica ou elétrica, dependendo da tecnologia implantada (PLASTIVIDA, 2016). Os novos sistemas de incineração são equipados com dispositivos de controle de poluição do ar capazes de capturar contaminantes particulados e emissões gasosas, garantindo procedimento extremamente seguro para o meio ambiente, durante e depois da queima realizada na reciclagem energética (SANTOLERI, 2016).

Os materiais plásticos apresentam um elevado poder calorífico (PANDA *et al.*, 2010) e a produção de água e dióxido de carbono na combustão os torna semelhantes a outros combustíveis à base de petróleo (AL-SALEM *et al.*, 2009). A Tabela 2.11 apresenta o poder calorífico de alguns polímeros, em comparação com alguns combustíveis e mistura de resíduos plásticos.

Tabela 2.11 – Valores caloríficos dos plásticos, comparados com combustíveis comuns e resíduos plásticos domésticos (AL-SALEM *et al.*, 2009).

Item	Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)
Polietileno	43,3 – 46,5
Polipropileno	46,5
Poliestireno	41,9
Querosene	46,5
Gás combustível	45,2
Óleo combustível	42,5
Petróleo	42,3
Mistura de resíduos plásticos domésticos	31,8

Além do elevado poder calorífico dos plásticos, que os tornam convenientes fontes de energia, este tipo de reciclagem pode constituir uma alternativa atrativa para disposição dos resíduos, apresentando benefícios significativos (AL-SALEM *et al.*, 2009; OZT, 2010; OLIVEIRA, 2012; PLASTIVIDA, 2016).

1. Redução imediata do volume e massa dos resíduos sólidos urbanos (90 – 99 % em volume);
2. Requer muito menor quantidade de solo que os aterros sanitários;
3. Reduz drasticamente os impactos ambientais causados pela existência de aterros;
4. A planta de incineração pode ser construída nas proximidades das fontes geradoras dos RSU, reduzindo custos decorrentes de transportes;

5. O custo de implantação e operação pode ser compensado pela venda de energia;

6. O processo de reciclagem energética é muito flexível, podendo adaptar-se sem problemas a diferentes tipos de materiais;

7. As emissões gasosas provenientes das plantas de incineração podem ser controladas, conforme exigências da legislação.

No entanto, a incineração também pode causar problemas, sendo frequentemente criticada pelas seguintes razões:

1. Os incineradores exigem elevados investimentos operacionais e de capital;
2. Não é um método completo de eliminação de resíduos sólidos, já que são geradas cinzas que devem ser eliminadas por outros métodos;
3. Alguns materiais não deveriam ser incinerados, porque apresentam alto valor agregado, não são bons combustíveis ou geram gases nocivos à saúde ou ao ambiente.

Contudo, o uso dessa técnica de eliminação dos resíduos sólidos urbanos em geral, e mais precisamente dos plásticos, pode ser dificultado ainda mais por causa das emissões de substâncias nocivas como subprodutos de combustão (FÉRES, 2007). Uma série de preocupações ambientais estão associadas à emissão de determinados poluentes atmosféricos, como o CO₂, NO_x e SO_x. Entretanto, a combustão dos resíduos plásticos também é conhecida por gerar compostos orgânicos voláteis (COV), fumaça (matéria particulada), metais pesados ligados a materiais particulados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), dibenzofuranos policlorados (PCDF) e dioxinas (AL-SALEM *et al.*, 2009), além de emissões de ácido clorídrico procedente da incineração do poli(cloreto de vinila) (PVC) ou de qualquer outro polímero clorado.

Algumas substâncias cancerígenas (HAPs, nitro-HAPs, dioxinas) foram identificadas em partículas suspensas no ar provenientes da incineração ou da queima de polímeros sintéticos tais como PVC, PET, PS e PE (AL-SALEM *et al.*, 2009). Apesar disso, os gases de combustão em processos térmicos (em geral) e de combustão (em particular) podem ser capturados e removidos por técnicas de adição de amônia na câmara de combustão, arrefecimento do gás de combustão, neutralização do ácido, adição de carbono ativado e filtração (AL-SALEM *et al.*, 2009).

Todas essas considerações mostram a necessidade de exercer um controle exaustivo do processo, no caso de se utilizar a combustão como via de eliminação de resíduos sólidos para seu aproveitamento energético (FÉRES, 2007).

Chen *et al.* (2007) propuseram uma tecnologia de combustão O₂/RFG ou O₂/CO₂ modificada, em que o oxigênio puro é misturado com gás de combustão reciclado e ar para servir de gás de alimentação. Foram investigados, por abordagens teórica e experimental, efeitos de diferentes composições do gás de alimentação e razões do gás de combustão reciclado sobre as características de emissão de CO₂, CO e NO_x durante a incineração de plásticos. Os cálculos teóricos indicaram um aumento das emissões de CO₂ com o aumento das concentrações de O₂ no gás de alimentação e das proporções de gás de combustão reciclado (CHEN *et al.*, 2007).

Os resultados experimentais, por outro lado, não apresentaram as mesmas tendências dos cálculos teóricos. Quando a concentração de O₂ no gás de alimentação e a razão de gás de combustão reciclado aumentam, as taxas de fluxo totais e pressões do gás de alimentação se reduzem. A mistura de resíduos sólidos e gás de alimentação foi incompleta e a formação de CO₂ diminuiu. Além disso, a emissão de CO reduziu quando a concentração de O₂ no gás de alimentação e a razão de gás de combustão reciclado aumentaram. Por fim, a emissão de NO_x aumentou gradualmente com o aumento da razão do gás de combustão reciclado em baixas concentrações de O₂, mas diminuiu em altas concentrações de O₂ (CHEN *et al.*, 2007). Isso mostra que o gás de combustão precisa ser controlado e adaptado à carga de plástico combustível.

Com base no que foi visto, é possível realizar reciclagem energética de forma correta. A Plastivida entende que essa é uma alternativa ambientalmente correta, economicamente viável e socialmente recomendável. Além disso, como mencionado no início dessa seção, esta solução já é uma realidade em vários países desenvolvidos e emergentes, onde cerca de 150 milhões de toneladas/ano de lixo são destinados a mais de 850 usinas de geração de energia, todas perfeitamente adequadas às mais rígidas normas ambientais (SILVA *et al.*, 2011).

2.2.3. Reciclagem química

A Reciclagem química de plásticos, também conhecida como reciclagem terciária, é baseada em processos tecnológicos avançados que convertem materiais plásticos em moléculas menores, normalmente líquidos ou gases, na presença ou

ausência total de oxigênio (AL-SALEM *et al.*, 2009; FÉRES, 2007). Esse método proporciona produtos que vão desde monômeros até misturas de compostos que encontram aplicações como fontes de produtos químicos valiosos e combustíveis (YLÄ-MELLA, 2005). Portanto, os processos de reciclagem química podem ser classificados em três principais áreas:

1. Reciclagem com formação de combustíveis (gasolina, gás liquefeito de petróleo, GLP, e óleo diesel);
2. Reciclagem com formação de monômeros;
3. Reciclagem com formação de produtos químicos industriais.

Dependendo dos tipos de plásticos recicláveis, composição desejada e peso molecular dos produtos, muitos métodos diferentes de reciclagem química podem ser implementados dentro das áreas descritas acima (YLÄ-MELLA, 2005). A Figura 2.8 ilustra as categorias de reciclagem química de plásticos e borrachas.



Figura 2.8 – Alternativas para reciclagem química de resíduos plásticos e de borracha (AGUADO *et al.*, 1999).

- Hidrogenação: O polímero é degradado por ações combinadas de calor, hidrogênio e eventualmente catalisadores. A hidrogenação conduz à formação de produtos altamente saturados, evitando a presença de olefinas nas frações líquidas, o que favorece o uso como combustível sem tratamento adicional (YLÄ-MELLA, 2005). Além disso, essa técnica promove a remoção de heteroátomos, tais como cloro (Cl), nitrogênio (N) e enxofre (S), sob a forma de compostos voláteis. A maioria dos processos de hidrogenação requer a presença de catalisadores bifuncionais para promover as reações de adição de hidrogênio. Um catalisador típico inclui metal de

transição, tais como paládio (Pd), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e ferro (Fe), suportado em sólidos ácidos, como alumina, zeólitas, sílica-alumina amorfa e zircônia sulfatada (PANDA *et al.*, 2010). Dentre as desvantagens desse processo destacam-se o custo do hidrogênio e a necessidade de operar sob pressão elevada (AGUADO *et al.*, 1999).

- Gaseificação: Pode ser considerado um processo de oxidação parcial. Utiliza oxigênio ou vapor para conduzir predominantemente a uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) (PANDA *et al.*, 2010). Essa mistura é também conhecida como gás de síntese por causa da aplicação em uma variedade de sínteses químicas, tais como do metanol, amônia e ácido acético (YLÄ-MELLA, 2005). A rentabilidade do processo de gaseificação depende em grande parte do valor e das aplicações do gás de síntese. Quando o oxigênio ou o ar é utilizado como um agente de gaseificação, o teor deve ser mantido baixo, a fim de evitar a oxidação completa para dióxido de carbono (CO₂) e água. Na gaseificação não é necessário separar os diferentes tipos de polímeros e é possível misturar os resíduos plásticos com outros resíduos sólidos que não sejam plásticos antes do processo. Por esses motivos, esse método é eficiente para o tratamento de resíduos poliméricos. A gaseificação pode ser promovida por catalisador metálico, que é tipicamente adicionado em soluções aquosas (AGUADO *et al.*, 1999). Apesar dos princípios da gaseificação de resíduos poliméricos puros serem semelhantes aos da gaseificação de material carbonoso, certos detalhes têm que ser levados em conta quando os resíduos plásticos e de borracha são processados (YLÄ-MELLA, 2005), como a heterogeneidade dos materiais de partida, o problema da alimentação dos plásticos derretidos altamente viscosos e a possível formação de compostos corrosivos tais como o ácido clorídrico (HCl) (AGUADO *et al.*, 1999).

- Despolimerização química: É o método mais estabelecido para reciclagem química de plásticos, embora se restrinja à reciclagem de polímeros de condensação, tais como poliamidas, poliésteres, nylon e poli(tereftalato de etileno), não existindo muitas aplicações para decomposição de outros polímeros (PANDA *et al.*, 2010). Durante o processo de despolimerização química, o polímero é quebrado para gerar o monômero original (YLÄ-MELLA, 2005). Os monômeros reciclados são idênticos aos usados na preparação de polímeros virgens; conseqüentemente, os plásticos preparados a partir de ambos os monômeros (frescos e produtos finais despolimerização) têm características e qualidade semelhantes (AGUADO *et al.*, 1999). Dependendo do agente químico utilizado para decompor o polímero, podem ser usadas diferentes rotas de despolimerização, como a glicólise, a metanólise, a hidrólise e a amonólise.

- Tratamentos térmicos: É um termo coletivo usado para descrever diferentes métodos e processos de degradação de materiais poliméricos por tratamento a altas temperaturas em atmosfera inerte (YLÄ-MELLA, 2005). Esses métodos são utilizados principalmente para a reciclagem química de polímeros de adição. O processo é geralmente conduzido a temperaturas entre 350 e 900 °C e resulta na formação de um carvão carbonizado (resíduos sólidos) e uma fração volátil, que pode ser separada em óleo de hidrocarbonetos condensáveis constituídos por parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos e aromáticos, e um gás de não condensáveis de elevado valor calorífico (PANDA *et al.*, 2010). A proporção de cada fração e a composição exata depende principalmente da natureza dos resíduos plásticos, mas também das condições do processo (AGUADO *et al.*, 1999). A extensão e a natureza destas reações dependem tanto da temperatura de reação quanto do tempo de residência dos produtos da zona de reação, um aspecto que é afetado principalmente pelo tipo de reator (YLÄ-MELLA, 2005; PANDA *et al.*, 2010). No entanto, a degradação térmica de materiais poliméricos de baixo peso molecular requer temperaturas elevadas e apresenta como desvantagem a formação de uma gama muito ampla de produtos (PANDA *et al.*, 2010).

- Craqueamento catalítico e reforma: Nesse processo, as cadeias poliméricas são quebradas pelo efeito de um catalisador, que promove reações de cisão (AGUADO *et al.*, 1999). Na verdade, a degradação do plástico avança em muitos casos pela combinação dos efeitos catalíticos e térmicos, que não podem ser isolados (YLÄ-MELLA, 2005). Há muitas vantagens no craqueamento catalítico em relação ao craqueamento térmico. Por exemplo, as moléculas dos polímeros começam a quebrar em temperaturas mais baixas e o processo catalítico é mais rápido que o processo térmico, por causa da energia de ativação mais baixa. A presença de catalisadores na degradação catalítica também melhora a qualidade e seletividade dos produtos, gerando produtos com distribuição mais estreita de número de átomos de carbono, com picos de composição nos hidrocarbonetos mais leves (PANDA *et al.*, 2010). Todos estes fatores mostram o enorme potencial do craqueamento catalítico para a conversão de resíduos poliméricos em componentes valiosos. No entanto, este método também está sujeito a algumas desvantagens, como a desativação do catalisador causada pela deposição de resíduos carbonáceos e por venenos presentes nos resíduos, tais como cloro (Cl) e compostos nitrogenados (AGUADO *et al.*, 1999). Uma ampla variedade de catalisadores tem mostrado eficácia para promover a decomposição de materiais plásticos: catalisadores de Friedel-Crafts, sólidos ácidos e básicos, sólidos bifuncionais,

dentre outros. Os catalisadores mais comuns utilizados para o craqueamento de plásticos são sólidos ácidos, principalmente alumina, sílica-alumina amorfa e zeólitas (YLÄ-MELLA, 2005).

2.2.3.1. Pirólise de polímeros

A pirólise, também conhecida como termólise (do grego *piro* = fogo, *termo* = calor e *lise* = quebra), é a técnica mais comum de reciclagem química, em que os resíduos sólidos são degradados termicamente na ausência de oxigênio (PANDA *et al.*, 2010). Semanticamente, o termo *termólise* é mais apropriado do que pirólise, pois fogo implica a presença de oxigênio e, portanto, de intermediários reativos e de suporte de oxigênio (BUEKENS, 2006). Apesar disso, o termo “pirólise” será usado ao longo do documento por conta do uso amplo na literatura.

A pirólise é um processo de decomposição química e térmica, geralmente levando a moléculas menores. Normalmente este procedimento de reciclagem gera três frações de produtos: uma sólida, uma líquida e uma gasosa, como ilustrado na Figura 2.9. Esses produtos podem ser utilizados nas indústrias petroquímica e química ou podem ser queimados e usados para aquecimento (CILIZ *et al.*, 2004).

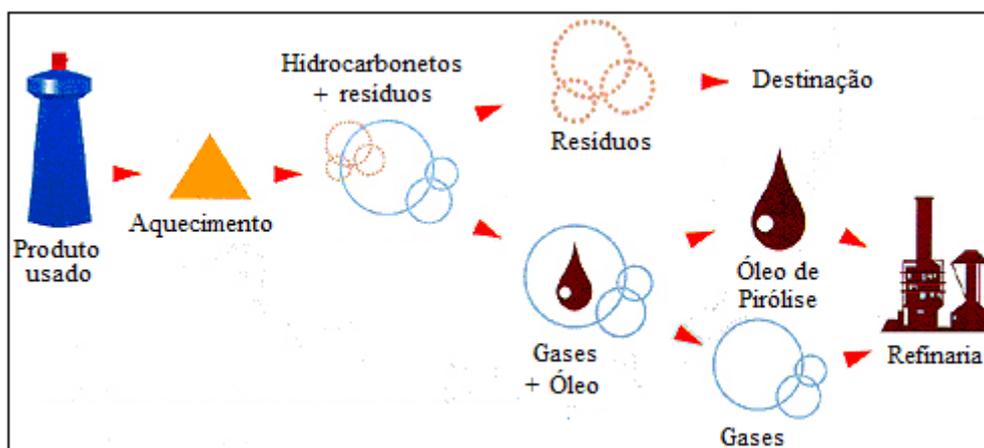


Figura 2.9 – Principais etapas do processo de pirólise (OPLASTICO, 2016).

A fração sólida é similar ao coque ou à graxa e é formada pelo que se conhece como resíduo carbonáceo (KAHLOW, 2007). Este resíduo é constituído por carbono e representa a perda total de hidrogênios do material original pirolisado, sendo, portanto, o produto de degradação máxima. Por causa de certas condições experimentais, como por exemplo, a baixa temperatura de aquecimento, é possível encontrar na fração sólida

parte do material original que não foi totalmente degradado e somente permanece como material fundido que solidifica posteriormente (FÉRES, 2007).

Os gases gerados na degradação dos plásticos são constituídos de hidrocarbonetos de cadeias curtas e apresentam elevado poder calorífico. Os gases podem ser usados para fornecer energia para o próprio processo de pirólise, podendo reduzir notavelmente os custos de reciclagem (FÉRES, 2007).

Os hidrocarbonetos gasosos obtidos pela reciclagem terciária também podem ser separados para obtenção de matérias-primas para a produção de produtos químicos (FÉRES, 2007). Por exemplo, o etileno encontrado na fração gasosa pode ser utilizado para a produção de polietileno, cloreto de vinila, estireno e outros produtos de interesse. O propileno, outro gás obtido na fração gasosa, pode ser empregado na fabricação do polipropileno, da acetona e ser ainda um intermediário para a produção de espumas de poliuretano (WILLIAMS *et al.*, 1997). Os dois gases citados podem ser separados do restante dos hidrocarbonetos gasosos por meio do processo de craqueamento a vapor, que é o principal método industrial utilizado para produzir as olefinas mais leves.

Parte dos vapores obtidos da degradação dos materiais plásticos condensa, formando o que se denominada como fração líquida. Esta fração é formada por hidrocarbonetos de cadeia mais longa do que os hidrocarbonetos encontrados na fase gasosa, podendo ser novamente craqueada para gerar produtos gasosos (FÉRES, 2007). Por exemplo, o produto conhecido como *nafta* formado por uma mistura de parafinas, cicloparafinas e compostos aromáticos, pode ser degradado pra produzir etileno como produto principal e propileno como subproduto, materiais de grande interesse para a indústria química, como foi comentado anteriormente (WILLIAMS *et al.*, 1997; JOO *et al.*, 2001).

A fração líquida obtida no processo pirolítico também pode ser utilizada como combustível, já que apresenta uma boa combustibilidade e alto valor calorífico. Os líquidos obtidos contêm compostos comparáveis com compostos presentes na gasolina. O único problema é a gama de produtos que esta fração líquida pode conter. Por isso, esta fração deve ser refinada para estreitar o espectro de compostos que contêm e aproximá-la mais da composição das gasolinas comerciais. A Tabela 2.12 apresenta um estudo realizado por Zadgaonkar (2016) em que foram comparadas diferentes propriedades do combustível produzido a partir de resíduos plásticos e da gasolina regular.

Tabela 2.12 – Comparação entre o combustível de resíduos plásticos e gasolina comercial (ZADGAONKAR, 2016).

Propriedades	Gasolina Comercial	Combustível obtido de resíduos plásticos
Cor, visual	Laranja	Amarelo pálido
Densidade específica a 28 (°C)	0,7423	0,7254
Densidade específica a 15 (°C)	0,7528	0,7365
Poder calorífico superior (kcal kg ⁻¹)	11210	11262
Poder calorífico inferior (kcal kg ⁻¹)	10460	10498
Grau API	56,46	60,65
Teor de enxofre (% massa)	0,1	< 0,002
Ponto de fulgor (Abel) (°C)	23	22
Ponto de fluidez (°C)	< -20	< -20
Ponto de névoa (°C)	< -20	< -20

Com base na Tabela 2.12, fica evidente que o óleo produzido a partir de resíduos plásticos assemelha-se à gasolina normal em todos os aspectos. Além disso, o custo de produção também é relatado por Zadgaonkar como sendo muito menor (ZADGAONKAR, 2016).

A proporção de cada uma das frações obtidas (sólido, líquido e gás) na degradação dos plásticos a partir do processo de pirólise depende de uma série de variáveis, tais como temperatura, tempo de residência, velocidade de aquecimento e outras condições de operação (KIRAN *et al.*, 2000; PANDA *et al.*, 2010).

A reação de pirólise pode ainda ser conduzida com ou sem a presença do catalisador. Por conseguinte, a reação pode ser considerada térmica ou catalítica. A pirólise térmica ou não catalítica de poliolefinas é um processo endotérmico que requer considerável quantidade de energia (PANDA *et al.*, 2010). O principal inconveniente dessa técnica é que os materiais plásticos apresentam baixa condutividade térmica, o que torna necessário o emprego de temperaturas elevadas para que a degradação térmica ocorra de forma completa (FÉRES, 2007).

Geralmente, o craqueamento térmico resulta em líquidos com baixo índice de octano e quantidades de resíduos mais elevadas a temperaturas moderadas. Por isso, esta técnica é usualmente ineficiente para produzir combustíveis na faixa da gasolina (PANDA *et al.*, 2010).

A adição de catalisador melhora a conversão e a qualidade do combustível. Em comparação com a pirólise puramente térmica, a adição de catalisador na pirólise de poliolefinas (PANDA *et al.*, 2010):

1. Reduz significativamente a temperatura e o tempo de reação na degradação, aumentando as taxas de conversão para uma ampla gama de polímeros em temperaturas muito mais baixas do que com a pirólise térmica;

2. Proporciona melhor controle sobre a distribuição de hidrocarbonetos nos produtos. Enquanto a pirólise térmica resulta em uma ampla variedade de hidrocarbonetos variando de C₅ a C₂₈, a seletividade dos produtos na faixa da gasolina (C₅ a C₁₂) é melhorada pela presença de catalisadores. Portanto, os óleos obtidos por meio da pirólise catalítica contêm menos olefinas e hidrocarbonetos ramificados e mais conteúdo aromático;

3. Aumenta os rendimentos dos produtos gasosos.

A pirólise de uma espécie molecular consiste em diversas reações que ocorrem simultaneamente ou sequencialmente umas as outras. No caso de um polímero, ocorre a pirólise de moléculas grandes e também pequenas. Além da decomposição térmica, os produtos da pirólise podem reagir entre si, gerando novos compostos. Em alguns casos, pode ocorrer a formação de produtos de condensação complexos que constituem os resíduos sólidos. Esses resíduos podem conter até mesmo moléculas maiores do que o polímero inicial (MOLDOVEANU, 2005).

De modo geral, o processo de pirólise aplicado na eliminação de plásticos é considerado uma sequência complexa de reações químicas, que gera uma ampla distribuição de produtos. Nesse tipo de degradação não é obtido um produto, mas faixas de hidrocarbonetos. Por isso, etapas posteriores de separação e purificação para uso na indústria podem ser necessárias (FÉRES, 2007).

Devido às características que a pirólise apresenta, esta pode ser considerada uma técnica interessante para a reciclagem de materiais plásticos. Entretanto, é necessário introduzir algumas melhoras no processo, a fim de otimizar a quantidade de energia empregada, bem como a geração seletiva de produtos de interesse para as indústrias (FÉRES, 2007). O desenvolvimento e a implementação do processo de pirólise para materiais poliméricos tem sido objeto de estudo para diversos trabalhos na literatura (WILLIAMS *et al.*, 1999a; KIRAN, *et al.*, 2000; MARCILLA *et al.*, 2001;

SHARYPOV *et al.*, 2002; CILIZ *et al.*, 2004; KIM *et al.*, 2004; LÓPEZ *et al.*, 2010; GRAUSE *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2013; IBÁÑEZ *et al.*, 2014; OBEID *et al.*, 2014).

2.3. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO (PE)

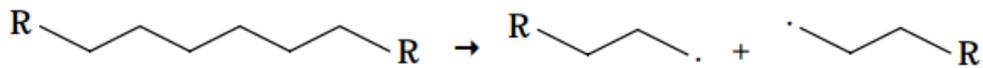
O polietileno é uma poliolefina que corresponde a aproximadamente 34 % das resinas termoplásticas consumidas no Brasil (ABIPLAST, 2015), sendo um dos principais polímeros presentes em resíduos sólidos urbanos. A reciclagem desse material e dos polímeros em geral pode ser realizada na presença ou não de um catalisador. Dessa maneira, podem ser evidenciados dois mecanismos bem diferenciados de degradação: mecanismo térmico e mecanismo catalítico. A seguir, são detalhadas as distintas reações pertencentes em cada uma das etapas constituintes de ambos os mecanismos.

2.3.1. Degradação térmica do PE

A degradação térmica de polímeros é um assunto de considerável interesse para muitos propósitos práticos (MOLDOVEANU, 2005). Esse tipo de decomposição ocorre quando os polímeros são aquecidos a temperaturas elevadas, tendo como resultado moléculas menores (DEMIRBAS, 2004). A forma como ocorre o processo depende das condições experimentais, das quais as mais importantes são a temperatura de aquecimento, o tipo de polímero usado e o tempo de residência (MOLDOVEANU, 2005; PIERELLA *et al.*, 2005; PANDA *et al.*, 2010).

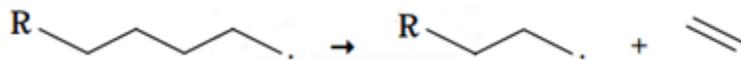
O comportamento térmico dos polímeros pode ser atribuído à estrutura molecular e ao mecanismo de degradação (KIRAN *et al.*, 2000). O processo térmico de decomposição do polietileno consiste na formação de radicais livres e etapas de abstração de hidrogênio (KIRAN *et al.*, 2000; CEAMANOS *et al.*, 2002; DEMIRBAS, 2004). O mecanismo é composto pelas etapas de iniciação, propagação e terminação, que podem ser descritas do seguinte modo (FÉRES, 2007):

a) Iniciação: consiste na quebra aleatória inicial do polímero, dando lugar aos radicais primários que podem conter vários átomos de carbono.



Essa etapa de iniciação pode ocorrer em ligações fracas carbono-carbono da cadeia, de grupos laterais ao longo da cadeia ou impurezas presentes na mistura (WILLIAMS *et al.*, 1999b). Como consequência, os produtos iniciais, que dão sequência ao processo radicalar, variam, promovendo assim um amplo leque de possibilidades para a produção de produtos de degradação (FÉRES, 2007).

b) Propagação: várias reações podem ocorrer nessa etapa. Uma possibilidade é a quebra na posição β do radical primário formado na etapa de iniciação, conduzindo à geração de um composto insaturado na extremidade e um novo radical livre.

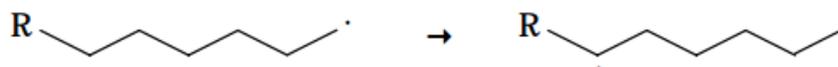


Por causa da ruptura, o radical obtido deve primeiramente ser estabilizado para prosseguir com o processo, mediante a transferência de hidrogênio (WILLIAMS *et al.*, 1999b). A transferência de hidrogênio pode ser inter ou intramolecular. As possíveis rotas de estabilização e transferência são apresentadas na sequência.

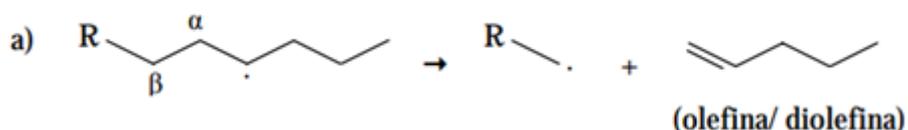
- Rota 1:

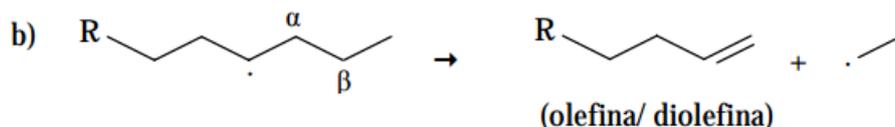
A Rota 1 é constituída por dois passos básicos e o resultado do processo é a produção de um composto insaturado (FÉRES, 2007):

1. Transferência intramolecular de hidrogênio, que envolve a transferência de um átomo de hidrogênio de um carbono a outro na própria cadeia (WILLIAMS *et al.*, 1999b).



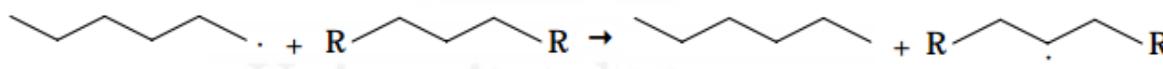
2. Quebra da ligação na posição β em relação ao radical.





- Rota 2:

A Rota 2 é constituída por um único passo: transferência intermolecular. Essa etapa pressupõe a abstração de um hidrogênio da cadeia vizinha, tendo como resultado um composto saturado.



Geralmente, na degradação do polietileno a transferência intramolecular é o mecanismo dominante, devido à abundância de átomos de hidrogênio na estrutura principal do polímero (WILLIAMS *et al.*, 1999b).

As reações de formação de monômeros e de transferência de hidrogênio que aparecem na etapa de propagação são muito influenciadas por fatores como temperatura, pressão e quantidade de hidrogênios presentes na molécula (MASTRAL *et al.*, 2003). A reação de formação de monômeros ou ruptura β é muito mais favorecida a altas temperaturas, gerando um número maior de radicais curtos, que tendem a evoluir por meio de reações que produzem parafinas (transferência intermolecular). Se, por outro lado, a molécula apresenta grande quantidade de hidrogênio, as reações de transferência e posterior quebra na posição α são favorecidas diante das simples rupturas na posição β . Além disso, a natureza do material que é degradado também influencia os produtos obtidos, sendo gerada nessa etapa uma quantidade considerável de monômeros constituintes do polímero, resultantes das primeiras quebras do radical primário (FÉRES, 2007).

Da combinação de todos os processos de estabilização, são obtidos, em maior ou menor proporção da etapa de propagação, um composto saturado, um insaturado e um novo radical livre, que podem seguir quaisquer das rotas descritas anteriormente ou ainda podem seguir para a etapa de terminação (FÉRES, 2007).

c) Terminação: é a etapa em que ocorre a recombinação dos radicais.

Na etapa final de degradação do polietileno, podem ser destacadas dois tipo de reações: recombinação e desproporcionamento.

- Recombinação: trata-se da união de dois radicais para a formação de uma nova molécula.



- Desproporcionamento: consiste na combinação das espécies envolvidas, formando um alcano e uma olefina como produtos finais.



Como observado, a degradação térmica segue um mecanismo radicalar em que a estabilidade dos radicais envolvidos determina as reações favorecidas em cada uma das etapas. Por isso, de maneira geral o tipo de material a ser degradado influencia as distintas etapas do processo (FÉRES, 2007).

No caso específico do polietileno, as transferências intermoleculares produzidas favorecem a formação de radicais terciários, que são mais estáveis que os primários ou secundários (BOCKHORN *et al.*, 1999). Isso explica o fato das reações de estabilização via transferência de hidrogênio serem favorecidas na etapa de propagação, ao invés das rupturas na posição β iniciais que formam os monômeros. O resultado dessa via preferencial é uma pequena quantidade de monômero, obtendo-se no processo de degradação térmica uma mistura de hidrocarbonetos saturados e insaturados de distintos tamanhos (BOCKHORN *et al.*, 1999; FÉRES, 2007). Portanto, a degradação térmica do polietileno não é adequada para a obtenção de quantidades significativas de eteno, produto de grande interesse industrial.

Conesa *et al.* (1994) pirolisaram o polietileno de alta densidade entre 500 e 900 °C num reator de leito fluidizado e sugeriram que os óleos e os resíduos sólidos são produtos primários do processo de degradação e que o aumento da produção de gás com o aumento da temperatura é um resultado das reações de craqueamento secundário. Nesse estudo, os autores concluíram que a formação de metano, benzeno e tolueno é favorecida com tempos altos de residência, mas que etano, etileno, propano, propileno, butano, buteno e pentano sofrem craqueamento em diferentes taxas, a depender de faixa de tempos de residência e de temperatura consideradas (CONESA *et al.*, 1994).

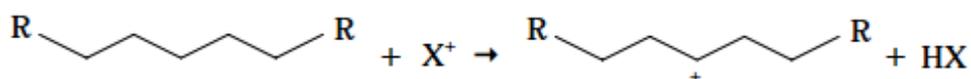
2.3.2. Degradação catalítica do PE

A degradação catalítica de plásticos oferece potencial para recuperação seletiva de frações químicas úteis, devido à influência na distribuição dos produtos (GARFORTH *et al.*, 1997). O mecanismo desse tipo de degradação se assemelha a um mecanismo iônico, que envolve diferentes tipos de reações elementares (PARK *et al.*, 1999). A seguir serão detalhadas as diferentes etapas que descrevem esse tipo de mecanismo (FÉRES, 2007).

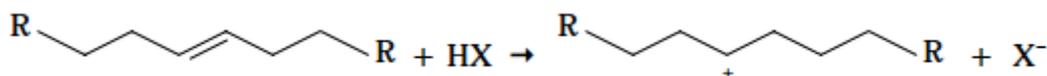
a) Iniciação: o primeiro passo do processo ocorre na superfície externa ou nas aberturas dos poros do catalisador (GARFORTH *et al.*, 1997). As macromoléculas do polímero, por apresentarem grande tamanho para penetrar nos poros, reagem nos sítios ativos da superfície externa dos cristais do catalisador.

A iniciação pode ocorrer preferencialmente sobre defeitos da cadeia do polímero (BUEKENS e HUANG, 1998). Nessa etapa, duas reações podem ocorrer: a abstração de um hidrogênio da molécula do polímero, por causa da ação dos sítios ácidos de Lewis, ou a adição de um próton a ligações carbono-carbono da molécula, pela ação dos centros ácidos de Brønsted (GARFORTH *et al.*, 1997; PARK *et al.*, 1999).

- Abstração de um átomo de hidrogênio:

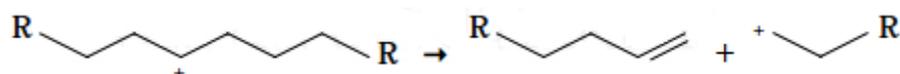


- Adição de um próton:



O processo de abstração também pode ser provocado por uma cadeia iônica (R^+) de baixo peso molecular existente no meio reacional (FÉRES, 2007).

Os íons gerados nesse processo podem ser estabilizados a partir da ruptura na posição β , dando lugar a uma olefina e a um novo composto iônico, dependendo da ocorrência de reações de transferência de hidrogênio, isomerização, etc (BUEKENS e HUANG, 1998; FÉRES, 2007).



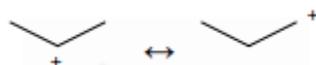
b) Propagação: o peso molecular dos produtos obtidos da ruptura inicial pode ser reduzido por conta de sucessivas quebras promovidas por parte dos sítios ácidos do catalisador ou de cadeias iônicas e cisão da cadeia, obtendo-se uma fração oligomérica (aproximadamente $C_{30} - C_{80}$). Estes fragmentos de polímeros difundem pelo interior do catalisador e continuam reagindo nos centros ácidos internos, provavelmente por cisão β direta de íons carbônios de final de cadeia, levando à formação de gases, por um lado, e de uma fração líquida (cerca de $C_{10} - C_{25}$), por outro (BUEKENS e HUANG, 1998).

Sabendo que as reações ocorrem principalmente no interior dos poros do catalisador, percebe-se que o tamanho dos poros apresenta grande importância na seleção dos produtos obtidos (FÉRES, 2007).

As principais reações na etapa de propagação são detalhadas a seguir.

- Isomerização: essa reação ocorre rapidamente na presença de catalisadores. Dois tipos de isomerização podem ocorrer nas reações que envolvem carbocátions: isomerização de carga ou isomerização de um substituinte ao longo da cadeia (FÉRES, 2007).

A isomerização de carga se dá por meio da transferência de átomos de hidrogênio, tendendo a formar íons mais estáveis.

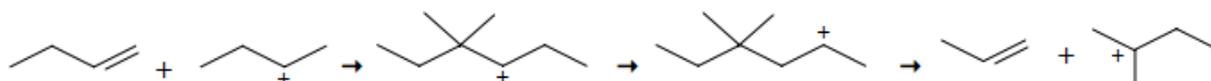


A isomerização de um substituinte conduz à geração de íons ramificados.



- Alquilação: consiste no processo contrário ao do craqueamento catalítico. Na reação de craqueamento da maioria dos materiais, esse processo é favorecido em temperaturas de reação inferiores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já em temperaturas elevadas, a degradação do material avaliado é dominante (FÉRES, 2007).

- Desproporcionamento: baseia-se na formação de uma ligação carbono-carbono entre um carbocátion e uma olefina, seguido de um reordenamento da molécula e a ruptura na posição β , resultando em outra olefina e um novo carbocátion (FÉRES, 2007).



- Ciclização e aromatização: consiste na reação contrária ao craqueamento de cicloparafinas. Acontece pela presença de olefinas no meio reacional, formando a partir da reação de desidrogenação compostos aromáticos (BUEKENS e HUANG, 1998).

Park *et al.* (1999) investigaram a degradação catalítica do polietileno (PE) em um reator de leito fixo composto de um forno e um leito de craqueamento catalítico. Os catalisadores utilizados nesse estudo foram catalisadores sólidos ácidos, sílica-alumina e zeólitas (HZSM-5, zeólita natural e zeólita Y) em uma faixa de temperaturas de 450 a 500 °C. Os autores também compararam os produtos obtidos na degradação catalítica com os obtidos na degradação térmica. A distribuição dos produtos pode ser verificada na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Distribuição de produto (% em peso) na degradação catalítica do polietileno (PE) a 450 °C por 1 hora (PARK *et al.*, 1999).

Catalisador	Gás	Líquido	Resíduo
Térmico	48,3	51,7	0
SA	66,0	34,0	0
HY 5.5	75,8	14,9	9,3
HZSM-5(22)	88,4	10,9	0,7
HZSM-5(44)	78,5	21,5	0
HNZ	34,9	65,1	0
HNZ/Ni	64,3	35,7	0

SA, sílica-alumina;
HNZ, zeólita natural.

Em comparação com a degradação térmica do PE, todos os catalisadores usados mostraram um alto rendimento de gases, com exceção da zeólita natural. O catalisador HZSM-5 foi o que produziu a maior quantidade de produto gasoso, porque os fragmentos inicialmente craqueados podem difundir através dos poros do ZSM e reagir

nas cavidades criadas na interseção de dois canais, gerando mais produtos gasosos. Por outro lado, a zeólita natural (HNZ) apresentou maior rendimento de líquido. Isso ocorreu por causa da estrutura do poro, que é caracterizada por dois canais principais paralelos na direção c. Por sua vez, os catalisadores HY e AS são conhecidos por apresentarem tamanhos de poros maiores do que o HNZ, gerando maiores quantidades de gases que a zeólita natural (PARK *et al.*, 1999).

Os autores listaram ainda a distribuição de produtos referente aos líquidos obtidos para todos os catalisadores, como mostra a Tabela 2.14.

Do resultado observado para a distribuição de produto líquido da degradação catalítica de PE, verifica-se que os líquidos provenientes dos catalisadores HZSM-5 contêm uma maior quantidade de aromáticos, que constitui a fração da gasolina. Isso ocorre porque o HZSM-5 é conhecido por ter muitos sítios ácidos de Brønsted, sendo que a aromatização é favorável nesses sítios. Os hidrogênios liberados na aromatização podem ser consumidos na hidrogenação de olefinas (PARK *et al.*, 1999).

Tabela 2.14 – Distribuição de produto líquido (% em peso) na degradação catalítica de polietileno (PE) a 450 °C por 1 hora (PARK *et al.*, 1999).

Catalisador	<i>n</i>-Parafinas	Isoparafinas	Olefinas	Naftenos	Aromáticos
Térmico	6,8	4,7	23,8	9,6	19,1
SA	5,5	18,1	49,9	9,0	17,6
HY 5.5	15,7	24,0	23,0	8,0	29,4
HZSM-5(22)	9,3	3,3	7,7	4,0	75,6
HZSM-5(44)	17,6	4,9	20,0	6,8	50,7
HNZ	3,3	10,8	51,1	11,5	23,4
HNZ/Ni	2,0	13,6	50,1	21,8	12,5

SA, sílica-alumina;
HNZ, zeólita natural.

Os catalisadores SA e HNZ resultaram em quantidades mais elevadas de isoparafinas, que também constituem a fração da gasolina, e de olefinas e quantidades menores de aromáticos do que aquelas obtidas com catalisadores HZSM-5 (PARK *et al.*, 1999). Dessa forma, de acordo com Park *et al.* (1999), os catalisadores SA, HZSM-5 e HNZ foram eficientes para a conversão de PE em produtos químicos na faixa da gasolina.

Lee *et al.* (2003) estudaram a degradação térmica e catalítica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) em um reator semi batelada agitado a 430 °C, a fim de comparar os dois métodos. Na comparação, foram avaliados os seguintes fatores: quantidade de produto obtido e a quantidade recuperada, distribuição do peso molecular e distribuição de parafina, olefina, naftaleno e aromático (PONA) no produto líquido. Na degradação catalítica foi utilizado o catalisador de craqueamento catalítico (FCC).

Os rendimentos dos produtos encontrados na degradação térmica e catalítica de resíduos de PEAD são mostrados na Tabela 2.15. Ao contrário do resultado encontrado no estudo de Park *et al.* (1999), o rendimento dos produtos gasosos na degradação catalítica não diferem daquele obtido na degradação térmica. Apesar disso, o rendimento de produto líquido aumentou para quase 80 %, enquanto que os resíduos diminuíram para cerca de 1 % (LEE *et al.*, 2003).

Tabela 2.15 – Rendimentos de gás, líquido e resíduo obtidos a partir da degradação térmica e catalítica de resíduos de PEAD a 430 °C (LEE *et al.*, 2003).

	Gás (%)	Líquido (%)	Resíduo (%)
Degradação térmica	20,0	75,5	4,5
Degradação catalítica	19,4	79,7	0,9

A Figura 2.10 apresenta a distribuição da quantidade acumulada de produto líquido, em função do tempo decorrido, para a degradação térmica e catalítica dos resíduos de PEAD. A partir da observação da Figura 2.10, os autores concluíram que, em comparação com o processo de degradação térmica, o processo de degradação catalítica resultou na diminuição da temperatura de degradação de resíduos de PEAD, bem como da temperatura de ebulição do produto líquido. Além disso, verificaram que a degradação catalítica apresentou uma produção mais rápida de líquidos do que a degradação térmica, resultante da maior taxa de produção de óleo (LEE *et al.*, 2003).

No último fator estudado, Lee *et al.* (2003) verificaram que a degradação catalítica produziu principalmente produtos com massa molar abaixo de 150 Da, tais como os componentes na faixa da gasolina, e maiores frações de olefinas (cerca de 80 %), enquanto o processo de degradação térmica resultaram distribuição de produtos bimodal e também mais altas frações de parafinas e de olefinas (LEE *et al.*, 2003).

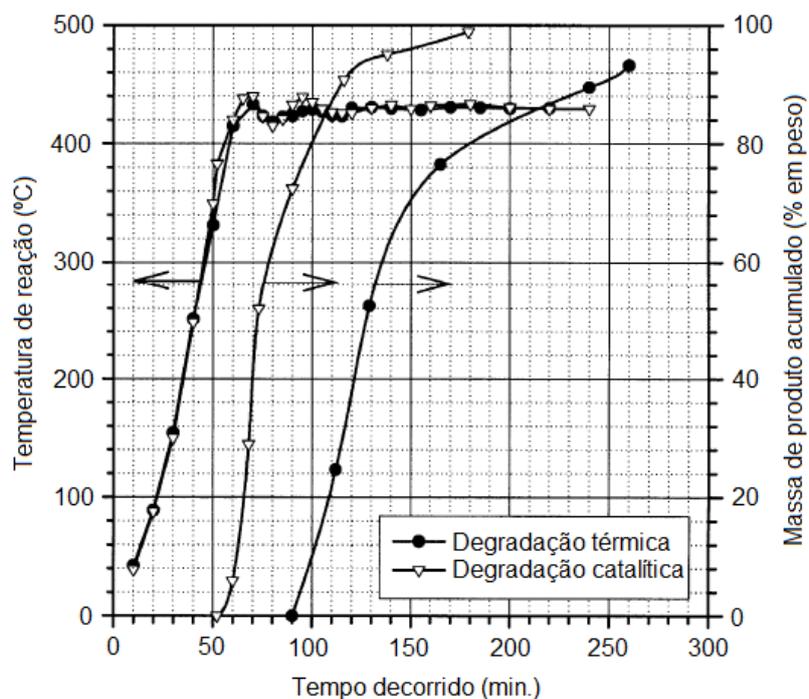


Figura 2.10 – Quantidades acumuladas de produtos líquidos obtidas a partir da degradação térmica e catalítica, usando catalisadores FCC de resíduos de PEAD a 430 °C (LEE *et al.*, 2003).

2.4. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO (PP)

Assim como o polietileno, o polipropileno é uma poliolefina de grande interesse comercial, por causa do elevado volume de produção. De acordo com Abiplast (2015), o polipropileno corresponde a 23,3 % das resinas termoplásticas consumidas no Brasil, sendo um dos principais polímeros presentes nos resíduos sólidos urbanos. A reciclagem do PP pode ocorrer na presença ou não de um catalisador. Os mecanismos térmico e catalítico de degradação do polipropileno são descritos a seguir.

2.4.1. Degradação térmica do PP

A despolimerização térmica do polipropileno é considerada como um processo radicalar, incluindo etapas de iniciação, propagação e terminação, sendo análogo ao mecanismo de degradação do polietileno. A Figura 2.11 apresenta o esquema genérico do mecanismo radicalar da degradação térmica do polipropileno.

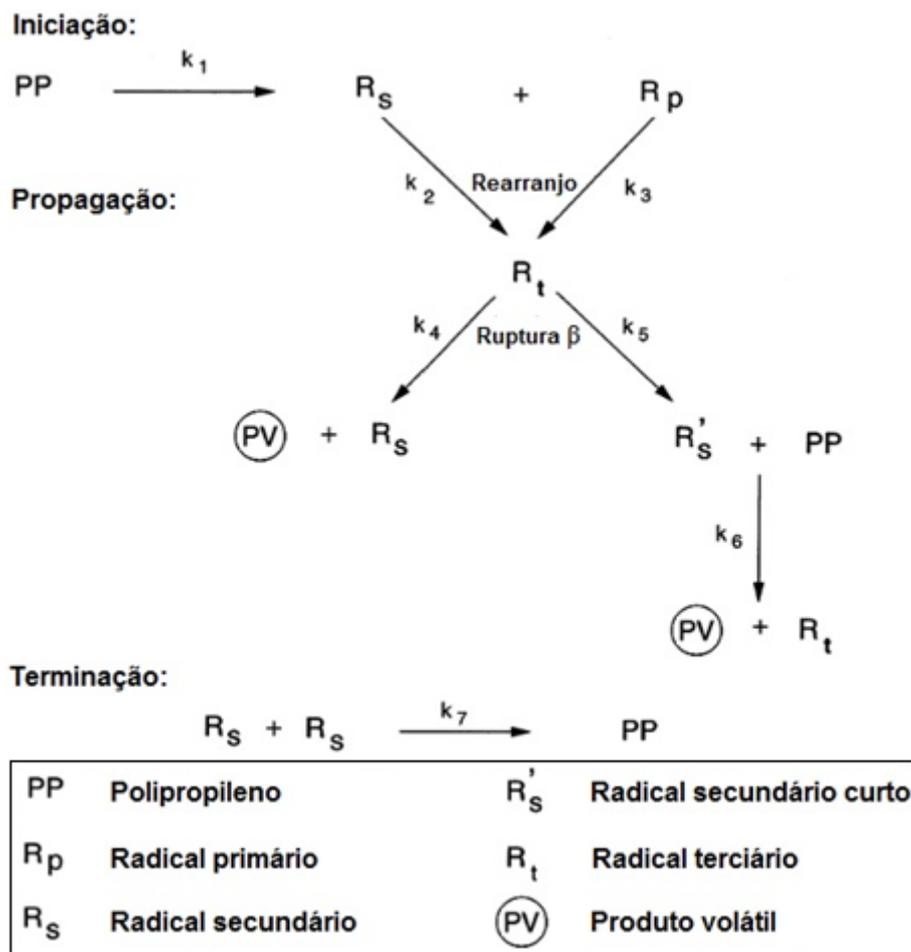


Figura 2.11 – Esquema do mecanismo radicalar da degradação térmica do polipropileno (BOCKHORN *et al.*, 1999).

Depois da quebra da ligação em radical primário (R_P) e secundário (R_S), radicais terciários (R_t) são formados via reações de rearranjo. Posteriormente, a ruptura na posição β conduz a alquenos α -olefinas (PV) e ao radical secundário de cadeia transportadora (R_S). A ruptura na posição β também leva à formação de um radical secundário curto (R'_S) e de uma cadeia polimérica de PP com uma ligação dupla na extremidade. Esse radical secundário curto é saturado via transferência de hidrogênio intramolecular e resulta em um alcano (PV). Devido à baixa concentração de alcano, fato oposto ao que ocorre na degradação de polietileno, as reações de transferência parecem desempenhar um menor papel. Por isso, parece ser razoável que cada molécula de alcano seja formada a partir de um radical secundário curto, via reações de transferência de hidrogênio intermolecular e recombinação. A cadeia transportadora não sofre reação de transferência (BOCKHORN *et al.*, 1999).

Com o avanço das reações, mais cadeias poliméricas com duplas ligações na extremidade são formadas e o caminho reacional via ruptura na posição β conduz a

dienos voláteis. Portanto, o caminho reacional via ruptura na posição α muda de um alcano para formação de um alqueno (BOCKHORN *et al.*, 1999). Devido a essa mudança, todos os produtos de pirólise formados são designados por produtos voláteis (PV) no esquema apresentado na Figura 2.11, sem que se especifiquem os compostos.

Durante a decomposição térmica de poliolefinas, tais como polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e polipropileno, pouca formação de monômero é observada. Esses polímeros formam um grande número de diferentes pequenas moléculas (com até 70 carbonos), principalmente hidrocarbonetos. A estabilidade térmica de poliolefinas é fortemente afetada pela ramificação, sendo o polietileno linear mais estável e polímeros com ramificações menos estáveis (SUMMERS e ZAIKOV, 2006).

2.4.2. Degradação catalítica do PP

A degradação catalítica do polipropileno e polietileno é mais fácil do que a degradação térmica, resultando em distribuições de produtos bastante diferentes (GARFORTH *et al.*, 1997). Tais plásticos já foram bastante estudados, sendo principalmente testados aqueles catalisadores utilizados na indústria de refinaria petroquímica (SAKATA *et al.*, 1999; LEE *et al.*, 2002; VALLE *et al.*, 2004; YANG e LIN, 2009; LIN *et al.*, 2011).

Catalisadores de craqueamento catalítico fluido (FCC) têm sido desenvolvidos para o fracionamento de moléculas grandes de hidrocarbonetos do petróleo bruto ou suas frações mais densas em hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Os principais catalisadores comerciais de FCC são sílica-alumina, zeólita A, zeólita X e Y, zeólita ZK5 e modernita. Os catalisadores à base de zeólitas apresentam maiores atividades e seletividades do que os catalisadores formados de alumino-silicato (BUEKENS e HUANG, 1998).

Dois modos de uso do catalisador podem ser distinguidos: contato com fase líquida e contato com fase vapor. Em contato com a fase líquida, o catalisador entra em contato com o plástico fundido e atua principalmente sobre os oligômeros parcialmente degradados, provenientes das cadeias poliméricas. Já em contato fase vapor, o polímero é termicamente degradado em vapores de hidrocarbonetos que então entram em contato com o catalisador (BUEKENS e HUANG, 1998).

Mecanismos de degradação catalítica similares têm sido propostos para pirólise de plásticos na presença de FCC ou outros catalisadores ácidos (UEMACHI *et al.*, 1983; VASILE *et al.*, 1985; ISHIHARA *et al.*, 1991; BUEKENS e HUANG, 1998; SAKATA *et al.*, 1999). Nesse caso, o mecanismo iônico detalhado na Seção 2.3.2 também pode ser utilizado para explicar a degradação catalítica do polipropileno.

A presença de catalisador na pirólise de plásticos apresenta muitos efeitos importantes, como a redução drástica da temperatura de pirólise para atingir uma determinada conversão; a produção de mais iso-alcenos e aromáticos no intervalo de C₅ a C₁₀, o que é altamente desejável nos hidrocarbonetos na faixa da gasolina; o aumento da taxa de reação (BUEKENS e HUANG, 1998). Com relação a este último efeito, a taxa inicial de degradação do polipropileno foi relatada por Sakata *et al.* (1996) como sendo aproximadamente igual a quatro vezes mais rápida do que a de degradação térmica não catalítica (SAKATA *et al.*, 1996).

Cardona e Corma (2002) desenvolveram um modelo cinético para o craqueamento de resíduos de polipropileno em um reator semi-batelada agitado, que leva em consideração tanto o craqueamento catalítico quanto térmico, incluindo o decaimento do catalisador e, conseqüentemente, permitindo a simulação do processo em condições operacionais diferentes. O polipropileno utilizado estava na forma de *pellets*, sem tratamento adicional, e os catalisadores estudados foram uma zeólita USY e FCC comercial em equilíbrio.

Os produtos foram separados do ponto de vista analítico em gases, hidrocarbonetos líquidos e resíduos (compostos de graxa e coque depositado no catalisador) e do ponto de vista cinético como gases, gasolina e diesel/gasóleo (CARDONA e CORMA, 2002).

Os autores supuseram que as degradações térmica e catalítica ocorrem simultaneamente quando o catalisador é introduzido no reator. Admitiram ainda que ambas ocorrem somente na fase líquida e são reações competitivas (paralelas). O craqueamento catalítico ocorre nos sítios ácidos do catalisador (mecanismo do carbocátion), enquanto que o craqueamento térmico ocorre no seio do plástico fundido (mecanismo radicalar) (CARDONA e CORMA, 2002).

Cardona e Corma (2002) consideraram também que todos os produtos obtidos na fase líquida evaporam imediatamente ao serem formados e são coletados fora do reator. Na Figura 2.12 observa-se que, quando o rendimento de diesel/gasóleo é representado graficamente como função da conversão total, não há diminuição na inclinação da reta,

que poderia indicar uma instabilidade por recraqueamento. Portanto, o recraqueamento não foi considerado (CARDONA e CORMA, 2002).

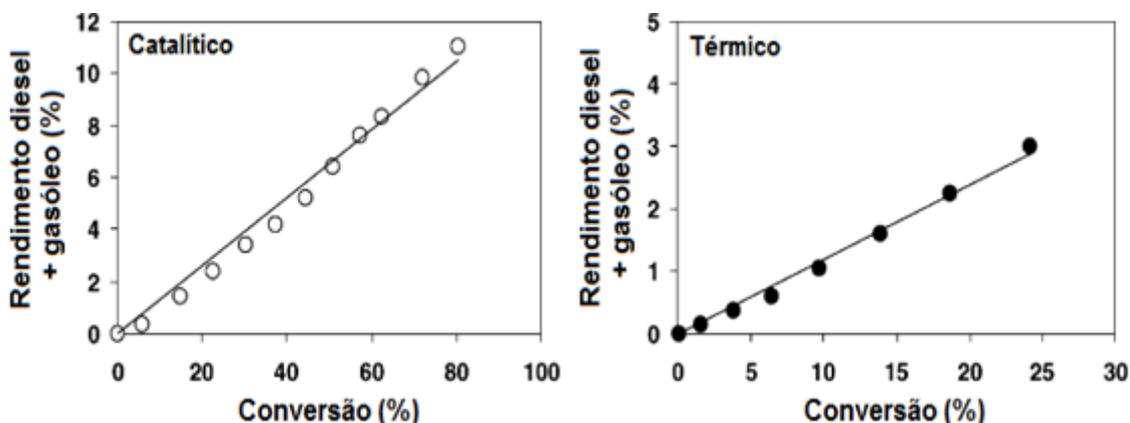


Figura 2.12 – Rendimento de diesel/gasóleo em função da conversão para craqueamento térmico (●) e catalítico (○) de PP. As condições de reação para o craqueamento catalítico com FCC comercial (0,25 – 0,42 mm) foram $T = 380\text{ °C}$ e catalisador/plástico = 1,5/35,0 (m/m) e para o craqueamento térmico, $T = 380\text{ °C}$ e 35,0 g de plástico (CARDONA e CORMA, 2002).

Foi apresentado um modelo dinâmico que, combinado com as equações de decaimento, constituíram o que os autores chamam de modelo 1 e modelo 2. A adequação dos resultados experimentais a esses modelos foi realizada por meio da minimização da soma dos quadrados dos resíduos (SSRs) com auxílio do algoritmo de Levenberg-Marquardt (CARDONA e CORMA, 2002).

Cardona e Corma (2002) observaram uma boa adequação dos resultados experimentais aos modelos propostos. Além disso, concluíram que a constante de decaimento, independente do modelo usado, diminui com o aumento da temperatura, o que corrobora o fato das reações exotérmicas de transferência de hidrogênio bimolecular que leva a coque se tornarem relativamente menos importantes com o aumento da temperatura da reação (CARDONA e CORMA, 2002).

Por fim, para todos os parâmetros analisados (conversão, produtos gasosos e fornecimento de gasolina e diesel/gasóleo), a degradação catalítica gerou melhores resultados e em menor tempo do que a degradação térmica (CARDONA e CORMA, 2002).

A degradação catalítica do polipropileno também foi investigada por Hwang *et al.* (1998). Nesse estudo, as reações foram conduzidas em um reator semi-batelada com uma vazão contínua de 20 mL/min de nitrogênio a uma faixa de 350 – 450 °C de temperatura. Os catalisadores sólidos ácidos utilizados, tais como sílica-alumina e

zeólitas (HZSM-5, zeólita natural, mordenita), foram misturados com PP num moinho de bolas com uma concentração de 10 % em peso. Os efeitos da temperatura e tempo de reação sobre a distribuição do produto também foram estudados nesse trabalho.

A partir dos experimentos realizados, observou-se que todos os catalisadores utilizados apresentaram menor quantidade de resíduo que a degradação térmica do polipropileno, como mostra a Tabela 2.16. Os catalisadores ZSM-5, sílica-alumina e zeólita natural (NZ) geraram praticamente nenhum resíduo após as 2 h de degradação catalítica a 400 °C. Os maiores teores de produtos gasosos foram produzidos por ZSM-5 e HZSM-5. Como visto anteriormente na Seção 2.3.2, referente ao estudo de Park *et al.* (1999), os fragmentos inicialmente craqueados podem difundir através dos poros de ZSM e reagir nas cavidades criadas pela interseção de dois canais. A mordenita apresentou menor atividade catalítica que o catalisador ZSM (HWANG *et al.*, 1998).

Tabela 2.16 – Distribuição dos produtos (% em peso) na degradação catalítica de PP (HWANG *et al.*, 1998).

Catalisador	Gás (% em peso)			Líquido (% em peso)			Resíduo (% em peso)		
	350°C	400°C	450°C	350°C	400°C	450°C	350°C	400°C	500°C
Térmico	6,7	13,7	16,2	9,0	75,3	81,1	84,3	11,0	2,8
ZSM-5	77,7	74,0	81,3	21,0	26,0	18,3	1,3	0	0,3
HZSM-5	79,3	66,7	69,3	18,1	33,3	30,7	2,7	0	0
SA	25,3	24,7	30,3	69,7	75,0	69,3	5,0	0,3	0,3
Z-Y4.8	13,0	27,0	21,3	20,7	68,3	78,7	66,3	4,6	0
Z-M20	5,3	19,0	23,0	3,7	25,0	77,0	91,0	56,0	0
Z-HM20	40,0	39,3	54,7	21,7	59,3	45,0	38,3	1,3	0,3
NZ	28,3	31,0	32,0	39,3	68,3	68,0	32,3	0,7	0
HNZ	30,3	25,7	24,3	51,0	74,3	75,7	18,7	0	0

(PP = 3 g, Catalisador = 0,3 g, Tempo = 120 min)

Sabe-se que a degradação térmica ocorre por um mecanismo radicalar e resulta em muitos oligômeros pela transferência de hidrogênio de átomos de carbono terciários ao longo da cadeia polimérica para o sítio do radical. No entanto, a degradação catalítica ocorre geralmente por meio de um mecanismo iônico e produz vários isômeros. A Tabela 2.17 mostra a distribuição do produto líquido para os catalisadores SA, ZSM-5 e HNZ a 400 °C durante 2 h de degradação (HWANG *et al.*, 1998).

Tabela 2.17 – Distribuição de produto líquido na degradação catalítica de PP a 400 °C
(HWANG *et al.*, 1998).

Catalisador	n-Parafina	i-Parafina	Olefina	Nafteno	Aromático
SA	0,9	21,1	45,7	9,6	22,7
HZSM-5	2,7	9,7	36,6	6,9	44,1
HNZ	3,1	15,9	47,9	12,7	20,4

Segundo os autores, a sílica-alumina, HZSM-5, e HNZ são catalisadores eficazes para a conversão de polipropileno para produtos químicos na faixa da gasolina. Entre os catalisadores testados, o HZSM-5 produziu a maior quantidade de aromáticos e a menor quantidade de olefinas. SA e HNZ mostraram aproximadamente a mesma distribuição de parafinas, olefinas, naftenos e compostos aromáticos. O HZSM-5 é bem conhecido por apresentar uma elevada seletividade para a transformação de alcanos, devido ao efeito estérico e para os processos de aromatização. Portanto, supõe-se que o HZSM-5 acelera a aromatização por conta da desidrociclicização, quando comparada à formação de olefina. SA e HNZ aumentam preferencialmente a formação de iso-parafina e hidrogenação de olefinas por transferência de hidrogênio (HWANG *et al.*, 1998).

Em outro estudo realizado por Tekin *et al.* (2012), a pirólise de resíduos de polipropileno foi realizada num reator de leito fixo a 500 °C. Sais básicos (Na_2CO_3 e K_2CO_3), bases (NaOH e KOH) e ácidos de Lewis (AlCl_3 , ZnCl_2 e FeCl_3) foram utilizados como aditivos no processo de pirólise. Os efeitos dos aditivos, tanto sobre a distribuição dos produtos quanto na composições do óleo, foram investigados.

Os resultados da pirólise de resíduos de PP na ausência e presença de sais básicos, bases e ácidos de Lewis são apresentados na Figura 2.13. Como pode ser visto, as distribuições de produtos nas corridas térmica e catalítica com aditivos foram semelhantes. A diferença entre as bases e os outros aditivos é que as bases produziram ceras como produtos, enquanto que os sais básicos e os ácidos de Lewis produziram produtos líquidos, nas mesmas condições. Portanto, as bases apresentam um efeito negativo sobre o rompimento dos resíduos de PP (TEKIN *et al.*, 2012).

O rendimento líquido da corrida com AlCl_3 foi ligeiramente maior do que o da corrida térmica e os aditivos utilizados neste trabalho, exceto as bases, não alteraram significativamente as distribuições de produtos em comparação com a pirólise térmica (TEKIN *et al.*, 2012).

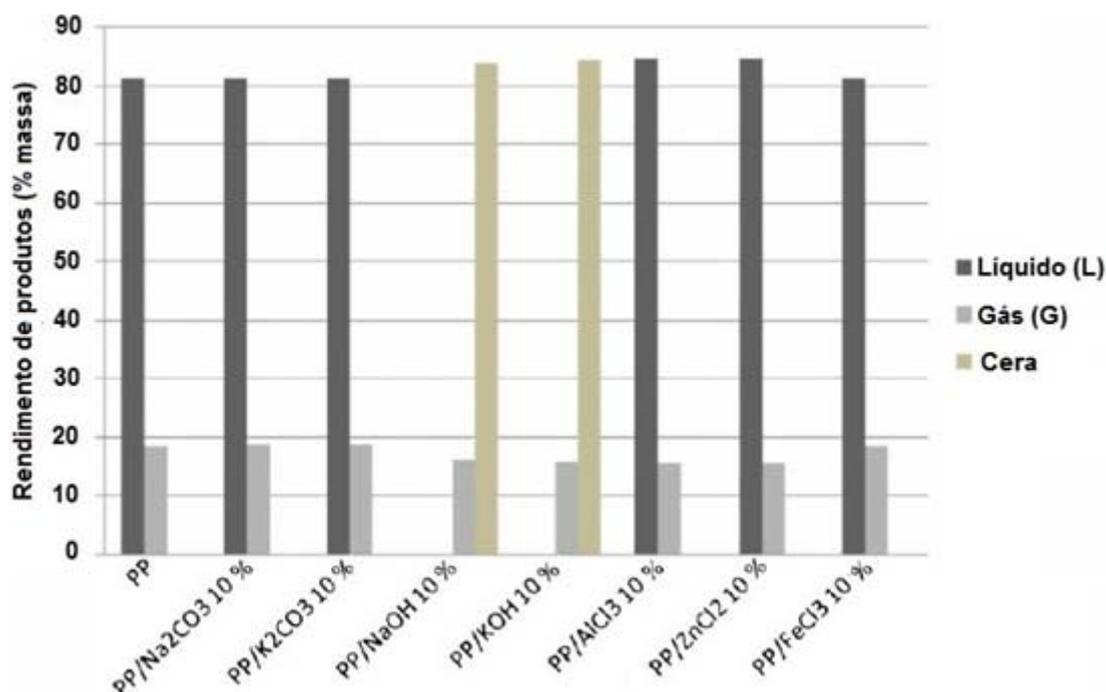


Figura 2.13 – Rendimentos dos produtos derivados da pirólise térmica e catalítica de resíduos de PP a 500 °C (TEKIN *et al.*, 2012).

A partir dos espectros de FTIR dos produtos líquidos e das ceras, os autores observaram a presença de estruturas de alcenos. Os espectros de FTIR dos líquidos obtidos na pirólise dos resíduos de PP com AlCl₃ mostraram a redução da presença de compostos olefínicos (TEKIN *et al.*, 2012). Além disso, a composição dos produtos líquidos e das ceras foram semelhantes, sendo que os alcenos, alcinos e dienos constituíram a maioria dos compostos identificados. Os teores de carbono e hidrogênio desses produtos também foram similares (TEKIN *et al.*, 2012).

2.5. DEGRADAÇÃO DE MISTURAS DE POLÍMERO E BIOMASSA

Os polímeros poliolefínicos podem ser facilmente decompostos termicamente em hidrocarbonetos gasosos e líquidos, como visto anteriormente. A pirólise desses tipos de polímeros em atmosfera inerte ou sob vácuo a temperaturas elevadas resulta em hidrocarbonetos pesados como principais produtos de reação. Em temperaturas muito elevadas (acima de 700 °C), são obtidas principalmente parafinas leves e olefinas durante a termólise de polímeros (SHARYPOV *et al.*, 2002). Nas Seções 2.3 e 2.4, foi explicado o mecanismo de degradação da cadeia polimérica por radicais livres, que envolve iniciação térmica, propagação, transferência intra e intermolecular e terminação dos radicais.

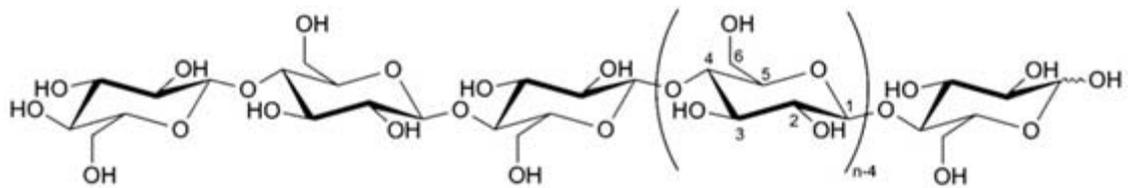
É bem conhecido o fato que os resíduos de polímeros destinados ao processo de pirólise não exibem estruturas e composições adequadas para outros processos de reciclagem, tais como a reciclagem mecânica. Métodos de separação da fração de plástico dos resíduos sólidos urbanos (RSU) são realizados quando a reciclagem mecânica é aplicada. Contudo, para o processo de pirólise, a separação pode ser evitada ou usada de forma limitada para aumentar a eficiência do processo (VASILE *et al.*, 2010).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) podem ser classificados como uma forma de resíduos de biomassa, uma vez que contêm uma elevada proporção de material celulósico (VASILE *et al.*, 2010). A biomassa é uma fonte de energia renovável que tem desempenhado um papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico (VIERA *et al.*, 2014). Esse material é constituído basicamente por elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre pode estar presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significativas de espécies inorgânicas (GUEDES *et al.*, 2010).

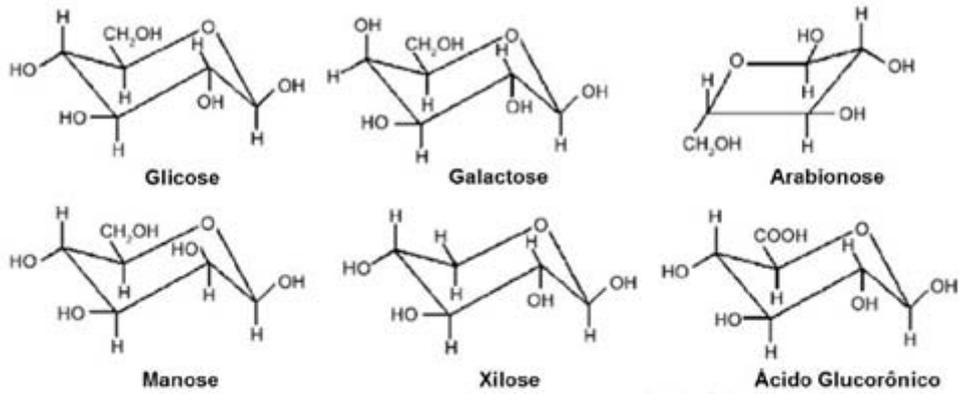
A biomassa pode ser obtida a partir de processos naturais, tais como a fotossíntese e/ou a partir da digestão alimentar de animais e humanos (resíduos agrícolas, madeira, biomassa aquática, resíduos de animais, dentre outros) ou antropogênicos, derivados do processamento da biomassa natural (lixo municipal, lodo de esgoto, madeira de demolição, resíduos industriais, dentre outros) (VASSILEV *et al.*, 2012). Os principais constituintes moleculares da biomassa são hemicelulose, celulose e lignina (GUEDES *et al.*, 2010), cujas estruturas podem ser visualizadas na Figura 2.14.

A celulose corresponde a cerca de 40 – 50 % da biomassa, sendo o elemento mais abundante que constitui as plantas. Trata-se de um polissacarídeo linear composto exclusivamente de unidades de β -glicose, em que os monômeros se ligam covalentemente entre si através do grupo OH^- existente nos átomos de carbonos C_4 e C_1 (MACHADO, 2013), como pode ser observado na Figura 2.14.

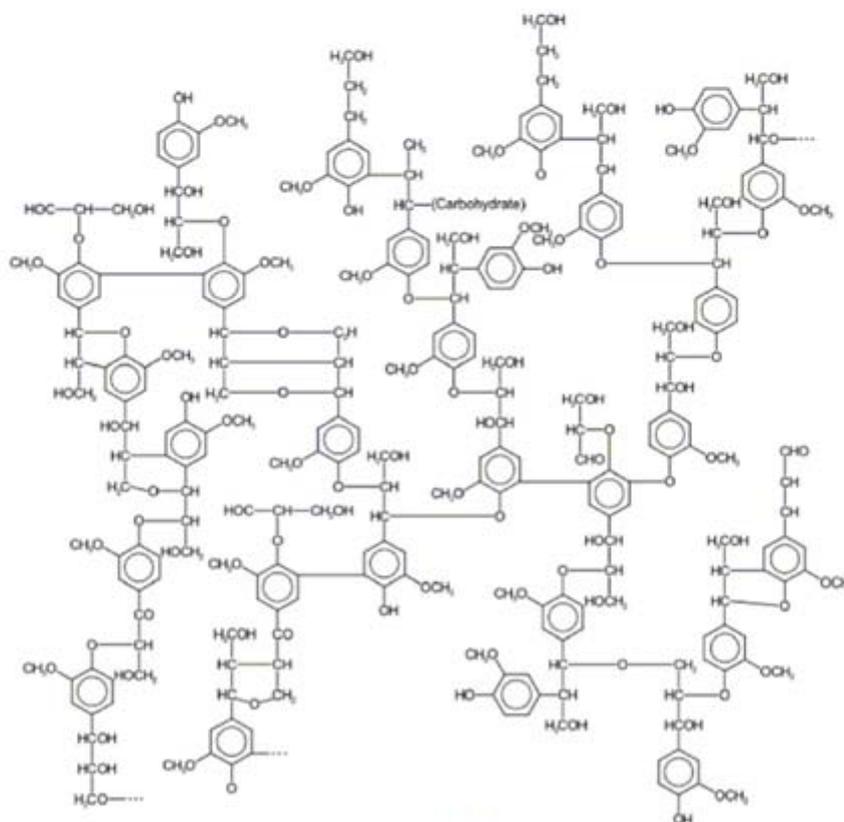
A hemicelulose é o segundo componente presente em maior proporção na biomassa, com cerca de 25 – 30 % em peso do vegetal. É um polímero amorfo e ramificado, constituído por diferentes monômeros de açúcar, tais como glicose, galactose, manose, arabinose, ácido glucorônico e xilose, sendo este último o mais predominante. A função principal de hemicelulose é envolver as fibras de celulose e ligá-las à lignina. A hemicelulose é mais facilmente hidrolisada em componentes monoméricos do que a celulose (MACHADO, 2013).



(A)



(B)



(C)

Figura 2.14 – (A) Estrutura molecular da celulose (EYLEY e THIELEMANS, 2014); (B) Principais unidades monoméricas de açúcar que compõem a hemicelulose (adaptado de STÖCKER, 2008); (C) Estrutura química da lignina (CHRISTOPHER *et al.*, 2014).

A lignina, terceiro maior constituinte presente nas plantas, corresponde cerca de 20 – 30 % em peso e tem como funções conferir rigidez, impermeabilidade e proteger a parede celular da degradação enzimática e química. Trata-se de uma molécula tridimensional, amorfa, altamente aromática, polifenólica, derivada dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, apresentando uma complexa estrutura de ligações cruzadas (MACHADO, 2013).

A pirólise de biomassa produz três tipos de produtos: gases, frações pesadas de óleo (contendo espécies voláteis) e carvão. O óleo de pirólise obtido a partir de resíduos de biomassa é altamente oxigenado, complexo e quimicamente instável (ROTLIWALA e PARIKH, 2011). O óleo contém uma vasta gama de produtos orgânicos complexos: ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres e, num grau menor, hidrocarbonetos saturados e insaturados (SHARIPOV *et al.*, 2002). O alto teor de compostos oxigenados no óleo de biomassa contribui para a alta formação de água, mais baixos valores de aquecimento, alta viscosidade e peso específico. Isto limita a aplicação como óleo combustível (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

O estudo da pirólise de celulose tem mostrado que os líquidos são produzidos por meio da geração de radicais livres pela cisão térmica de ligações químicas que contêm oxigênio (KANDOLA *et al.*, 2006). Durante essa reação de descompactação da cadeia da celulose, a desidratação de unidades de carboidratos pode ocorrer, o que leva à formação de carvão. No processo de pirólise sob atmosfera de hidrogênio, um maior rendimento de produtos líquidos é obtido porque a formação de carvão é suprimida e a recondensação ou a recombinação dos produtos de craqueamento térmico são reduzidos (SHARIPOV *et al.*, 2002).

Dessa forma, os polímeros poliolefínicos, como polietileno e polipropileno, que contêm aproximadamente 14 % em peso de hidrogênio, poderiam fornecer hidrogênio durante o co-processamento térmico com biomassa, gerando um aumento na produção de líquido (SHARIPOV *et al.*, 2002; ROTLIWALA e PARIKH, 2011). O rendimento dos produtos depende das condições de operação do processo. Alguns resultados indicaram efeitos sinérgicos para a co-liquefação de misturas de biomassa e plásticos, de forma a aprimorar os rendimentos de óleo (SHARYPOV *et al.*, 1996; LIU e MEUZELAAR, 1996; ZHOU *et al.*, 2006; ÖNAL *et al.*, 2012).

Vasile *et al.*(2010) estudaram a pirólise de misturas de polímeros com uma composição semelhante às dos resíduos plásticos urbanos, contendo cloreto de polivinila (PVC) e resíduos de plástico livre de PVC, na presença de componentes da

biomassa (lignina, celulose ou ambos). Os produtos de pirólise foram caracterizados por métodos padrões na indústria petroquímica, como análises de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos e aromáticos, ressonância magnética nuclear de prótons, espectroscopia de infravermelho e cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa.

A decomposição térmica a 450 °C de misturas complexas de polímeros gerou 73 – 87 % em peso de cera e 12 – 22 % em peso de gases, dependendo da composição da mistura, como está apresentado na Tabela 2.18. Os autores concluíram que até 3 % em peso de lignina, celulose, ou ambos, nas misturas de polímeros, alterava o equilíbrio dos materiais de pirólise por conta da diminuição da quantidade de produtos cerosos. Já a presença de PVC e materiais de componentes da biomassa significativamente alterou o equilíbrio, diminuindo o rendimento do produto ceroso e aumentando o rendimento de gás e coque (VASILE *et al.*, 2010).

Tabela 2.18 – Balanço material (% em peso) para pirólise de 300 g de mistura de polímeros (VASILE *et al.*, 2010).

Mistura	Cera (% em peso)	Densidade da cera (g/cm ³)	Coque (% em peso)	Gás ^a (% em peso)
Mix	87,3	0,824	1,0	11,7
Mix + 3L	80,8	0,835	1,5	17,7
Mix + 3Cel	85,8	0,885	1,2	13,0
Mix + 1L2Cel	77,0	0,830	1,2	21,1
Mix + PVC	82,3	0,826	2,0	15,7
Mix + PVC + 3L	72,6	0,834	5,4	22,0
Mix + PVC + 3Cel	80,8	0,847	7,1	12,1
Mix + PVC + 1L2Cel	76,9	0,830	2,3	20,8

3L, 3 % em peso de lignina; 3Cel, 3% em peso de celulose; 1L2Cel, 1 % em peso de L e 2 % em peso de Cel; PVC, policloreto de vinila

^aGás = 100 – (Cera + Coque)

A composição de todos os produtos de pirólise foi modificada também com a adição de PVC, componentes de biomassa ou ambos. A pirólise da mistura complexa de polímeros levou à formação de compostos contendo Cl, N e O, que surgiram principalmente da presença concomitante de PVC, ABS e componentes de biomassa (lignina e celulose). Técnicas de caracterização globais, tais como IR, ¹H-RMN, e análise de GC-MS, puderam detectar a presença destes compostos, mas técnicas de análise especiais de alta sensibilidade são necessárias para determinar o efeito separado

ou cumulativo de polímeros diferentes para a formação de compostos tóxicos perigosos (VASILE *et al.*, 2010).

Rotliwala e Parikh (2011) estudaram a degradação térmica de três plásticos, polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), misturados com *Jatropha curcas* (JC) (1:1 massa/massa), gênero botânico pertencente à família Euphorbiaceae, a 400 e 450 °C em um reator fechado, na presença de nitrogênio sob pressão atmosférica, para produzir frações líquidas modificadas. O balanço material ultrapassou 95 % em peso em alguns casos, como mostra a Tabela 2.19. Nesses ensaios, observou-se também que uma pequena quantidade (< 1 %, em peso) de cera foi formada. Na temperatura mais elevada (450 °C), o rendimento de frações líquidas pela pirólise individual de plástico (PEAD, PP e PS) aumentou em 11, 12,5 e 11 % para PEAD, PP e PS, respectivamente. Tal melhoria do rendimento foi atribuída à estabilidade dos radicais livres produzidos durante o processo de pirólise. Além disso, a fração gasosa aumentou de 1,3 para 2,6 %, enquanto a geração de resíduo aumentou de 12,3 para 15,1 %. Melhorias no rendimento das frações líquidas da co-pirólise, de 2,0 para 4,9 %, a 450 °C também foram observadas (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

Tabela 2.19 – Balanço material dos produtos de pirólise a 400 e 450 °C, tempo de residência: 1h (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

Alimentação	Rendimento de produtos (% em peso)							
	400 °C				450 °C			
	Fase aquosa	Fase orgânica	Gás	Resíduo	Fase aquosa	Fase orgânica	Gás	Resíduo
JC	15,5	34,3	17,8	32,4	15,7	39,7	18,5	26,1
PEAD	-	71,5	8,5	20	-	82,5	10,8	6,7
PEAD/JC	15,2	64	2,7	18,1	16,5	70,9	6,6	6,0
PP	-	82,7	1,5	15,8	-	95,2	4,1	0,7
PP/JC	17,5	68	0,3	14,2	18,7	79,7	1,1	0,5
PS	-	85,5	1,2	13,3	-	96,5	2,5	1,0
PS/JC	17,5	70,07	0,2	11,6	19,0	79,5	1,0	0,5

JC: *Jatropha curcas*.

As análises de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa demonstraram que o co-processamento proporcionou uma redução de parafinas e olefinas nas frações líquidas para todos os experimentos, como apresentado na Tabela 2.20. Esta redução segue a ordem de PS > PP > PEAD. As frações líquidas de poliolefinas pirolisadas estavam livres de oxigenados, enquanto o co-processamento

produziu oxigenados. Isso pode ser devido à degradação da celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, a proporção de produtos oxigenados no produto líquido aumentou na ordem de PP > PEAD > PS (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

Tabela 2.20 – Composição dos líquidos (% em peso) (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

	JC	PEAD	PEAD/JC	PP	PP/JC	PS	PS/JC
Parafinas	16,04	51,89	44,61	47,30	35,99	23,18	8,13
Olefinas	27,33	48,11	35,61	52,70	41,39	45,15	6,71
Aromáticos	5,01	0	4,88	0	2,90	31,67	76,99
Oxigenados	51,62	0	14,9	0	19,72	0	8,19

JC: *Jatropha curcas*.

As características físicas, tais como teores de água, valores de ácidos e viscosidade, aumentaram durante a co-pirólise de plásticos e JC, em comparação com as frações líquidas obtidas a partir da pirólise de matérias plásticas puros, como mostra a Tabela 2.21. A co-pirólise ofereceu uma redução nos valores de poder calorífico. As frações líquidas obtidas a partir da pirólise de poliolefinas não continham água, enquanto o co-processamento proporcionou um teor de água de cerca de 5 a 6 % em peso. Esta água foi obtida a partir das reações de desidratação da biomassa JC (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

Tabela 2.21– Comparação das propriedades físicas de poliolefinas puros e co-pirólise com JC (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

Frações líquidas pirolisadas	pH	Valor de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Densidade (g mL ⁻¹)	Viscosidade (cSt a 50 °C)	Água (%)	Valor calorífico (MJ kg ⁻¹)
JC	3,2	64	1,04	78	12	17,6
PEAD	7,25	0,28	0,789	2,85	0,21*	42,6
PEAD/JC	4,51	45,20	0,975	35,12	5,10	28,4
PP	7,12	0,14	0,815	2,10	0,23*	42,6
PP/JC	4,60	32,10	0,980	34,50	5,50	30,8
PS	7,23	0,21	0,805	1,65	0,28*	40,2
PS/JC	4,56	30,25	0,977	33,56	6,50	32,5

* ppm; JC: *Jatropha curcas*.

Os autores ainda observaram que as frações líquidas obtidas a partir da pirólise de PEAD ou PP estavam livres de cicloalcanos e aromáticos. A co-pirólise com JC produziu uma quantidade substancial de compostos aromáticos atribuídos a compostos

cíclicos presentes na biomassa (JC) presente nas misturas (ROTLIWALA e PARIKH, 2011).

A fim de investigar o efeito sinérgico de misturas de polietileno de alta densidade (PEAD) com casca de batata (CB) durante a co-pirólise, Önal *et al.*(2012) realizaram a pirólise do PEAD puro como um composto modelo, para a determinação das condições ótimas de operação. A decomposição térmica de PEAD puro foi realizada a uma taxa de aquecimento constante de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob várias temperaturas de pirólise (400, 420, 450, 470, 500 e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) e taxas de fluxo de gás de varrimento ($100, 200, 400$ e $800\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Em seguida, experimentos de co-pirólise de misturas de PEAD puro e CB e de misturas de PEAD residuais e CB foram conduzidos em várias proporções, tais como 1:0, 1:1, 1:2, 2:1 e 0:1, na condição ótima adotada.

Os experimentos de co-pirólise foram realizados a partir de processos semi-batelada em atmosfera inerte sob condições de reator de leito fixo na temperatura constante de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de alimentação de gás de varrimento de $400\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os resultados podem ser observados na Figura 2.15.

Os resultados da co-pirólise de PEAD puro e residual foram semelhantes. Os ingredientes dos polímeros foram praticamente os mesmos, mas o PEAD residual ainda apresentou corantes na sua composição. O rendimento de bio-óleo obtido a partir da co-pirólise de uma mistura de 1/1 de PEAD/CB foi cerca de 40 %. Quando a relação em peso de PEAD/biomassa foi aumentada para 2/1, o rendimento de bio-óleo aumentou para cerca de 50 % e o rendimento de carvão diminuiu. Por conseguinte, a adição de PEAD na mistura pareceu ter aumentado a produção de líquido e diminuiu a formação de gás (ÖNAL *et al.*, 2012).

O aumento da fração de líquido com o aumento da adição de polímeros na biomassa antes da pirólise pode ser explicado pelo fato dos materiais poliolefínicos serem constituídos de 14 % em peso de hidrogênio. Dessa forma, esses materiais proporcionariam hidrogênio durante a co-processamento térmico com biomassa, podendo levar ao aumento dos rendimentos líquidos (ÖNAL *et al.*, 2012).

Segundo os autores, a co-pirólise de PEAD/CB com uma razão de 2:1 resultou no efeito sinérgico mais pronunciado, com rendimento líquido elevado. Resultados de FT-IR, GC-MS, coluna cromatográfica e análise elementar dos bio-óleos mostraram que a adição de PEAD em amostra de biomassa para aplicação na co-pirólise alterou a composição química dos líquidos pirolíticos resultantes (ÖNAL *et al.*, 2012).

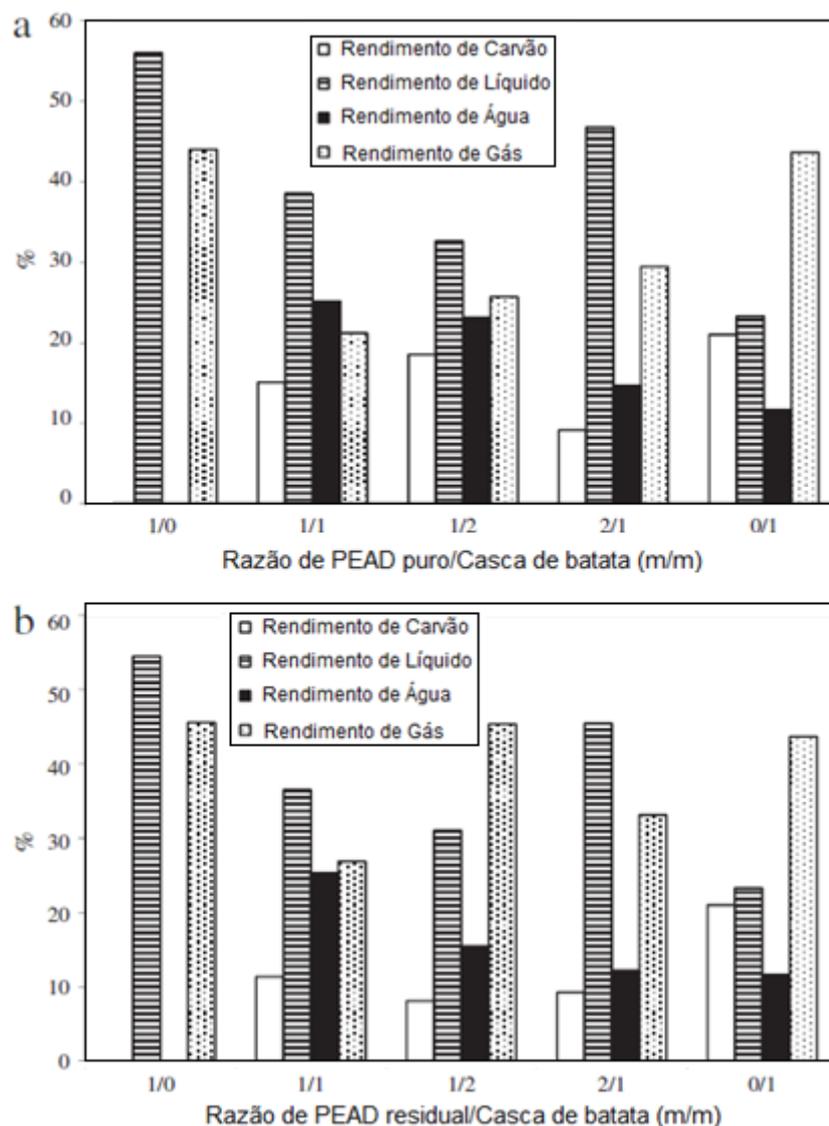


Figura 2.15 – Resultados dos experimentos de co-pirólise de PEAD com casca de batata (ÖNAL *et al.*, 2012).

Um alto teor de carbonilas, hidroxilas e aromáticos nos óleos de biomassa diminuíram com a co-pirólise de misturas PEAD/CB. Quantidades elevadas de 2-alcenos, 1-alcenos e alcadienos foram obtidos nas frações líquidas de co-pirólise. O bio-óleo obtido a partir de co-pirólise tem as propriedades melhoradas em comparação com a do óleo obtido a partir da pirólise da biomassa sozinha. O conteúdo de carbono e hidrogênio foi aumentado, enquanto que o teor de oxigênio foi diminuído. Em particular, os bio-óleos de co-pirólise têm altos valores calóricos, tornando-os atraentes para uso como combustível. Portanto, concluiu-se que a adição de PEAD melhora o bio-óleo tanto qualitativamente quanto quantitativamente em termos de distribuição de hidrocarbonetos (ÖNAL *et al.*, 2012).

2.5.1. *Terminalia catappa*

A espécie *Terminalia catappa* Linn. pertence a família *Combretaceae*, com origem na Ásia Meridional, e é uma árvore grande, que cresce bem em climas subtropicais e tropicais, distribuindo-se amplamente ao longo dos trópicos em ambientes costeiros (ANAND *et al.*, 2015). No Brasil, essa árvore é extremamente comum em regiões praianas, especialmente na região Sudeste e Nordeste, pois necessita de calor para se desenvolver (SANTOS *et al.*, 2008), sendo conhecida pelos nomes de castanhola, amendoeira-da-praia, amendoeira, castanheira, dentre outros.

A árvore de *Terminalia catappa* é tolerante a ventos fortes, névoa salina, e moderadamente alta salinidade na zona radicular, crescendo principalmente em solos livremente drenados, bem gaseificados e arenosos (SANTOS *et al.*, 2008). Esta planta é cultivada para sombra, fins ornamentais e por conta das nozes comestíveis (ANAND *et al.*, 2015), e é facilmente propagada a partir das sementes, apresentando rápido crescimento e florescendo com o mínimo de manutenção nos ambientes adequados (SANTOS *et al.*, 2008). Os frutos dessa espécie apresentam um formato elipsoidal e uma coloração que varia entre o amarelo e o roxo quando maduro, e contêm um núcleo duro com uma amêndoa comestível (SANTOS *et al.*, 2008; ANAND *et al.*, 2015). A Figura 2.16 ilustra a árvore da *Terminalia catappa*, suas folhas, frutas, casca seca e amêndoa.

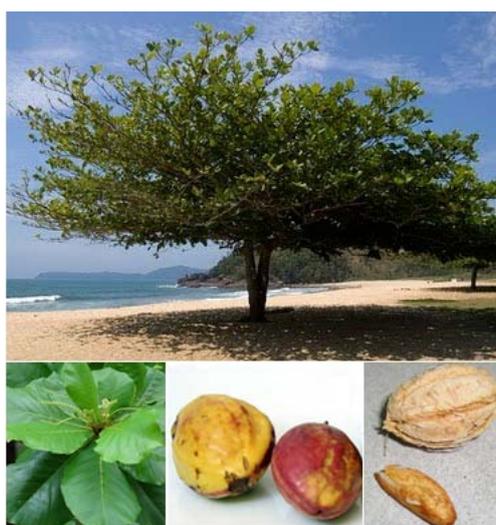


Figura 2.16 – Componentes da espécie *Terminalia catappa* L.

A fruta da *Terminalia catappa* contém 1,95 g de proteína, 12,03 g de carboidrato e 1,21 g de cinzas, estando os compostos β -caroteno e vitamina C presentes em altas

concentrações. No mesocarpo das frutas desidratadas pelo sol estão presentes cinzas, proteína, glicose, umidade, tanino, carboidratos e óleo com 3.434,5 kcal kg⁻¹ de poder calorífico. A semente é composta de óleo (51,2 %), oleína (54 %) e estearina (46 %), produzindo 4,13 % de umidade, 4,94 % de fibra bruta, 23,78 % de proteína bruta, 4,27 % de cinzas, 51,80 % de gordura e 16,02 % de carboidrato. A casca contém glicosídeo, taninos, óleos voláteis, saponina, esteróides, glicosídeos e fenóis (ANAND *et al.*, 2015). Mais recentemente, Mininel *et al.* (2014) isolaram punicalagina (polifenóis), seus derivados e outros vários compostos nas folhas de *Terminalia catappa* (MININEL *et al.*, 2014). As folhas dessa espécie contêm ácido gentísico, corilagina, geranina, campferol, punicalina, quercetina, dentre outros (ANAND *et al.*, 2015).

Os fitoconstituintes como flavonóides, carotenóides e compostos fenólicos podem ser responsáveis pelo tradicional uso dessa planta. A Tabela 2.22 apresenta os usos etnomédicos de diferentes partes da *Terminalia catappa*.

Tabela 2.22 – Usos etnomédicos de *Terminalia catappa* (ANAND *et al.*, 2015).

Usos medicinais	Extrato utilizado	Partes utilizadas	Referências
Antimicrobial	Clorofórmio e metanol	Raízes	Pawar and Pal, 2002
Antidiabético	Aquoso e metanol	Fruta	Nagappa <i>et al.</i> , 2003
Cicatrização de feridas	Clorofórmio	Casca	Khan <i>et al.</i> , 2014
Anticâncer	CO ₂	Folhas/sementes	Ko <i>et al.</i> , 2002
Antimutagênico	Aquoso	Folhas	Chen <i>et al.</i> , 2000
Antioxidante	Aquoso	Folhas	Lin <i>et al.</i> , 2001
Analgésico	Etanol	Folhas	Ratnasooriya <i>et al.</i> , 2002
Antibacterial	Aquoso	Folhas	Taganna <i>et al.</i> , 2011
Anti-inflamatório	Etanol	Folhas	Fan <i>et al.</i> , 2004
Antienvelhecimento	Aquoso	Folhas	Wen <i>et al.</i> , 2011

Iha *et al.* (2014) estudaram duas espécies de árvores perenes diferentes, *Terminalia catappa* L. e *Carapa guianensis*, como fontes de triacilgliceróis para a produção de biocombustíveis. Os biocombustíveis foram produzidos a partir da pirólise dos óleos obtidos dessas espécies na temperatura de 400 °C, utilizando um balão de três tubuladuras ligado a um condensador. No caso particular da *Terminalia catappa*, o óleo foi extraído das amêndoas utilizando n-hexano. Os autores concluíram que as

propriedades físico-químicas estudadas dos biodiesel das duas espécies os tornam aceitáveis para serem usados em motores a diesel, o que comprova as possibilidades econômicas promissoras dessas matérias-primas (IHA *et al.*, 2014).

Apesar dos poucos estudos sobre a *Terminalia catappa* L. voltados para a produção de combustíveis (SANTOS *et al.*, 2008; IHA *et al.*, 2014), essa espécie é uma solução interessante para a produção de óleos, já que evitam dilemas relacionados aos alimentos e combustíveis fósseis.

2.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base na revisão apresentada, percebe-se que os materiais poliméricos são bastante versáteis, apresentando diferentes formas de síntese (polimerização em cadeia e polimerização em etapas) e classificação (origem, estrutura, estereoquímica, morfologia, comportamento mecânico e térmico, dentre outros).

Além disso, com o crescimento continuado da produção e do consumo de plásticos, seja por conta das novas aplicações ou como substitutos dos materiais tradicionais, várias alternativas de reciclagem e de reuso desses materiais têm recebido atenção especial para resolver os problemas associados com o manuseio e a eliminação dos resíduos plásticos.

Dentre os processos de reciclagem conhecidos, a reciclagem química merece destaque por conta da capacidade de converter materiais plásticos em moléculas menores. A pirólise é a técnica mais comum de reciclagem química, em que os resíduos sólidos são degradados termicamente na ausência de oxigênio, gerando três frações de produtos: uma sólida, uma líquida e uma gasosa.

A despolimerização térmica do polietileno e prolipropileno, duas das principais poliolefinas existentes no mercado, é considerada como um processo radicalar, enquanto a degradação catalítica se assemelha a um mecanismo iônico, que envolve diferentes tipos de reações elementares. Como visto, a degradação catalítica apresenta muitas vantagens em relação a degradação térmica, como promover a quebra das moléculas dos polímeros em temperaturas mais baixas, reduzir o tempo de reação, melhorar a qualidade e seletividade dos produtos e alcançar uma distribuição mais estreita de número de átomos de carbono. Dessa forma, a adição de catalisador na pirólise de poliolefinas torna-se uma alternativa promissora, produzindo óleos com menos olefinas e hidrocarbonetos ramificados e mais conteúdo aromático.

A pirólise da celulose, elemento mais abundante da biomassa, produz líquidos por meio da geração de radicais livres pela cisão térmica de ligações químicas que contêm oxigênio. No processo de pirólise sob atmosfera de hidrogênio, um maior rendimento de produto líquido é obtido porque a formação de carvão é suprimida e a recondensação ou a recombinação dos produtos de craqueamento térmico são reduzidos.

Nesse contexto, a pirólise de mistura de polímeros com biomassa pode ser mais atrativa que a pirólise desses materiais individualmente. Em primeiro lugar, os métodos de separação da fração de plásticos dos resíduos sólidos urbanos podem ser evitados ou usados de forma limitada para aumentar a eficiência do processo. Outro motivo seria que os polímeros poliolefinicos, como polietileno e polipropileno, que contêm aproximadamente 14 % em peso de hidrogênio, poderiam fornecer hidrogênio durante o co-processamento térmico da biomassa, gerando um aumento na produção de líquido. Alguns dos resultados mostrados indicaram efeitos sinérgicos para a co-liquefação de misturas de biomassa e plásticos, aprimorando os rendimentos dos óleos.

Por outro lado, diferentes parâmetros, tais como temperatura, velocidade de aquecimento, presença ou ausência de catalisador e tempo de residência, promovem uma influência significativa sobre os rendimentos dos produtos produzidos por meio da pirólise. O tipo de reator, o tipo de catalisador e o tipo de contato entre o material a ser pirolisado e o catalisador, ou entre os gases gerados e o catalisador, são outros aspectos importantes para serem levados em consideração. Desta forma, é necessário saber como estes fatores podem alterar o rendimento e a composição dos compostos obtidos durante a pirólise das diferentes poliolefinas e das misturas de poliolefinas e biomassa.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. Gases

Durante a realização desta dissertação, os seguintes gases foram utilizados:

- Hélio: fornecido pela AGA com 99,995 % de pureza mínima, usado como gás de arraste no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS);
- Nitrogênio, fornecido pela AGA com 99,999 % de pureza mínima, utilizado para manter a atmosfera inerte nas reações de pirólise;
- Ar comprimido, usado para calcinar o reator.

3.1.2. Reagentes

A seguir os reagentes que foram utilizados no presente trabalho:

- Polímeros poliolefinicos comerciais pós-consumo (PEAD e PP), que têm sido utilizados em embalagens de produtos alimentícios e de bebidas, que foram lavados, secos e reduzidos a pedaços de 2 – 3 mm;
- Folhas secas de *Terminalia catappa* (FS) trituradas, coletadas na região costeira do estado do Espírito Santo;
- Zeólita comercial HZSM-5: fornecida pela Fábrica Carioca de Catalisadores;
- Catalisador SO_4/SnO_2 _3x: sintetizado em laboratório a partir da metodologia proposta por Fernandes *et al.* (2012);
- Álcool etílico P.A.: fornecido pela Vetec Química Fina com 95 % de pureza, utilizado como solvente nas análises de GC-MS;
- 1,1,2,2-Tetracloroetano P.A. (TCE): fornecida pela Tedia Brazil, usado como recebido na preparação de amostras do polímero para análise de RMN – ^{13}C ;

- 1,1,2,2-Tetracloroetano deuterado (TCE-d4): fornecido pela Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (California, USA) com pureza mínima de 99,6 %, usado como recebido para ajustes do aparelho de RMN;
- Acetona P.A.: fornecida pela Vetec Química Fina com 99,5 % de pureza mínima, usada para limpeza das vidrarias após os ensaios de degradação.

3.2. CARACTERIZAÇÕES DAS POLIOLEFINAS (PEAD E PP)

3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica e a estabilidade térmica dos materiais, como função do tempo. Para isso, as amostras foram submetidas ao aumento contínuo da temperatura do meio, a fim de medir a variação de massa das amostras. A perda de massa está relacionada à eliminação de produtos voláteis originados do processo de degradação térmica.

Um analisador termogravimétrico da marca Perkin Elmer, modelo SRA6000, foi utilizado para realização das análises de TGA. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no intervalo de 50 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera inerte, com vazão de 20 mL min^{-1} de nitrogênio.

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

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite identificar a composição química e a presença de grupos funcionais existentes na amostra por intermédio de vibrações moleculares associadas à da fração de energia absorvida por uma molécula. A técnica baseia-se na interação da luz de comprimento de onda da radiação infravermelha com a matéria. O comprimento de onda em que ocorre a absorção é correlacionado à presença de grupos de átomos na molécula, tornando possível a identificação de um determinado composto.

Para a análise das amostras, foi utilizado um Espectrofotômetro de FTIR da marca Varian 3100 FT-IR Excalibur Series, com resolução de 4 cm^{-1} e 120 varreduras, usando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), que avalia a energia refletida pela amostra após a interação com o feixe de luz.

3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN – ¹³C)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é o método espectroscópico mais importante para a química orgânica moderna, sendo usada para análise tanto qualitativa quanto quantitativa de polímeros. A técnica explora a influência que um campo magnético oscilatório externo exerce sobre a frequência de oscilação dos núcleos atômicos (BRANDOLINI e HILLS, 2000). Muitos núcleos podem ser estudados por RMN, mas as análises de núcleos de carbono e hidrogênio são mais comuns. Além disso, a técnica pode ser empregada tanto para amostras em solução quanto para amostras em estado sólido.

Na análise de RMN, a amostra é submetida a um campo magnético, a partir da qual atinge um estado de excitação. Quando retorna ao estado inicial, a amostra emite energia na faixa de radiofrequência (4 – 900 MHz). A determinação dos valores das radiofrequências emitidas e da velocidade com que a amostra regressa ao estado inicial permite obter informações sobre a estrutura da molécula (BOVEY e MIRAU, 1996).

As amostras foram preparadas solubilizando 150 mg de cada polímero (PP e PEAD) em 2 mL de TCE a 85 °C e analisadas em um equipamento Varian Mercury VX 300 (Varian Analytical Instruments, California, USA) com sonda de 10 mm, operando a uma frequência de 75,4 MHz com intervalo (delay) de 1 s, pulso de 90° e a temperatura de 95 °C. Um capilar (tubo de 5 mm) com TCE-d4 foi posto dentro do tubo de 10 mm para fazer os ajustes do aparelho.

As análises de RMN foram gentilmente realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano/UFRJ-RJ.

3.3. CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA (FS)

3.3.1. Teor de umidade e de cinzas das folhas secas de *Terminalia catappa*

Os teores de cinzas e umidade presentes nas folhas trituradas de *Terminalia catappa* foram determinados empregando a norma ASTM E-1755.

Para a análise de umidade, cerca de 1 g de folha foi colocada em uma cápsula de porcelana e deixada na estufa a uma temperatura de 100 °C por 24 horas. Em seguida, o material foi resfriado até a temperatura ambiente. Na sequência, a cápsula foi pesada, a fim de se determinar a perda de umidade da biomassa, conforme mostra a Equação 3.1.

$$Umidade = \frac{M_{biomassa\ inicial} - M_{biomassa\ sem\ umidade}}{M_{biomassa\ inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Após o procedimento de pesagem, a cápsula contendo a biomassa sem umidade foi levada para a mufla. A programação do forno utilizada é apresentada na Figura 3.1.

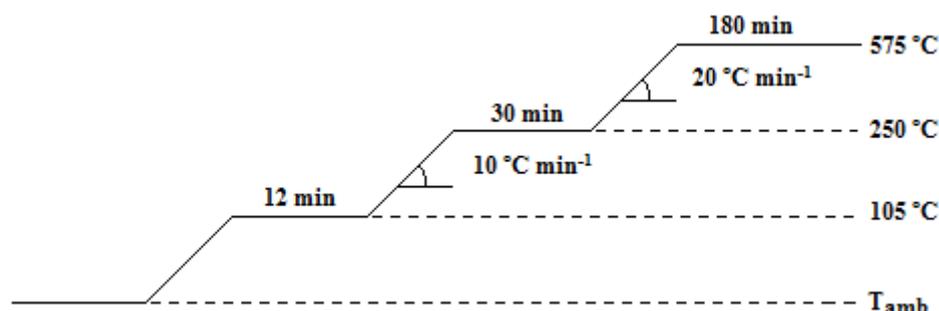


Figura 3.1 – Programação de aquecimento empregada para determinação do teor de cinzas das folhas secas de *Terminalia catappa*.

Ao fim da programação, a cápsula foi resfriada até a temperatura ambiente e pesada. O procedimento foi repetido até que não houvesse mais variação de massa. O teor de cinzas foi determinado conforme mostra Equação 3.2.

$$Cinzas = \frac{M_{cinzas}}{M_{biomassa\ inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para estimar a perda de massa da amostra de folhas secas de *Terminalia catappa*, foi empregado um analisador termogravimétrico da marca Perkin Elmer, modelo SRA6000, sob fluxo contínuo de N₂ puro. A amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 50 a 700 °C.

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

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar a composição das folhas secas de *Terminalia catappa*, com base na

identificação dos grupos funcionais presentes na amostra. A técnica explora o princípio de que as ligações químicas de uma molécula vibram em frequências específicas, associadas a diferentes níveis de energia. Essas frequências podem ser observadas quando a amostra é submetida a comprimentos de onda na faixa do infravermelho, de 400 a 4000 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

Para a análise da amostra foi utilizado um Espectrofotômetro de FTIR da marca Varian 3100 FT-IR Excalibur Series, com resolução de 4 cm^{-1} e 120 varreduras. Os filmes secos das amostras foram analisados com o acessório de Refletância Total Atenuada (ATR).

3.3.4. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difractometria de Raios-X analisa o espalhamento coerente da radiação de raios-X por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos e determinar a estrutura cristalina dos materiais (CANEVAROLO, 2003). O grau de cristalinidade de um dado material pode ser determinado pela razão entre a área total dos picos cristalinos e a área total do difratograma.

Para avaliar a estrutura cristalina da amostra de folhas secas de *Terminalia catappa*, foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram obtidos com variação de ângulo de Bragg (θ) entre 10 ° e 80 °, com passos de 0,05 ° e tempo de contagem por passo igual a 2 s.

3.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi dividido em quatro séries de experimentos, como esquematizado no fluxograma da Figura 3.2. Na primeira etapa, as poliolefinas foram pirolisadas termicamente, de modo a determinar a melhor condição de temperatura e de vazão de gás de arraste. Na segunda etapa, as misturas de poliolefinas e biomassa foram pirolisadas nas melhores condições determinadas na etapa anterior, e também diferentes proporções de polímero/biomassa foram analisadas. Na terceira etapa, as poliolefinas foram pirolisadas utilizando dois catalisadores ($\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$ e H-ZSM-5), a fim de escolher o mais eficiente para prosseguir para a próxima etapa. Na última etapa, as misturas de poliolefinas e biomassa foram pirolisadas utilizando o catalisador escolhido na etapa anterior.

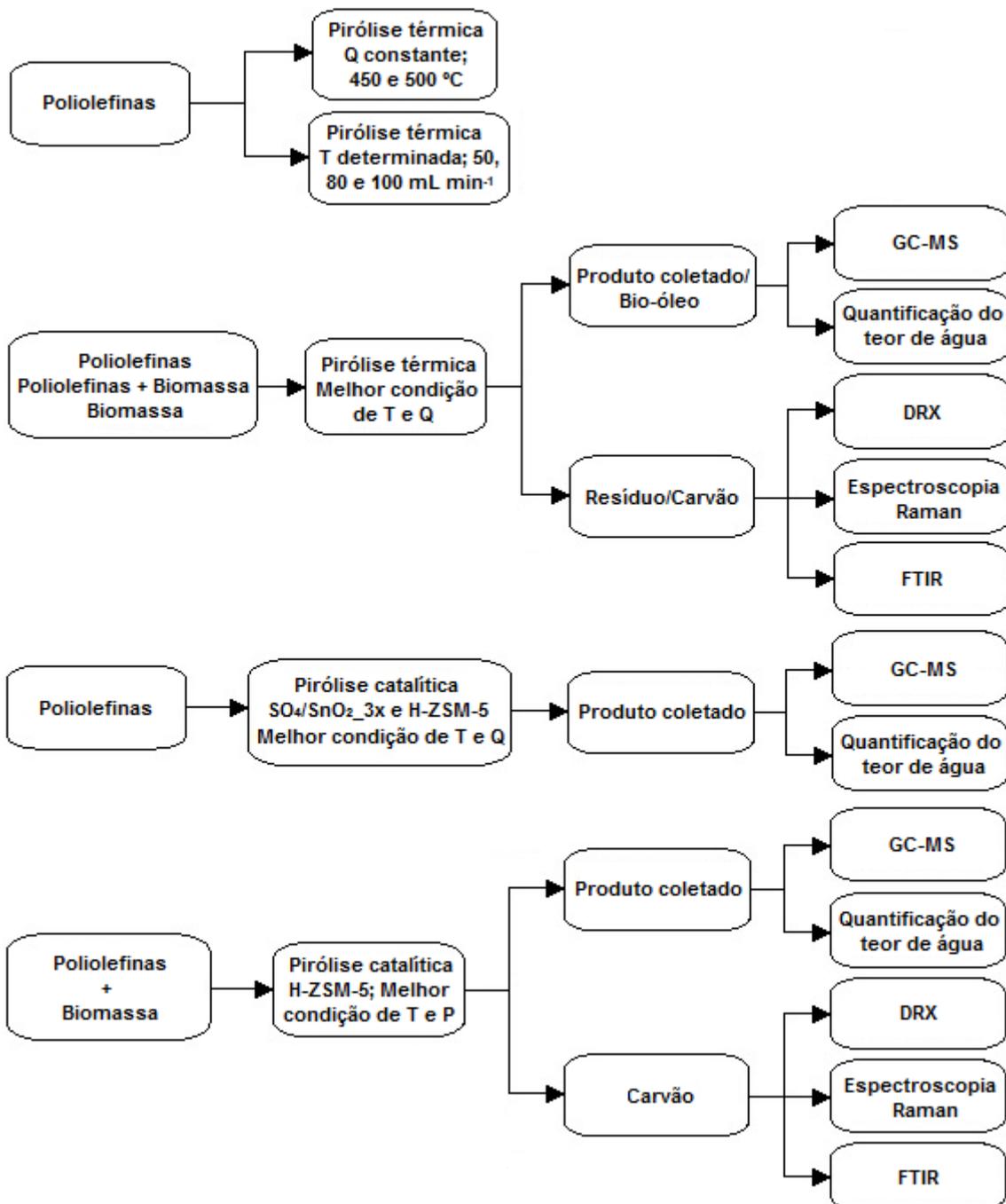


Figura 3.2 – Fluxograma das etapas desenvolvidas na metodologia experimental.

3.4.1. Unidade de pirólise

A unidade de pirólise é composta de um reator tubular de quartzo, com dimensões de 3 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento, dois fornos (A e B), um condensador reto acoplado à saída do reator, que tem por finalidade condensar os vapores liberados da degradação do material, e um erlenmeyer, que coleta o produto líquido formado. Um precipitador eletrostático foi utilizado no interior do erlenmeyer de

coleta visando à captura de aerossóis eventualmente formados pela da queima do material. A disposição dos componente da unidade pode ser visualizado na Figura 3.3.

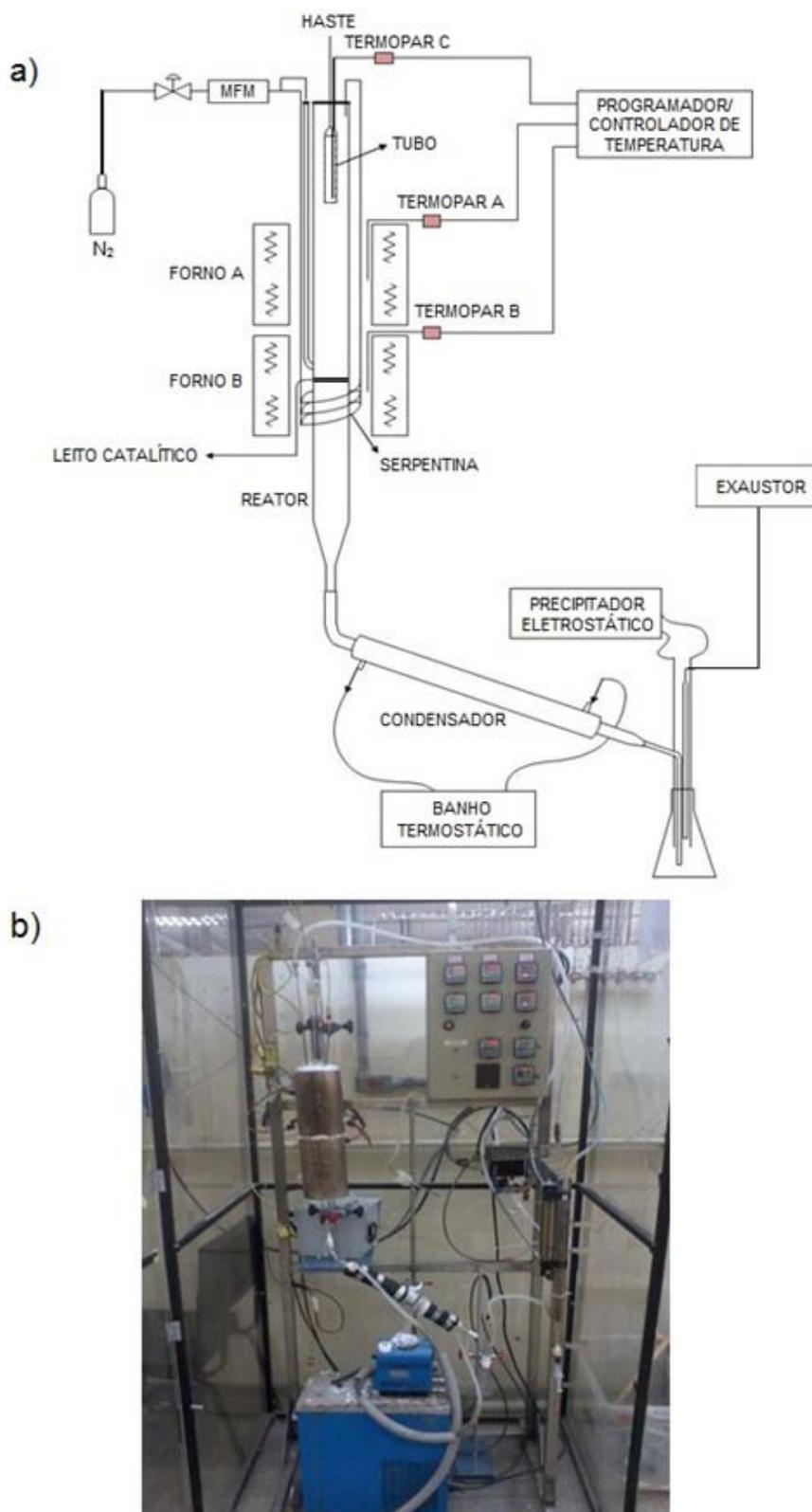


Figura 3.3 – a) Representação esquemática da unidade de pirólise; b) Pirolisador do Núcleo de Catálise – NUCAT/COPPE/UFRJ (adaptado de MACHADO, 2013).

Um conjunto constituído por uma rolha de silicone, uma haste de metal, um termopar e um tubo de aço foi colocado na entrada do reator. A haste metálica foi usada com o objetivo de permitir o deslocamento vertical de um tubo cilíndrico de quartzo, com dimensões de 2 cm de diâmetro e 11 cm de comprimento, contendo o material a ser pirolizado. O termopar foi posicionado no interior do tubo, a fim de observar a temperatura do material. O tubo de aço foi utilizado para permitir a alimentação de gás no sistema.

Nesse trabalho não foi estudado o gás liberado no processo de pirólise. Dessa forma, a corrente de gás que sai do erlenmeyer foi liberada em um sistema de exaustão.

O gás nitrogênio (N_2), procedente do cilindro, foi conduzido ao controlador de vazão (MKS, modelo 1179A01352CS1BV) e a vazão foi monitorada em um painel de controle (Therma, modelo TH90D 301-002). Antes de ser introduzido no reator, o N_2 foi previamente aquecido pela passagem por uma serpentina colocada na parede central do reator.

3.4.2. Procedimento experimental

3.4.2.1. Pirólise

Inicialmente, todos os componentes da unidade de pirólise foram pesados. Em seguida, o tubo foi carregado com o material a ser degradado e posicionado acima dos fornos antes do início da reação, como pode ser visualizado na Figura 3.4 – A. O sistema foi purgado com gás nitrogênio por 10 minutos, a fim de remover todo o oxigênio do sistema. O reator foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura desejada. Após a estabilização da temperatura, o tubo foi abaixado, de modo que ficasse posicionado no meio do forno A, como mostra a Figura 3.4 – B, dando início à reação de pirólise.

Ao final da degradação, o tubo foi levantado até a posição inicial (Figura 3.4 – A) e o reator foi resfriado gradualmente até a temperatura ambiente. Na sequência, o tubo contendo os resíduos sólidos de pirólise ou bio-carvão foi pesado. Do mesmo modo, todos os componentes da unidade de pirólise foram pesados, a fim de determinar a fração de líquidos ou ceras (produto coletado) que foi obtida. A quantidade de gás produzida foi determinada por diferenças.

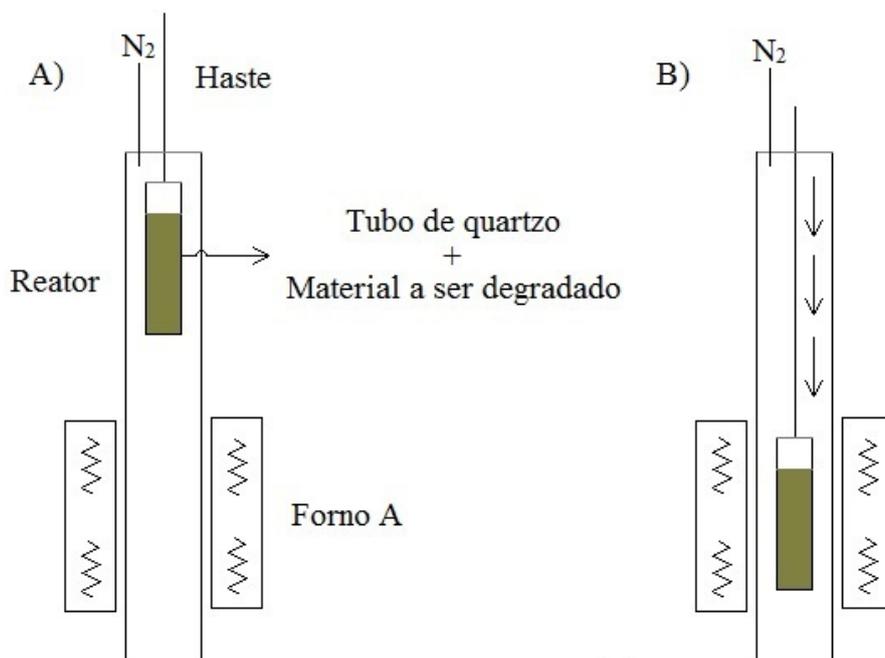


Figura 3.4 – Diagrama esquemático do posicionamento do tubo no reator: A) antes da reação; B) durante a reação (MACHADO, 2013).

As Equações 3.3, 3.4 e 3.5 ilustram os cálculos utilizados para determinar os rendimentos de produto coletado, resíduo e gás, respectivamente, em % m/m, nos ensaios de pirólise das poliolefinas. As Equações 3.6, 3.7 e 3.8 foram utilizadas para calcular os rendimentos de produto coletado, bio-carvão e bio-gás, respectivamente, em base seca (% m/m), desconsiderando a umidade existente nas folhas secas de *Terminalia catappa*, nos ensaios de pirólise da biomassa. As Equações 3.9, 3.10 e 3.11 apresentam os cálculos dos rendimentos de produto coletado, carvão e gás da pirólise das misturas de poliolefinas (P) e biomassa (B), respectivamente, em base seca (% m/m).

$$R_{\text{Produto Coletado}} = \frac{M_{\text{Produto Coletado}}}{M_{\text{Polímero}}} \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

$$R_{\text{Resíduo}} = \frac{M_{\text{Resíduo}}}{M_{\text{Polímero}}} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

$$R_{\text{Gás}} = 100\% - R_{\text{Produto Coletado}} - R_{\text{Resíduo}} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$R_{\text{Produto Coletado}} = \frac{M_{\text{Produto Coletado Original}} - M_{\text{Umidade}}}{M_{\text{Biomassa sem Umidade e Livre de Cinzas}}} \times 100 \quad \text{Equação 3.6}$$

$$R_{Bio-Carvão} = \frac{M_{Bio-Carvão}}{M_{Biomassa\ sem\ Umidade\ e\ Livre\ de\ Cinzas}} \times 100 \quad \text{Equação 3.7}$$

$$R_{Bio-Gás} = 100\% - R_{Produto\ Coletado} - R_{Bio-Carvão} \quad \text{Equação 3.8}$$

$$R_{Produto\ Coletado} = \frac{M_{Produto\ Coletado} - M_{Umidade}}{M_{Mistura\ de\ P/B\ sem\ Umidade\ e\ Livre\ de\ Cinzas}} \quad \text{Equação 3.9}$$

$$R_{Carvão} = \frac{M_{Carvão}}{M_{Mistura\ de\ P/B\ sem\ Umidade\ e\ Livre\ de\ Cinzas}} \times 100 \quad \text{Equação 3.10}$$

$$R_{Gás} = 100\% - R_{Produto\ Coletado} - R_{Carvão} \quad \text{Equação 3.11}$$

3.4.2.2. Determinação da melhor condição de operação

Para determinar a melhor condição de operação dos ensaios de pirólise, foram realizadas duas séries de experimentos utilizando somente as poliolefinas (PP e PEAD pós-consumo), com o objetivo de verificar em que condições havia a maior produção de produto coletado (óleo e cera). A primeira série investigou a influência da variação da temperatura de pirólise sobre os rendimentos dos produtos, mantendo-se fixa a vazão de N₂ em 80 mL min⁻¹. As temperaturas utilizadas foram 450 e 500°C. A massa de poliolefina utilizada foi de 9 g e o tempo de reação foi de 45 min.

A segunda série de experimentos avaliou o efeito da variação da vazão do gás de arraste sobre o rendimento dos produtos de pirólise. Os experimentos foram realizados empregando-se vazões de N₂ de 50, 80 e 100 mL min⁻¹, sendo que a temperatura de operação utilizada foi a determinada na série anterior. A massa de poliolefina usada foi de 9 g e o tempo de reação foi de 45 min.

3.4.2.3. Pirólise térmica das misturas polímero/biomassa

Para a realização dos experimentos de pirólise térmica das misturas de polímero e biomassa foram empregadas as seguintes proporções: 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 e 0:1 em base mássica. O processo de degradação térmica das misturas foi realizado do modo

detalhado na Seção 3.4.2.1. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os parâmetros de operação utilizados durante os ensaios de pirólise térmica das misturas de biomassa (FS) com PP e PEAD, respectivamente, como determinado na Seção 3.4.2.2.

Tabela 3.1 – Parâmetros de operação do processo térmico de pirólise de misturas de PP e FS.

Condições de operação	
Massa da mistura	6 g
Temperatura	450 °C
Vazão de N ₂	50 mL min ⁻¹
Tempo de reação	30 min

Tabela 3.2 – Parâmetros de operação do processo térmico de pirólise de misturas de PEAD e FS.

Condições de operação	
Massa da mistura	6 g
Temperatura	500 °C
Vazão de N ₂	80 mL min ⁻¹
Tempo de reação	30 min

O tempo de reação para a proporção de 1:0 de polímero e biomassa (poliolefina pura), foi de 1 hora e 30 minutos. Para as misturas de polímero/biomassa ou de biomassa pura, o tempo de reação foi mantido em 30 minutos, visto que com 15 minutos de reação, a reação já havia terminado.

Dessa forma, foi possível avaliar a influência das diferentes proporções de biomassa presente nas misturas polímeros/biomassa sobre as quantidades e propriedades dos produtos produzidos.

3.4.2.4. Pirólise catalítica dos polímeros

Com a finalidade de melhorar a qualidade do produto coletado, foi realizada a pirólise catalítica dos materiais plásticos pós-consumo, empregando dois tipos de catalisadores: uma zeólita (HZSM-5) e um catalisador sólido ácido (SO₄/SnO₂_3x, em que o índice “x” indica o número de vezes que o óxido de estanho foi sulfatado), nas seguintes proporções de polímero/catalisador: 3:1, 2:1 e 1:1 (em base mássica). Antes da reação, os catalisadores foram pré-tratados em estufa a uma temperatura de 120 °C por 3 horas.

A pirólise catalítica das poliolefinas foi conduzida de duas maneiras: com o catalisador misturado homogeneamente com o polímero e com o catalisador localizado externamente em um leito catalítico. Todas as reações catalíticas foram conduzidas em duplicata.

a) Mistura de polímero e catalisador

A pirólise catalítica de PP e PEAD misturados com catalisador no tubofoi realizada do mesmo modo como detalhado na Seção 3.4.2.1. As condições de temperatura e vazão foram as mesmas mostradas na Tabela 3.3 e 3.4 para cada polímero. O tempo de reação foi de 1 hora, uma vez que com 40 minutos já não se observava mais formação de vapores. As massas utilizadas de polímero e catalisador, de acordo com as respectivas proporções, são apresentadas na Tabela 3.3

Tabela 3.3 – Massas utilizadas no processo de pirólise catalítica de polímero misturado com catalisador.

Proporção	Massa de polímero (g)	Massa de catalisador (g)
3:1	6	2
2:1	4	2
1:1	3	3

A variação de massa dos polímeros foi necessária por causa das diferenças de densidade entre polímeros e catalisadores.

b) Leito catalítico

Os ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD com o catalisador em leito catalítico ocorreram nas condições operacionais apresentadas nas Tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente. A massa de polímero foi mantida em 6 g e a massa de catalisador variou conforme a proporção mássica desejada (2, 3 ou 6 g).

Tabela 3.4 – Parâmetros de operação do processo de pirólise de PP utilizando leito catalítico.

Condições de operação	
Massa de PP	6 g
Temperatura	450 °C
Vazão de N ₂	50 mL min ⁻¹
Tempo de reação	1 h 30 min

Tabela 3.5 – Parâmetros de operação do processo de pirólise de PEAD utilizando leito catalítico.

Condições de operação	
Massa de PEAD	6 g
Temperatura	500 °C
Vazão de N ₂	80 mL min ⁻¹
Tempo de reação	1 h 30 min

O leito catalítico foi acomodado na direção do forno B, como pode ser visualizado na Figura 3.5. Dessa forma, durante a reação os vapores formados a partir da decomposição térmica do material passaram pelo leito catalítico antes de serem condensados.

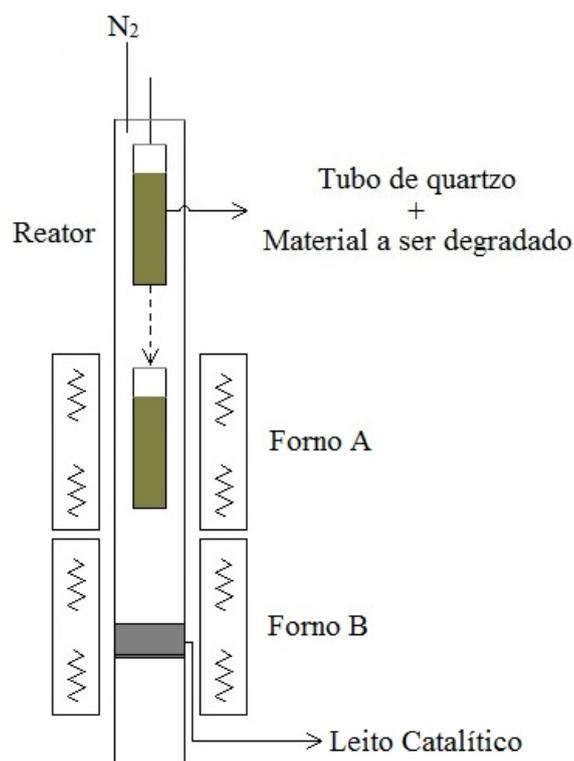


Figura 3.5 – Representação esquemática do posicionamento do leito catalítico na unidade de pirólise (MACHADO, 2013).

Assim, foi possível avaliar o melhor tipo de contato entre polímero e catalisador e a influência dos catalisadores, em suas diferentes proporções, sobre as propriedades do produto coletado.

3.4.2.5. Pirólise catalítica de mistura de polímero e biomassa em HZSM-5

O catalisador HZSM-5 foi escolhido para dar sequência ao estudo de pirólise catalítica. Nesse estudo foram avaliadas as seguintes proporções de mistura de polímero e biomassa/catalisador: 3:1, 2:1 e 1:1 (em base mássica).

Na Seção 3.4.2.3 foi visto que três diferentes proporções de polímeros e biomassa foram utilizadas nos ensaios de pirólise térmica: 2:1, 1:1 e 1:2 (em base mássica). A proporção 2:1 apresentou algumas vantagens diante das demais proporções e, por isso, também foi escolhida.

Do mesmo modo, duas diferentes configurações de uso dos catalisadores foram trabalhadas: misturados com polímeros e em leito catalítico. O uso de leito catalítico resultou em melhores resultados, sendo adotado para dar continuidade aos ensaios de pirólise catalítica de misturas polímero/biomassa.

Inicialmente, o tubo foi carregado com uma mistura de 4 g de polímero e 2 g de biomassa. Em seguida, o catalisador foi pesado (2, 3 ou 6 g) e acomodado no leito catalítico. O sistema foi montado e fechado, conforme mostra a Figura 3.5. As condições de temperatura, vazão e tempo de reação foram as mesmas dos ensaios de pirólise catalítica dos polímeros puros (Seção 3.4.2.4).

3.5. CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

3.5.1. Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi utilizada para avaliar a estrutura cristalina das amostras de carvão (biomassa e misturas de polímero/biomassa). Para isso, um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação β CuK, foi usado. Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg (2θ) entre 10° e 80° , com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem por passo de 2 s.

3.5.2. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para analisar a estrutura do carvão (biomassa e misturas de polímero/biomassa), avaliando o grau de grafitação.

Os espectros Raman foram obtidos empregando um espectrômetro Jobin-Yvon, modelo LabRam HR-UV 800, com resolução de $1\mu\text{m}^3$, equipado com laser de He-Ne com comprimento de onda de 632 nm, detector CCD (charge coupled device) resfriado a -70°C e microscópio Olympus BX41, utilizando objetiva de 100x e tamanho de “spot” de $100\mu\text{m}$.

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

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram utilizadas para investigar a natureza dos grupos funcionais presentes nas ceras (fração sólida do produto coletado) e nos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de biomassa e misturas de polímero/biomassa, a partir das vibrações moleculares que decorrem da absorção da radiação eletromagnética pelas ligações químicas existentes no material. Para as análises foi utilizado um Espectrofotômetro de FTIR da marca Varian 3100 FT-IR Excalibur Series, com resolução de 4 cm^{-1} e 120 varreduras.

3.5.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS)

A fração líquida do produto coletado foi separada por cromatografia gasosa, usando uma coluna HP5-ms, acoplado a um cromatógrafo a gás de marca Agilent, modelo 19091S-433, com 30 m de comprimento, $250\mu\text{m}$ de diâmetro interno e $0,25\mu\text{m}$ de espessura do filme, cuja fase estacionária é composta por 5% fenil-metilpolisiloxano. Os compostos encontrados foram identificados por comparação dos espectros obtidos com os da biblioteca NIST (National Institute of Standards and Technology) do sistema GC-MS, usando as áreas de picos (%) no cromatograma total para definição de composição.

Por causa da alta viscosidade do produto coletado, as amostras foram diluídas em etanol P.A. até uma concentração de 2 % (em volume) e uma alíquota de $1\mu\text{L}$ desta mistura foi usada nos ensaios de separação cromatográfica.

A análise foi realizada empregando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent, modelo 7890^a/5975 VL), equipado com um injetor

automático (Agilent, modelo G4513A). Como gás de arraste foi usado hélio (He) e a razão de “split” foi de 1:10. A programação de temperatura empregada no forno está representada no esquema da Figura 3.6.

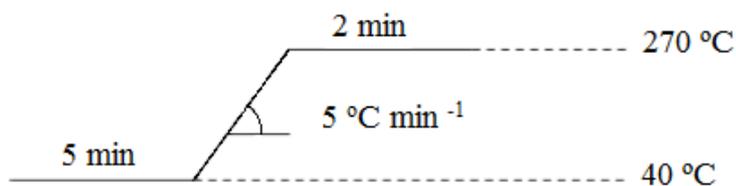


Figura 3.6 – Programação de temperaturas utilizada durante a análise cromatográfica dos produtos coletados (MACHADO, 2013).

3.5.5. Quantificação do teor de água

O teor de água presente nas amostras líquidas da pirólise de biomassa e misturas de polímero/biomassa foi determinado por meio do método de Karl-Fischer. A técnica baseia-se na reação da água com uma solução anidra de iodo e dióxido de enxofre na presença de uma base orgânica em metanol. Por intermédio da titulação volumétrica, o teor de água pode ser determinado pela quantificação do iodo consumido durante a reação. As análises foram realizadas no Laboratório COPPEComb em um equipamento METROHM modelo 853.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS POLIOLEFINAS (PP E PEAD)

4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas e as derivadas das curvas de perda de massa obtidos para as amostras de PP e PEAD pós-consumo são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.3 respectivamente. Ambos exibem apenas uma etapa de decomposição, em que praticamente todo o polímero é degradado. As temperaturas de máxima taxa de degradação foram calculadas a partir das curvas de DTG (Termogravimetria Derivada).

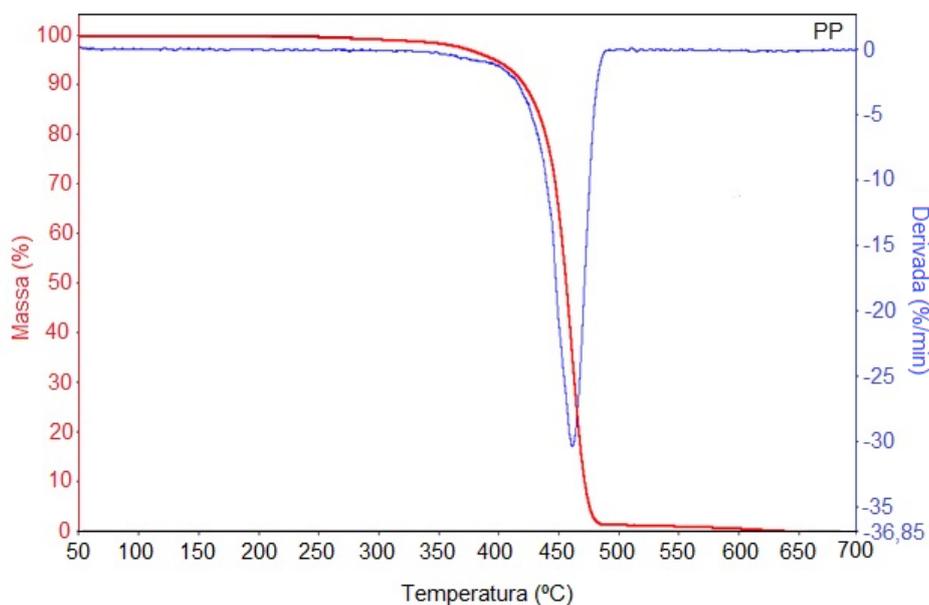


Figura 4.1 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de PP pós-consumo.

Os aditivos e contaminantes das amostras de polímero podem influenciar a degradação do polímero (CILIZ *et al.*, 2004). Entretanto, a curva da perda de massa formada na decomposição térmica do PP pós-consumo é consistente com as curvas encontradas na literatura para o PP puro (DAY *et al.*, 1995; CILIZ *et al.*, 2004; BHASKAR *et al.*, 2006; PĂRPĂRIȚĂ *et al.*, 2014b). A perda de massa se inicia em

cerca de 345 °C e termina em 480 °C aproximadamente. A temperatura de máxima taxa de perda de massa observada para a amostra (458,3 °C) está de acordo com a reportada por Ciliz *et al.* (2004) de 458 °C, como pode ser observado na Figura 4.2, para o polipropileno virgem e por Valle *et al.* (2004) de 457 °C para o polipropileno. Portanto, verifica-se que as impurezas (aditivos) presentes na amostra não parecem ter influenciado a degradação do PP significativamente.

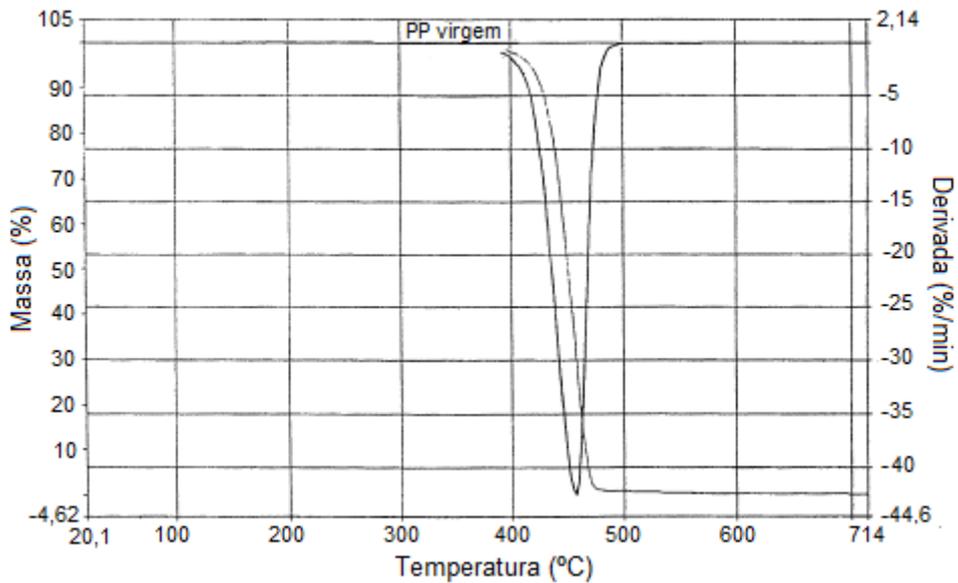


Figura 4.2 – Curva de TGA de PP virgem em N₂ a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (CILIZ *et al.*, 2004).

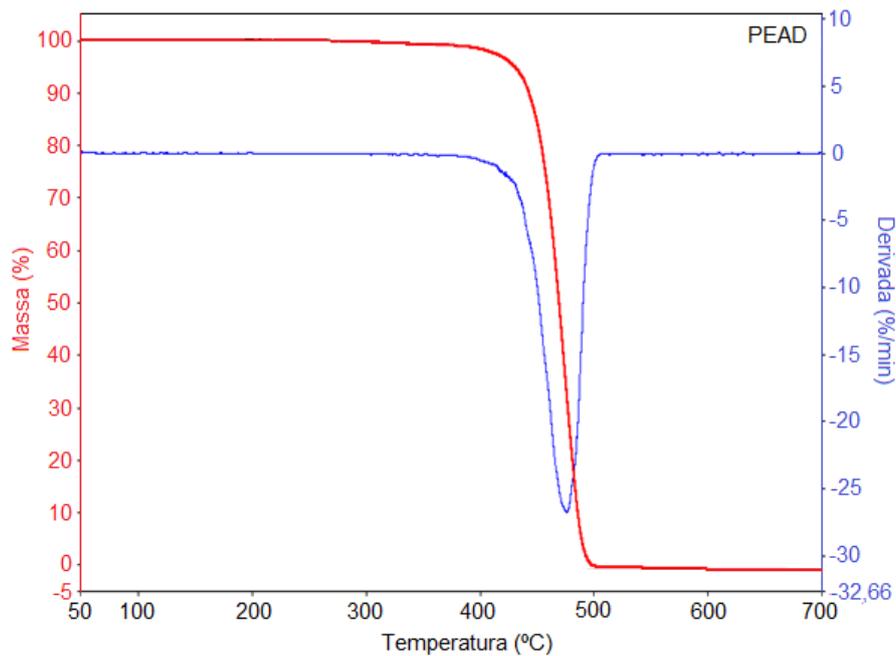


Figura 4.3 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de PEAD pós-consumo.

A curva de perda de massa obtida na decomposição térmica do PEAD pós-consumo é consistente com as curvas encontradas na literatura (VALLE *et al.*, 2004, MENGELOGLU e KABAKCI, 2008; ÖNAL *et al.*, 2014). A perda de massa se inicia em cerca de 380 °C e termina em 500 °C aproximadamente. A temperatura de máxima taxa de perda de massa observada para a amostra (475 °C) esta próxima a reportada por Önal *et al.* (2014) de 470 °C, como pode ser observado na Figura 4.4, e por Valle *et al.* (2004) de 482 °C para PEAD. Da mesma forma como observado para o PP, verifica-se que as impurezas (aditivos) presentes na amostra não parecem ter influenciado a degradação do PEAD significativamente.

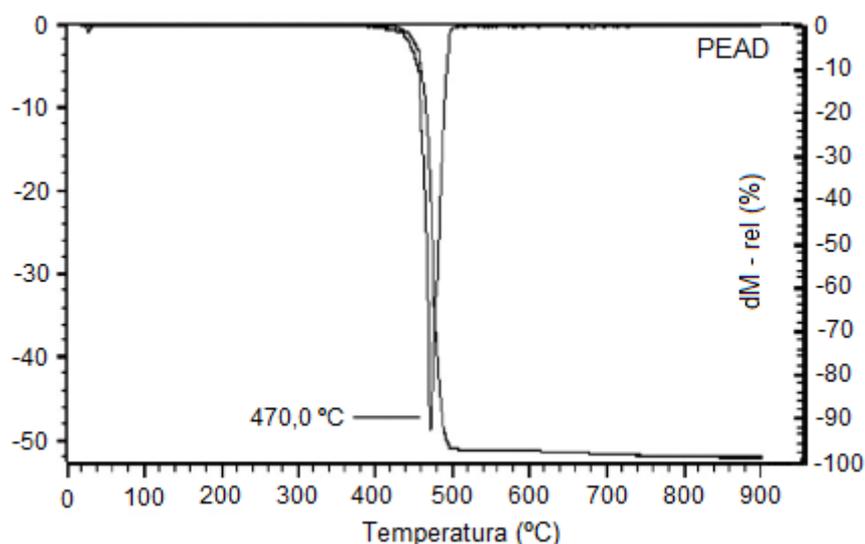


Figura 4.4 – Curvas de TG e DTG do PEAD (ÖNAL *et al.*, 2014).

De acordo com o descrito no Capítulo 2, os picos de degradação térmica de ambos os polímeros (PP e PEAD) são causados primeiramente pela cisão térmica das ligações carbono-carbono e a consequente formação de espécies de radicais (KIRAN *et al.*, 2000; CEAMANOS *et al.*, 2002; DEMIRBAS, 2004; FÉRES, 2007; WILLIAMS *et al.*, 1999b).

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

A técnica de FTIR foi utilizada para determinar a natureza dos grupos funcionais presentes nas poliolefinas, PP e PEAD, pós-consumo. As Figuras 4.5 e 4.7 apresentam os espectros de FTIR das amostras dos polímeros pós-consumo, enquanto as Figuras 4.6 e 4.8 apresentam os espectros de FTIR presentes na literatura

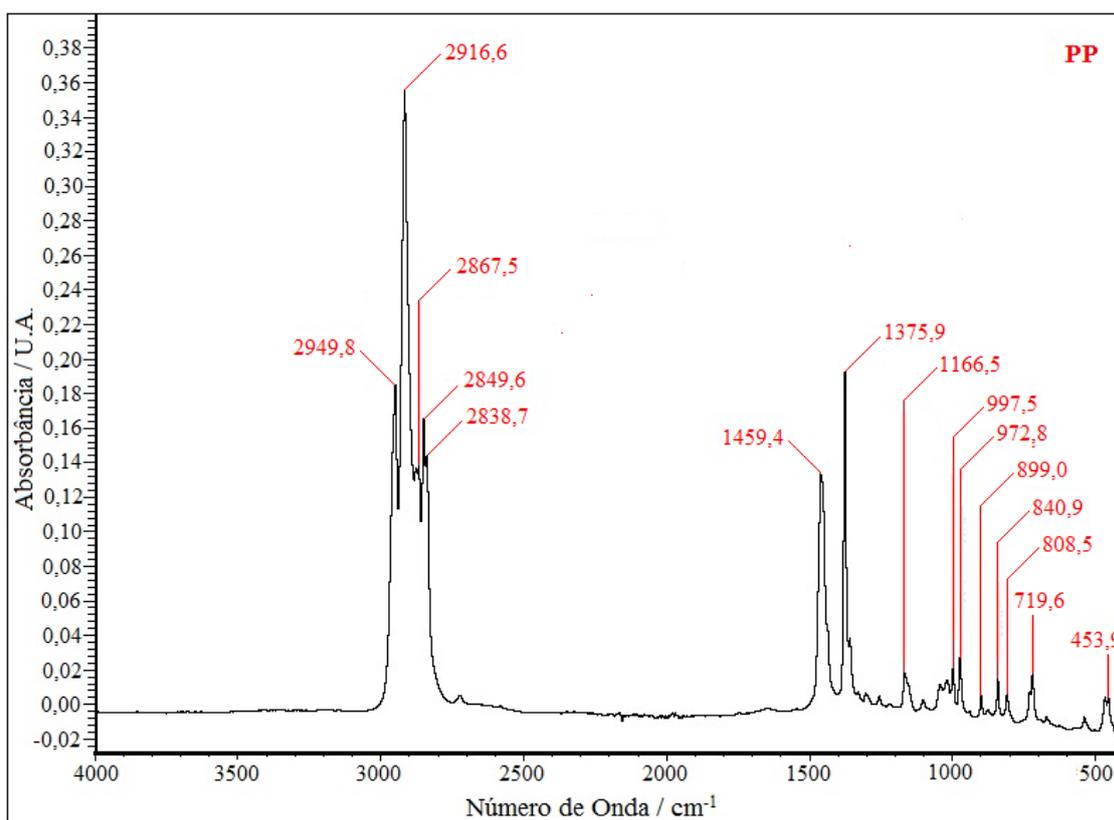


Figura 4.5 – Espectro de FTIR da amostra de PP pós-consumo.

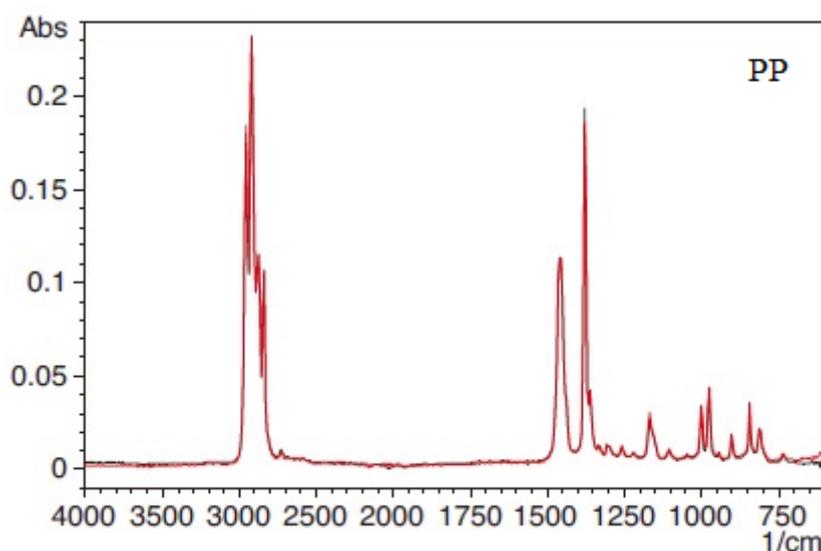


Figura 4.6 – Espectro de FTIR de PP (Shimadzu Scientific Instruments, 2012).

O espectro de FTIR da amostra de polipropileno (PP) pós-consumo mostra quatro picos pronunciados na faixa de número de onda que vai de 3000 a 2800 cm⁻¹. Os picos posicionados na faixa entre 2949,8 e 2867,5 cm⁻¹ podem ser atribuídos às vibrações características de estiramento assimétrico e simétrico em CH₃ respectivamente, enquanto os picos posicionados em 2916,6 e 2849,6 cm⁻¹ são devidos

às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico em CH₂ respectivamente (SOCRATES, 2001; MORENT *et al.*, 2008).

Dois picos intensos em 1459,4 e 1375,9 cm⁻¹ podem ser também visualizados no espectro de FTIR do PP. O pico posicionado em 1459,4 cm⁻¹ é causado por vibrações de deformação assimétrica da ligação C–H em CH₃ ou vibrações de deformação angular de C–H em grupos CH₂, enquanto o pico localizado em 1375,9 cm⁻¹ é atribuído a vibrações de deformação simétrica de C–H em CH₃ (SOCRATES, 2001; TROMBETTA *et al.*, 2010).

O espectro de PP ainda mostra vários picos pequenos na faixa de número de onda de 1200 a 400 cm⁻¹. Segundo Morent *et al.* (2008), a banda em 1166,5 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C–C, à oscilação assimétrica de CH₃ e às vibrações da ligação C–H, enquanto o pico localizado em 997,5 cm⁻¹ é devido às vibrações de oscilação assimétrica de CH₃. Ainda de acordo com esses autores, o pico posicionado em 972,8 cm⁻¹ pode ser atribuído à oscilação assimétrica de CH₃ e às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C–C, enquanto o pico localizado em 899,0 cm⁻¹ é devido à oscilação assimétrica de CH₃ e a vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–C. Já os picos em 840,9, 808,5 e 719,6 cm⁻¹ são devido às vibrações de CH₂ (MORENT *et al.*, 2008).

Os picos menores não identificados que apareceram no espectro de PP, tal como aquele localizado em 453,9 cm⁻¹, podem ser atribuídos aos aditivos e às impurezas presentes nos resíduos dessa poliolefina.

Os picos de FTIR característicos para o polietileno de alta densidade (PEAD) são posicionados em 2914,5 e 2846,7 cm⁻¹, atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H em grupos CH₂, respectivamente. Os picos localizados em 1463,6 cm⁻¹ estão relacionados às vibrações de deformação angular de C–H dos grupos CH₂, enquanto os picos posicionados em 717,7 cm⁻¹ estão relacionados às oscilações da sequência de grupos CH₂ na estrutura parafínica (KIM e CHOI, 2002; KREHULA *et al.*, 2014). O aparecimento dos dois picos, em 1463,6 e 717,7 cm⁻¹, corresponde ao conteúdo amorfo do polietileno (FEI *et al.*, 2014). O espectro de FTIR da amostra de PEAD pós-consumo mostra ainda um pico em 1375,9 cm⁻¹, que é atribuído às vibrações de deformação simétrica da ligação C–H em CH₃, e em 2948,7 cm⁻¹, que pode ser causado por vibrações características de estiramento assimétrico do CH₃ (SOCRATES, 2001).

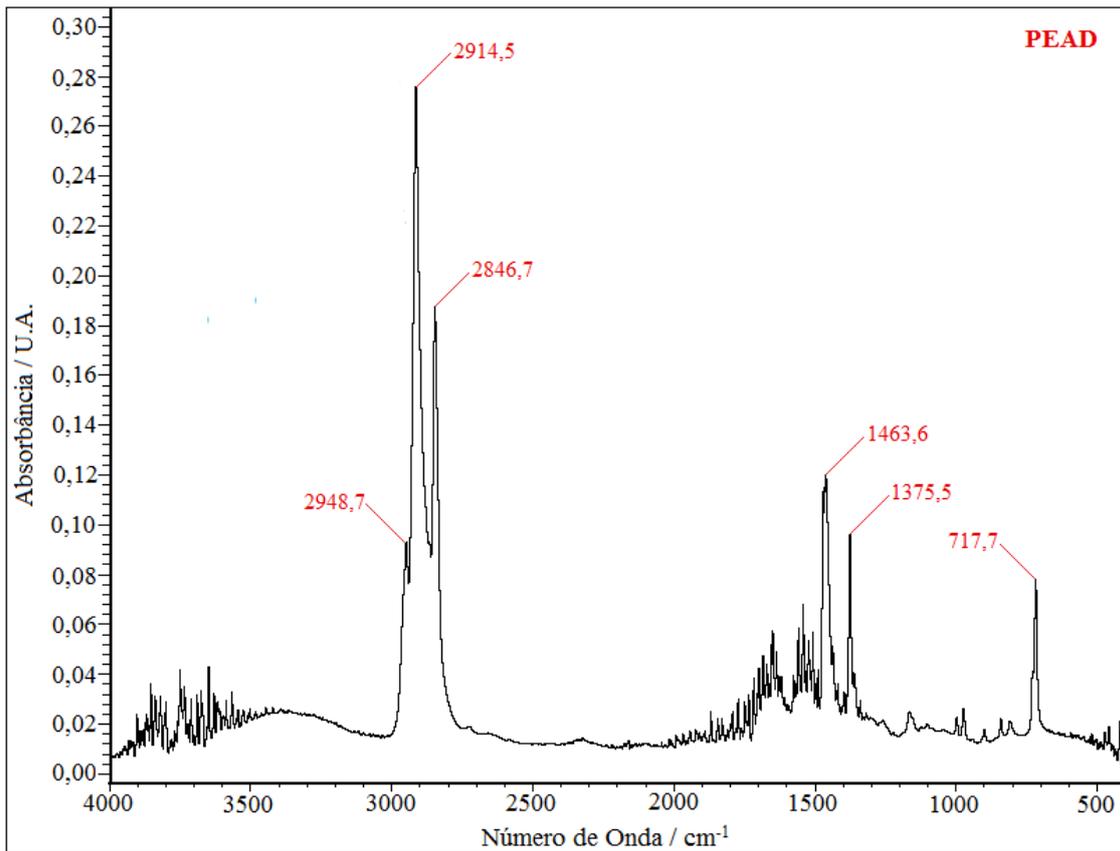


Figura 4.7 – Espectro de FTIR da amostra de PEAD pós-consumo.

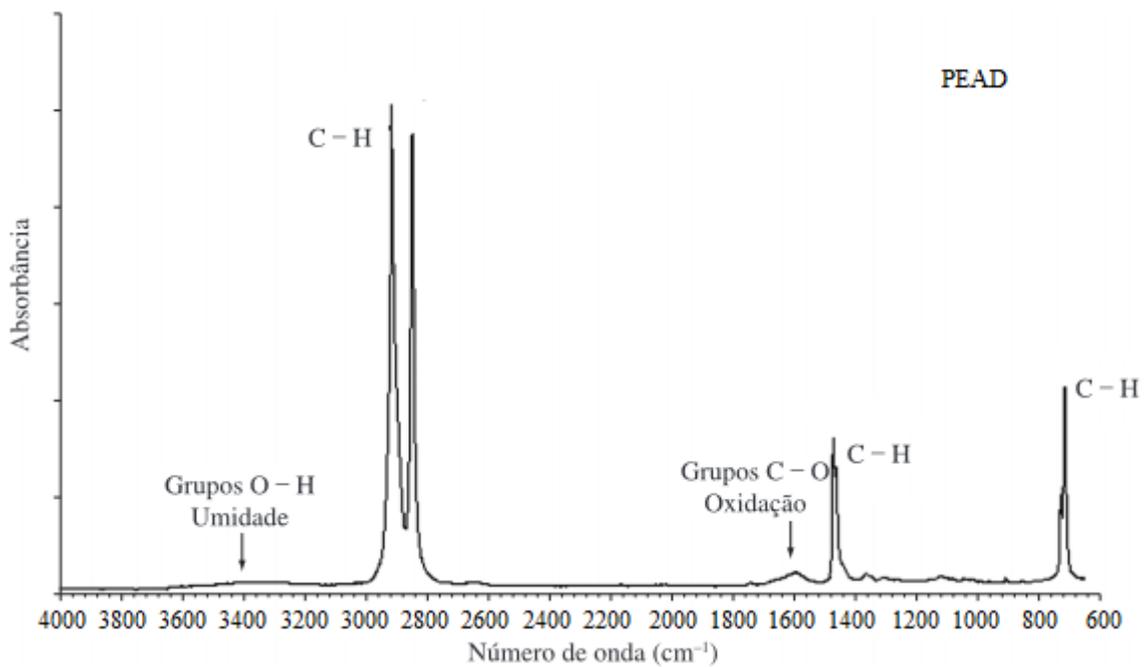


Figura 4.8 – Espectro infravermelho PEAD (TORRES *et al.*, 2010).

O efeito de oxidação da amostra de PEAD pode ter refletido no espectro de FTIR, interferindo coma vibração de estiramento de OH e vibração de deformação

angular de H₂O nas bandas localizadas em 3600 – 3100 e ~1640 cm⁻¹, respectivamente (SADIGHZADEH *et al.*, 2015).

Os picos menores não identificados que aparecerem no espectro de PEAD podem ser atribuídos aos aditivos e às impurezas presentes nos resíduos dessa poliolefina.

4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN – ¹³C)

Além da técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a composição e a microestrutura dos polímeros foram determinados com auxílio de análises de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN – ¹³C). As poliolefinas foram caracterizadas em termos dos grupos CH₃, CH₂ e CH. As Figuras 4.9 e 4.11 exibem os espectros de RMN de carbono das amostras de polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) pós-consumo, respectivamente, enquanto as Figuras 4.10 e 4.12 apresentam os espectros de RMN de ¹³C presentes na literatura.

Os picos mostrados no espectro de RMN de carbono do PP (Figura 4.9) confirmam a estrutura do polipropileno isotático (iPP), que tem principalmente (85 – 99 %) os grupos metilas situados no mesmo lado da cadeia (BRANDOLINI e HILLS, 2000). Os sinais referentes ao carbono metílico (B1), em torno de 22 ppm, apresentam estrutura ressonante devida à taticidade da cadeia polimérica. Os sinais dos carbonos A1 e A2 estão localizados em torno de 29 ppm e 46 ppm, respectivamente.

Os picos mostrados no espectro de RMN de carbono do PEAD (Figura 4.11) confirmam que se trata de polietileno (BRANDOLINI e HILLS, 2000). As ressonâncias primárias surgem a partir de átomos de carbono da cadeia principal e os picos secundários são devidos aos grupos saturados terminais. Os sinais dos carbonos A1 a A4 estão localizados em torno de 14, 22, 30 e 31 ppm, respectivamente.

Apesar da comprovação da estrutura do material, o espectro de PEAD também apresenta sinais intensos localizados em torno de 46 e 29 ppm. Isso significa que pode existir no material a presença de polipropileno, que, como foi visto na Figura 4.9, apresenta esses picos característicos. É comum na indústria de transformados plásticos que se adicione um tipo de polímero a outro para alterar alguma propriedade que se deseja obter, tal como densidade, resistência, entre outros. Além disso, o sinal de carbono localizado em 22 ppm apresenta baixa intensidade para o PEAD e mais alta

intensidade para o PP (BRANDOLINI e HILLS, 2000), o que reforça ainda mais a presença desse último.

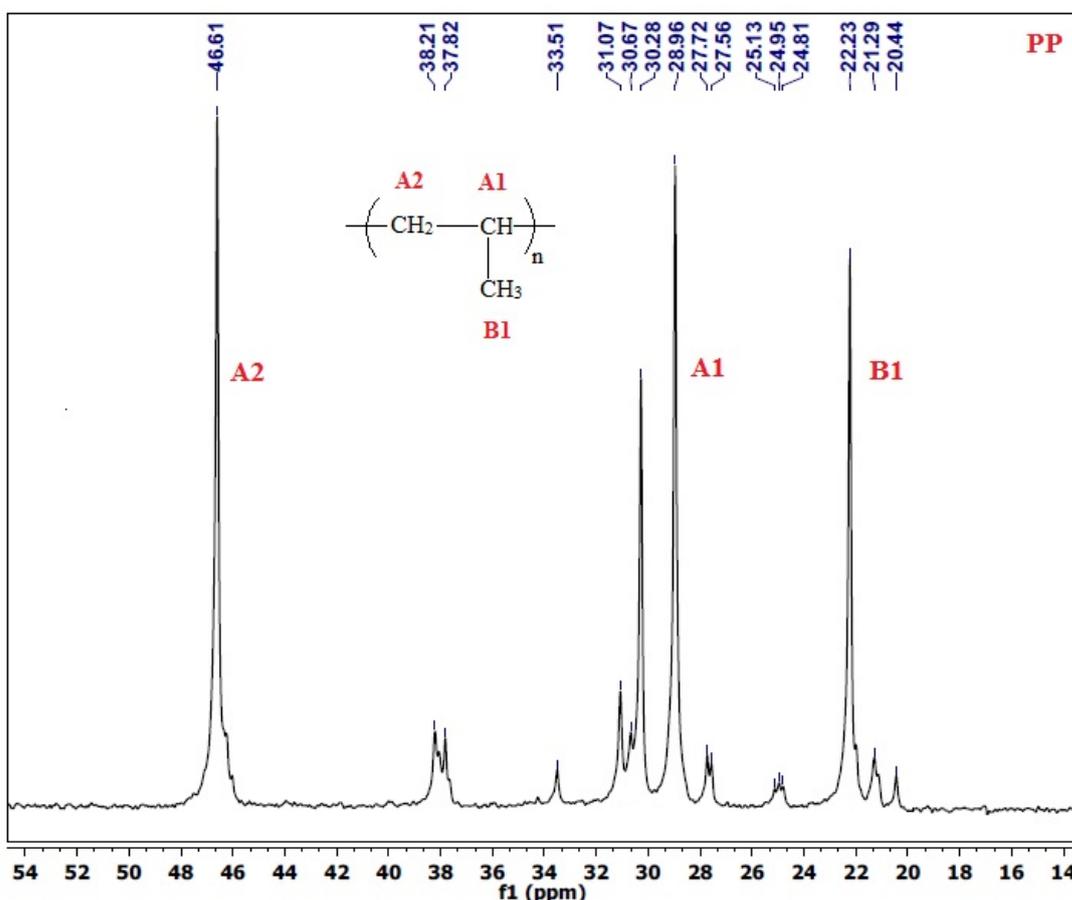


Figura 4.9 – Espectro de RMN ^{13}C do polipropileno pós-consumo.

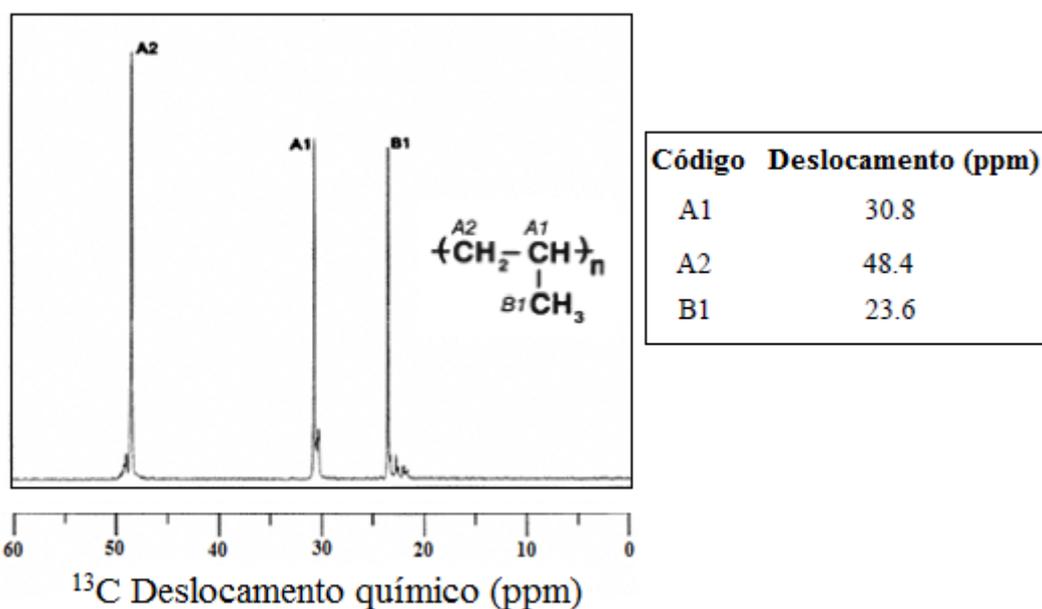


Figura 4.10 – Espectro de RMN ^{13}C do polipropilenoisotático (BRANDOLINI e HILLS, 2000).

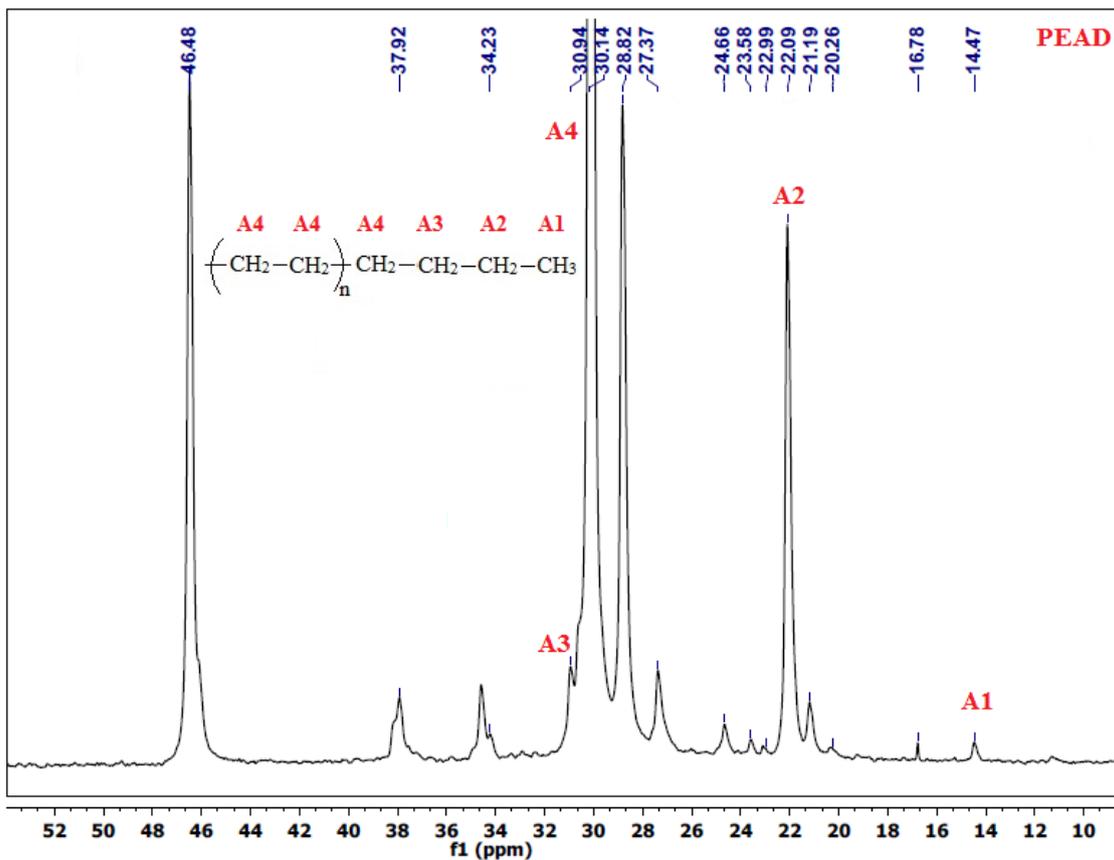


Figura 4.11 – Espectro de RMN – ^{13}C do polietileno de alta densidade pós-consumo.

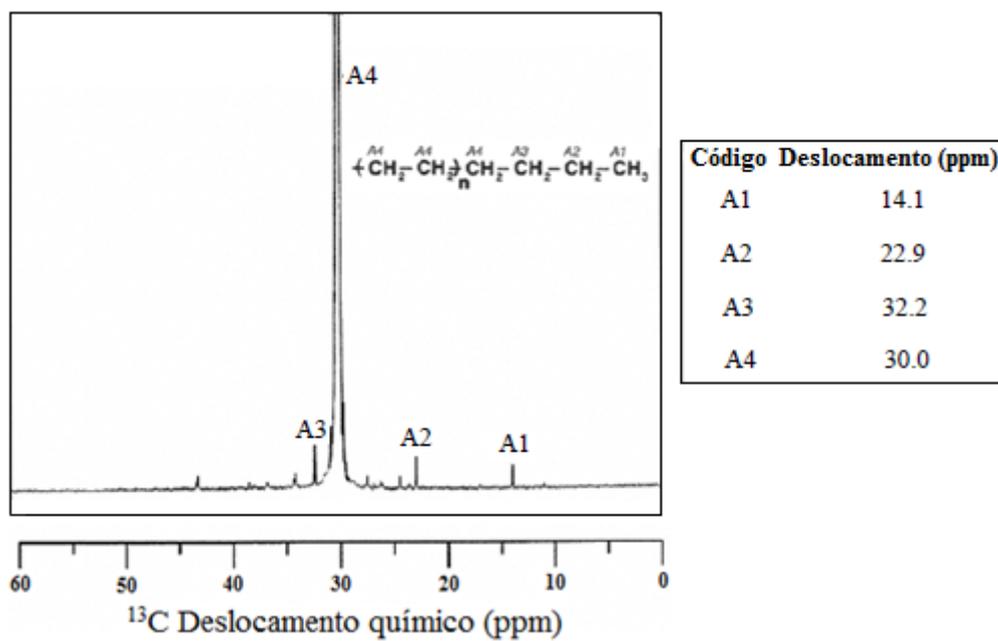


Figura 4.12 – Espectro de RMN – ^{13}C do polietileno de alta densidade (BRANDOLINI e HILLS, 2000).

4.2. CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA (FS)

4.2.1. Teor de umidade e de cinzas das folhas secas de *Terminalia catappa*

Os resultados dos teores de umidade e de cinzas das folhas secas de *Terminalia catappa* são apresentados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 – Teor de umidade e de cinzas da amostra de folhas secas de *Terminalia catappa* (FS).

Teor	Unidade	FS
Umidade	% m/m	1,23
Cinzas	% m/m	12,42

A umidade das biomassas interfere diretamente em outros parâmetros, tais como o poder calorífico inferior, que decresce com o aumento da umidade, e a condutividade térmica (MOERS *et al.*, 2011). O valor de umidade encontrado para FS é baixo, uma vez que as folhas já foram coletadas secas, no estado característico de quando são recolhidas de terrenos e quintais para serem descartadas.

Após a queima da matéria orgânica contida na biomassa, sobra a cinza de difícil degradação e com pouquíssimos nutrientes para o solo. A quantidade de cinza é um dado importante para quando a biomassa for empregada como combustível em caldeiras, já que em altas temperaturas podem fundir e provocar incrustações nos equipamentos. Em alta concentração, as cinzas podem diminuir o poder calorífico e causar perda de energia. A presença também das cinzas afeta a transferência de calor (MOERS *et al.*, 2011). O teor de cinza encontrado para FS foi 12,42 % m/m, que pode ser considerável um valor razoavelmente alto quando comparado a outras biomassas. Machado (2013) encontrou um teor de cinzas de 11,86 % m/m utilizando amostras de bagaço de cana-de-açúcar na granulometria de 200 mesh Tyler. Para as granulometrias de 32, 60 e 115 mesh Tyler, os valores encontrados foram de 5,16, 4,45 e 9,49 % m/m, respectivamente (MACHADO, 2013). Desse modo, a autora concluiu que há uma tendência de crescimento do teor de cinzas com a redução da granulometria. Vale ressaltar que as cinzas são formadas principalmente por sais e compostos inorgânicos presentes na biomassa.

Os teores de cinza e umidade podem variar devido à sensibilidade dos materiais lignocelulósicos. A composição química das biomassas depende de vários fatores, como

constituição do solo, clima, época da colheita, infecções e pragas, método de plantio, dentre outros, fazendo com que mesmo as plantas de mesma espécie apresentem composições diferentes (BRUM, 2007).

Não foram encontrados na literatura trabalhos relacionados com as folhas secas de *Terminalia catappa*. Portanto, não foi possível uma comparação dos teores de umidade e cinza determinados nessa dissertação com dados publicados.

4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das folhas secas de *Terminalia catappa* foi determinado pela análise termogravimétrica, que mede a perda de massa da amostra com o aumento da temperatura, como é mostrado na Figura 4.13. Até 100 °C, a amostra apresentou uma pequena perda de massa, cerca de 8,6 %, referente à eliminação da água associada à umidade das folhas secas. A taxa de perda de massa aumentou gradualmente até em torno de 200 °C, sugerindo que a amostra exibe uma instabilidade térmica. Já na faixa de temperatura entre 200 e 613 °C, aproximadamente, a amostra apresentou uma perda de massa considerável, em torno de 65 %, que corresponde ao processo de pirólise e desvolatilização. Apesar disso, a amostra não perdeu 100 % de massa, restando cinza e carvão ao final do processo.

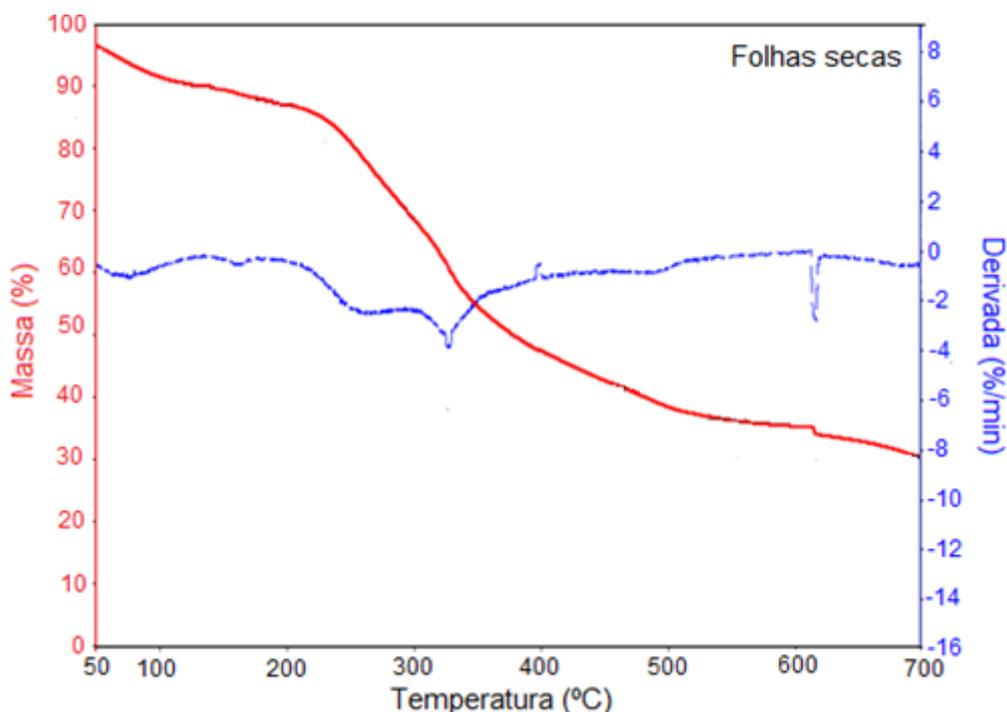


Figura 4.13 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de folhas secas de *Terminalia catappa*.

A curva de derivada permite analisar a estabilidade térmica das folhas secas de *Terminalia catappa*. O perfil de degradação da amostra de biomassa é um processo conduzido ao longo de ao menos duas etapas. A primeira etapa de decomposição é observada como um ombro em torno de 255 °C, que pode ser atribuído à decomposição da hemicelulose e à decomposição parcial da celulose e lignina. Segundo Popescu *et al.* (2011), as faixas de decomposição da hemicelulose e da celulose se sobrepõem parcialmente. A decomposição da hemicelulose normalmente aparece como um ombro mais ou menos pronunciado, ao invés de um pico bem definido (POPESCU *et al.*, 2011; PĂRPĂRIȚĂ *et al.*, 2014a).

A segunda etapa de degradação, com uma temperatura máxima de perda de massa observada em 327 °C, corresponde à degradação da celulose. De acordo com Popescu *et al.* (2010), essa etapa também pode ser associada à degradação pirolítica da lignina, começando com a fragmentação das ligações inter-unidades (POPESCU *et al.*, 2010; PĂRPĂRIȚĂ *et al.*, 2014a). Além disso, em temperaturas superiores a 613 °C percebe-se uma leve perda de massa, que pode ser atribuída à degradação da lignina. A Tabela 4.2 mostra as temperaturas para os principais passos de decomposição da amostra de biomassa estudada.

Tabela 4.2 – Temperaturas e perdas de massas das principais etapas de decomposição das folhas secas de *Terminalia catappa*.

Amostra	T _i (°C)	T _{omb} (°C)	T _m (°C)	T _f (°C)	Δm (%)
FS	193	255	327	613	65

T_i – Temperatura para o início da perda de massa; T_{omb} – Temperatura do ombro na curva de derivada, T_m – Temperatura correspondente ao máximo da taxa de perda de massa, T_f – Temperatura para o fim da perda de massa e Δm – perda de massa no final do passo de degradação.

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

A técnica de FTIR foi empregada para determinar a natureza dos grupos funcionais presentes nas folhas secas de *Terminalia catappa*. A Figura 4.14 apresenta o espectro de FTIR da amostra. O espectro exhibe uma banda larga na região entre 3600 e 3100 cm⁻¹, que está associada à vibração de estiramento dos grupos OH presentes na

celulose. Observam-se também picos de vibração característica de estiramento da ligação C–H em torno de 2916,8 e 2849,0 cm^{-1} .

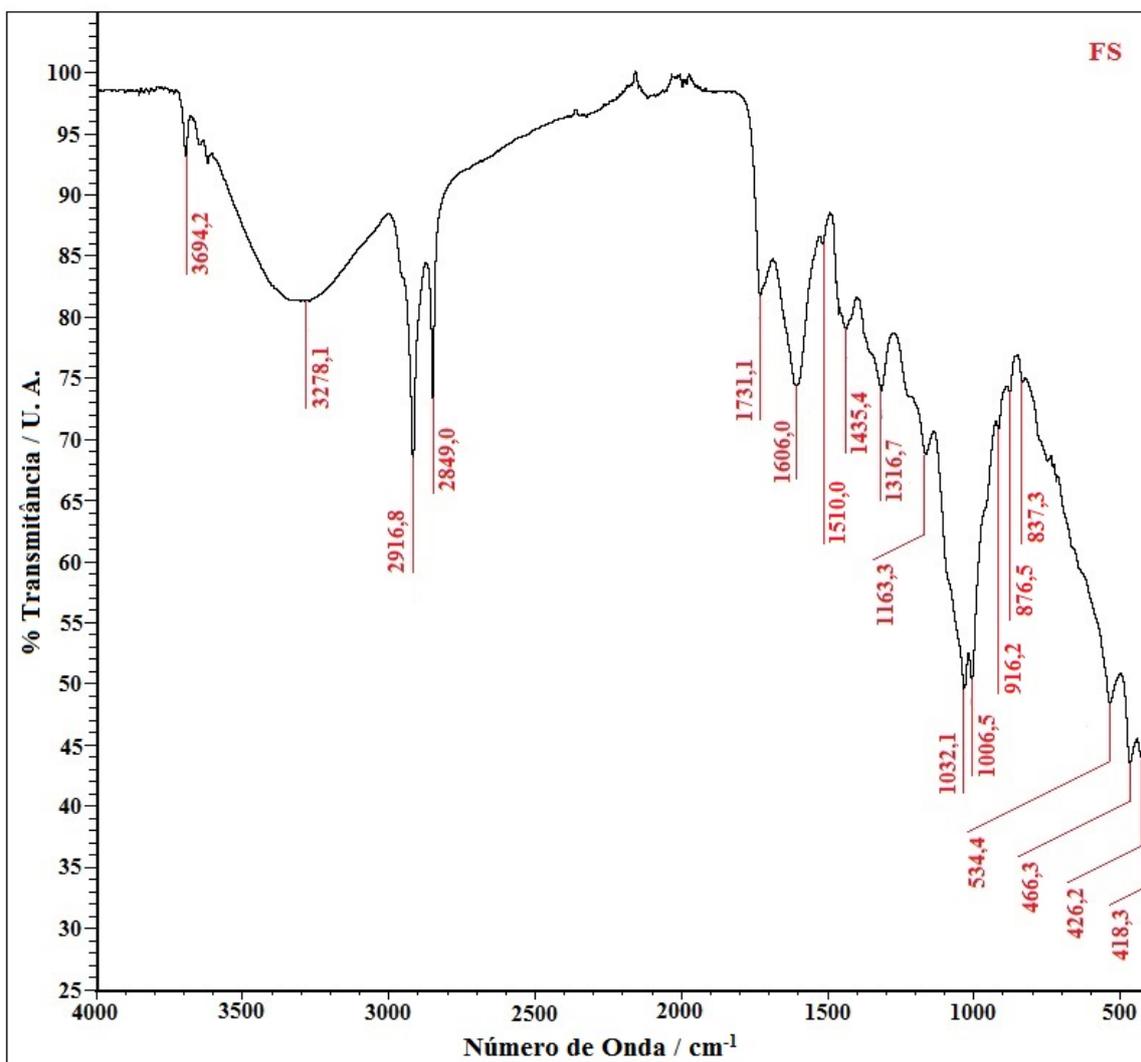


Figura 4.14 – Espectro de FTIR da amostra de folhas secas de *Terminalia catappa*.

Na região entre 1800 e 800 cm^{-1} , existem informações importantes sobre os vários grupos funcionais presentes nas folhas secas de *Terminalia catappa*. O pico localizado em 1731,1 cm^{-1} foi atribuído à vibração de estiramento do grupo C=O presente na hemicelulose. As bandas entre 1606 e 1435 cm^{-1} e o pico em 1316,7 cm^{-1} estão respectivamente relacionados à ligação C=C de grupos aromáticos presentes na lignina e ao grupo OH aromático resultante da quebra de ligações de éter (DHABHAI *et al.*, 2013). De acordo com Li (2003), os picos posicionados em 1163,3 e 1032,1 cm^{-1} estão associados respectivamente ao estiramento do grupo C–O–C da celulose ou da hemicelulose e ao estiramento do grupo C–O da celulose, hemicelulose ou lignina. Já as

bandas localizadas entre 900 e 700 cm^{-1} e 700 e 400 cm^{-1} são atribuídas respectivamente à ligação =C–H de grupos aromáticos presentes na lignina e ao estiramento da ligação C–C (SIENGCHUM *et al.*, 2013).

4.2.4. Difração de Raios X (DRX)

Com o objetivo de investigar a estrutura cristalina das folhas de *Terminalia catappa*, foi realizada a análise de difração de raios X. A Figura 4.15 apresenta o difratograma obtido.

A celulose é o único componente dentre os três principais constituintes da biomassa que apresenta estrutura parcialmente cristalina, com picos característicos localizados em $2\theta = 15,8^\circ$, $22,6^\circ$ e $34,3^\circ$ (TEIXEIRA *et al.*, 2011; MACHADO, 2013), os quais estão assinalados na Figura 4.15. Observa-se também a presença de outros picos de difração, que podem estar associados aos componentes inorgânicos presentes nas folhas secas. No difratograma podem ser identificadas a sílica (SiO_2) em $2\theta = 26,4^\circ$ (MACHADO, 2013) e a hematita (Fe_2O_3) em $2\theta = 24,2^\circ$, $35,7^\circ$ e $41,0^\circ$ (SAEIDIAN *et al.*, 2009).

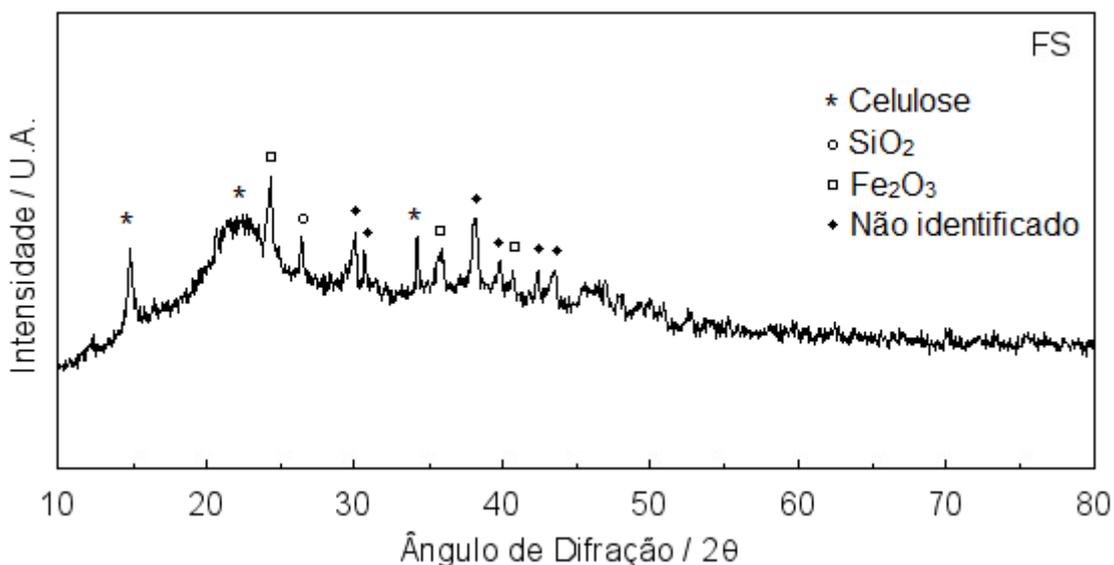


Figura 4.15 – Difratograma das folhas secas de *Terminalia catappa*.

A baixa intensidade dos picos dos compostos inorgânicos se deve à menor concentração destes compostos na amostra, o que impossibilita uma análise com sensibilidade satisfatória. Para identificação precisa desses picos, uma análise de composição das cinzas deveria ser realizada.

4.3. DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO DE PIRÓLISE

Conforme mencionado na Seção 3.4.2.2, a melhor condição de pirólise foi determinada a partir da realização de duas séries de experimentos utilizando somente as poliolefinas (PP e PEAD pós-consumo), quando se avaliaram os efeitos da temperatura de pirólise e da variação da vazão do gás de arraste (N_2) sobre o rendimento em produto coletado (óleo e cera), gás e resíduo.

A primeira série de experimentos avaliou a influência da temperatura sobre os rendimentos dos produtos da pirólise. As reações foram conduzidas empregando temperaturas de 450 e 500 °C, sendo os resultados obtidos apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17. Nestes experimentos, a vazão de gás de arraste foi mantida constante em 80 mL min^{-1} . Essas temperaturas foram escolhidas como referência por conta das temperaturas de máxima taxa de degradação identificadas nos ensaios de TGA, como mostrado nas Figuras 4.1 e 4.3.

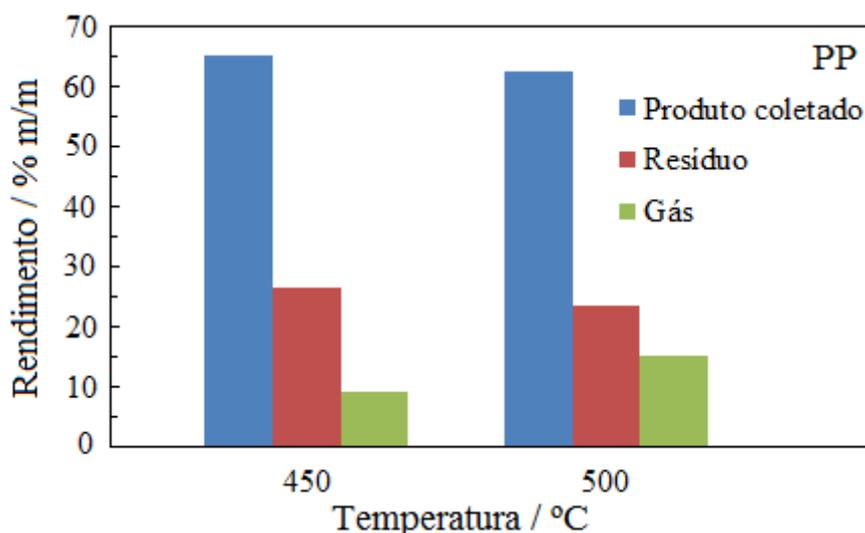


Figura 4.16 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polipropileno em diferentes temperaturas (vazão de N_2 de 80 mL min^{-1}).

Analisando a Figura 4.16, é possível observar que os rendimentos em produto coletado e resíduo diminuem com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto que o volume de gás cresce. De acordo com Féres (2007), esse resultado deve-se ao fato que, com o aumento da temperatura, ocorre maior craqueamento do material pirolisado, gerando maior teor da fração de gás. Além disso, como visto anteriormente no termograma de perda de massa da amostra de polipropileno, a perda de massa termina em aproximadamente 480 °C, o que significa que, em temperaturas superiores a essa, os

vapores formados na decomposição do polímero são mais energéticos e, portanto, que menores quantidades dos compostos produzidos se condensam para formar líquido/cera, o que contribui também para o aumento da fração de gás. Apesar disso, as diferenças observadas não foram significativas para os rendimentos das diferentes frações, já que foram similares ao erro experimental.

Em um estudo realizado por Aboulkas *et al.* (2012), o efeito da temperatura foi uma dos parâmetros avaliados na pirólise de polipropileno. Os experimentos foram conduzidos em um autoclave de aço inoxidável sob atmosfera de nitrogênio no intervalo de temperatura de pirólise de 400 a 600 °C. Os autores verificaram um aumento no rendimento de óleo até 500 °C seguido da diminuição do rendimento em óleo com aumento da temperatura. Por sua vez, a fração de gás cresceu com a temperatura e o rendimento em carvão diminuiu. O aumento das frações de óleo e de gás foi atribuído às reações de craqueamento da fase gasosa (ABOULKAS *et al.*, 2012).

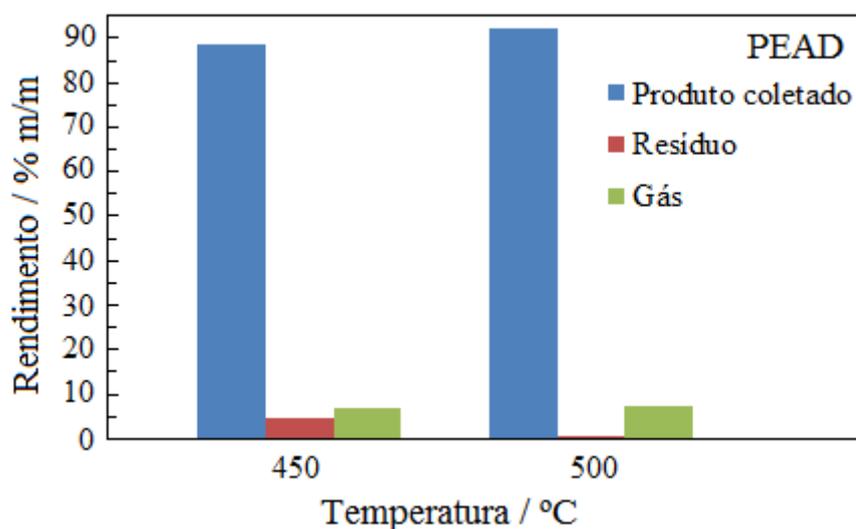


Figura 4.17– Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polietileno de alta densidade em diferentes temperaturas (vazão de N₂ de 80 mL min⁻¹).

A Figura 4.17 mostra o decaimento do teor de resíduo com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto que os rendimentos em produto coletado e gás aumentam. Em comparação com os resultados obtidos na pirólise de PP, o resultado contrário de rendimento em produto coletado encontrado para o PEAD é devido ao fato da perda de massa terminar em aproximadamente 500 °C, como já mencionado na Seção 4.1. Isto quer dizer que, com o aumento da temperatura, o material pirolisado é decomposto e forma quantidades significativas de líquido/cera, enquanto que os

compostos gasosos são gerados em menor medida (FÉRES, 2007). Esse resultado também foi encontrado por Aboulkas *et al.* (2012) no estudo de pirólise de PEAD, para o mesmo intervalo de temperatura.

Um intervalo maior de temperatura foi estudado por Hernández *et al.* (2007). Neste trabalho foi avaliado o efeito da temperatura de pirólise sobre as reações primárias e secundárias da pirólise térmica de PEAD no intervalo de 500 a 800 °C em um reator de leito fluidizado, utilizando uma vazão de nitrogênio de 3500 mL min⁻¹. Os autores observaram o aumento da fração de gás e a diminuição dos rendimentos em líquido e resíduo sólido com a temperatura. Na temperatura de 500 °C, o rendimento em líquido foi de 48,3 %, enquanto rendimento em gases foi de 15,2 %.

Além disso, comparando as Figuras 4.16 e 4.17, nota-se que as quantidades relativas de líquido e gás formados são dependentes do tipo de polímero utilizado. A quantidade de gás foi maior para a pirólise de PP, podendo-se concluir que quanto menos cristalina ou mais ramificada é a estrutura, menos estável é o polímero (ACHILIAS *et al.*, 2007b).

De acordo com Çit *et al.* (2010), a principal razão para a formação de resíduo pode ser a baixa mobilidade dos radicais livres gerados termicamente a baixas temperaturas. Ainda segundo os autores, outra possível razão é cisão da ligação carbono-carbono na cadeia a baixas temperaturas.

Por conta da obtenção de maiores rendimentos em produto coletado, escolheram-se as temperaturas de 450 e 500 °C como sendo as mais convenientes para conduzir a pirólise de polipropileno e polietileno de alta densidade, respectivamente.

A segunda série de experimentos investigou o efeito da vazão do gás de arraste sobre os rendimentos dos produtos da pirólise, tendo sido empregadas vazões de N₂ de 50, 80 e 100 mL min⁻¹. As temperaturas de pirólise utilizadas foram 450 e 500 °C para PP e PEAD, respectivamente. As Figuras 4.18 e 4.19 mostram os resultados obtidos.

Observa-se na Figura 4.18 que, para as vazões de N₂ iguais a 50 e 80 mL min⁻¹, os rendimentos dos produtos gerados foram bastantes próximos. Por outro lado, nota-se que o aumento na vazão de N₂ a 100 mL min⁻¹, conduziu à redução do rendimento em produto coletado, enquanto que os rendimentos em gás e resíduo cresceram. A vazão de gás de arraste está correlacionada com o tempo de residência da fase gasosa através do reator (WESTERHOUT *et al.*, 1998). O resultado esperado era que a fração de resíduos sofresse pouca alteração, já que, segundo Westerhout *et al.* (1998), a influência mais importante do tempo de residência da fase gasosa ocorre no que diz respeito à conversão

do produto intermediário com aspecto de cera em produtos gasosos. Nesse contexto, o aumento da fração de gás era esperado, já que a vazões elevadas de N_2 , os vapores de pirólise são arrastados para fora do sistema mais rapidamente, sem que haja tempo para uma condensação eficiente (DEMIRAL E SENSÖZ, 2006; MACHADO, 2013).

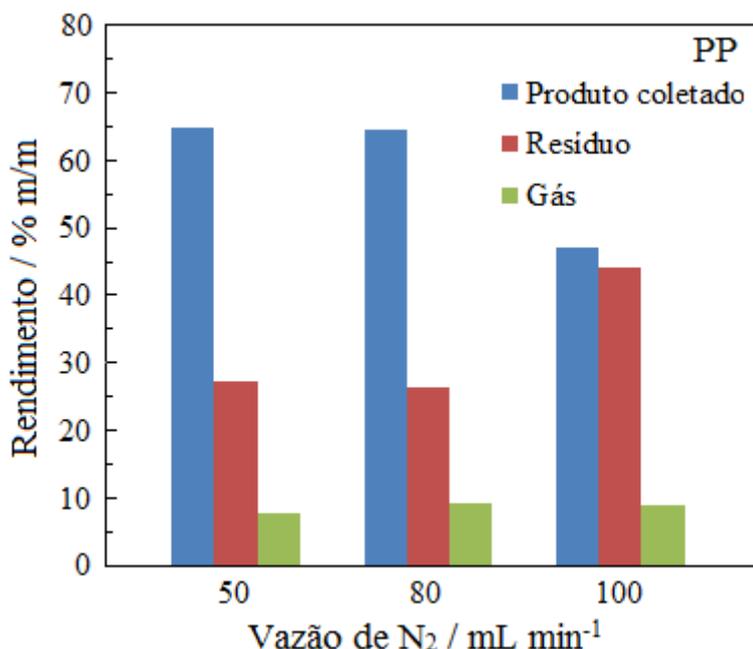


Figura 4.18 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polipropileno em diferentes vazões de nitrogênio (temperatura de pirólise de 450 °C).

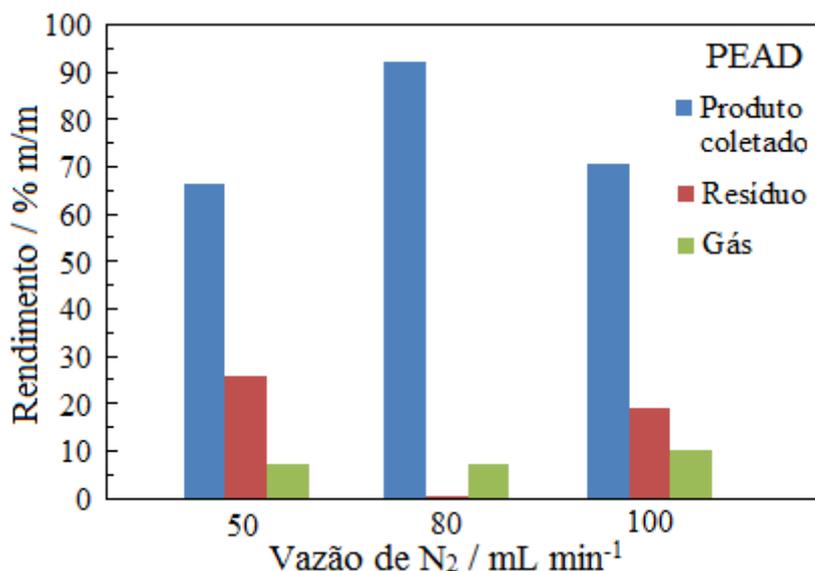


Figura 4.19 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do polietileno de alta densidade em diferentes vazões de nitrogênio (temperatura de pirólise de 500 °C).

Dessa forma, o resultado encontrado pode estar associado à combinação de uma relativamente baixa temperatura de operação com uma vazão elevada de gás de arraste.

Vale ressaltar ainda que os experimentos realizados com vazão de 100 mL min^{-1} de N_2 apresentaram uma quantidade significativa de cera nas paredes dos componentes da unidade com pouco tempo de reação, indicando claramente que o arrasto de frações voláteis afeta o desempenho do processo. Algumas corridas chegaram a apresentar entupimento na saída do reator ou no condensador. Isso pode ser atribuído à passagem rápida dos vapores pelo reator, não dando tempo suficiente para que as reações de termólise na fase gasosa ocorressem de forma eficiente, como esquematizado na Figura 4.20. Em função disso, a fração de hidrocarbonetos mais pesados (cera) se condensa no fundo do reator, onde as temperaturas estão mais baixas, causando os entupimentos.

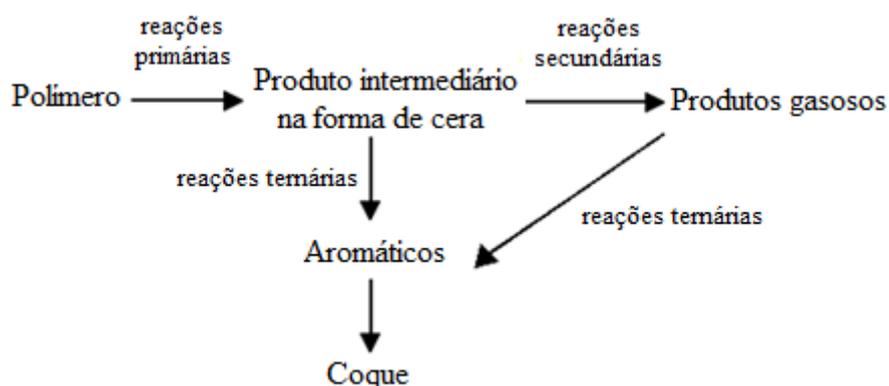


Figura 4.20 – Representação esquemática das reações na pirólise (WESTERHOUT *et al.*, 1998).

Pelas razões expostas, a vazão de 50 mL min^{-1} foi escolhida para conduzir a pirólise de PP como sendo a mais adequada, por conta do elevado rendimento em produto coletado (64 %) e baixo consumo de gás.

Na Figura 4.19, observa-se que o rendimento em gás permanece constante nos ensaios de pirólise do PEAD para as vazões de N_2 iguais a 50 e 80 mL min^{-1} , ocorrendo um aumento em seguida para a vazão de N_2 de 100 mL min^{-1} . O teor de resíduo primeiramente decaiu e, logo após, cresceu. Já para o rendimento em produto coletado (líquido e cera), o comportamento foi contrário ao observado para o teor de resíduo, primeiramente sofrendo um aumento e depois uma diminuição. Para a vazão de 80 mL min^{-1} , o teor de resíduo foi cerca de 0,5 % e o rendimento em produto coletado foi igual a, aproximadamente 92 %.

O resultado esperado foi descrito anteriormente para o polipropileno: teor de resíduo constante para as três vazões e aumento da fração de gás atrelado à diminuição do rendimento em produto coletado. Entretanto, o resultado encontrado pode ser atribuído em parte ao próprio polietileno de alta densidade, que forma na decomposição

um líquido extremamente viscoso e uma grande quantidade de cera. Dessa forma, o problema de entupimento do reator persistiu em alguns dos experimentos realizados com vazões de N₂ de 50 e 100 mL min⁻¹. O resultado pode ser ainda associado ao fato de existirem no reator regiões com distintos gradientes de temperatura (devido às reações endotérmicas de pirólise) ou do tempo de residência não ter sido constante nos experimentos, por causa da produção de vapores no processo de pirólise.

Em função dos resultados obtidos, a vazão de nitrogênio de 80 mL min⁻¹ foi escolhida para conduzir a pirólise de PEAD como sendo a mais conveniente do ponto de vista operacional e também pelo elevado rendimento em produto coletado (92 %).

4.4. PIRÓLISE TÉRMICA DAS MISTURAS POLÍMERO/BIOMASSA

Com o objetivo de determinar a influência de diferentes quantidades de biomassa presentes nas misturas polímeros/biomassa, as reações térmicas de pirólise das misturas foram realizadas utilizando as proporções 2:1, 1:1 e 1:2 de polímero/biomassa em % mássica. A biomassa pura também foi testada (proporção 0:1 em % mássica) nas mesmas condições de temperatura e vazão obtidas na Seção 4.3. Além disso, para efeito de comparação, os polímeros puros foram novamente pirolisados (proporção 1:0 em % mássica) nas condições determinadas anteriormente, mas com massa igual a 6 g (mesma utilizada para as misturas) e tempo de reação de 1 hora e 30 minutos, tempo esse suficiente para garantir a decomposição completa da poliolefina. A Figura 4.21 apresenta os rendimentos dos produtos de pirólise obtidos em base seca, cuja metodologia de cálculo é descrita no Apêndice A.

Analisando os gráficos da Figura 4.21, é possível observar que o rendimento em resíduo/carvão cresce, enquanto que o rendimento em produto coletado diminui com o aumento da proporção de folhas secas de *Terminalia catappa* na mistura polímero/folhas secas. Esses resultados estão de acordo com os reportados por Önal *et al.* (2012), no estudo sobre a produção de bio-óleo a partir da co-pirólise com casca de batata e polietileno de alta densidade, e também por Sharipov *et al.*(2002), que analisaram a influência das condições experimentais sobre a evolução dos produtos formados na co-pirólise de misturas de biomassa de madeira e polímeros sintéticos.

De acordo com Sharipov *et al.* (2002), o aumento da produção de líquido pode ser associado ao fornecimento de hidrogênio armazenado nos polímeros poliolefínicos, como polietileno e polipropileno, que contêm cerca de 14 % em peso de hidrogênio,

durante o co-processamento térmico com biomassa (SHARIPOV *et al.*, 2002; ROTLIWALA e PARIKH, 2011). Ainda segundo os autores, a presença de uma fonte de hidrogênio no processo de pirólise pode fazer com que a formação de carvão seja suprimida e a recondensação ou recombinação de produtos de craqueamento térmico sejam reduzidos (SHARIPOV *et al.*, 2002). Portanto quanto maior a quantidade de poliolefinas em misturas com biomassa, maior o fornecimento de hidrogênio e maior o rendimento em produto coletado.

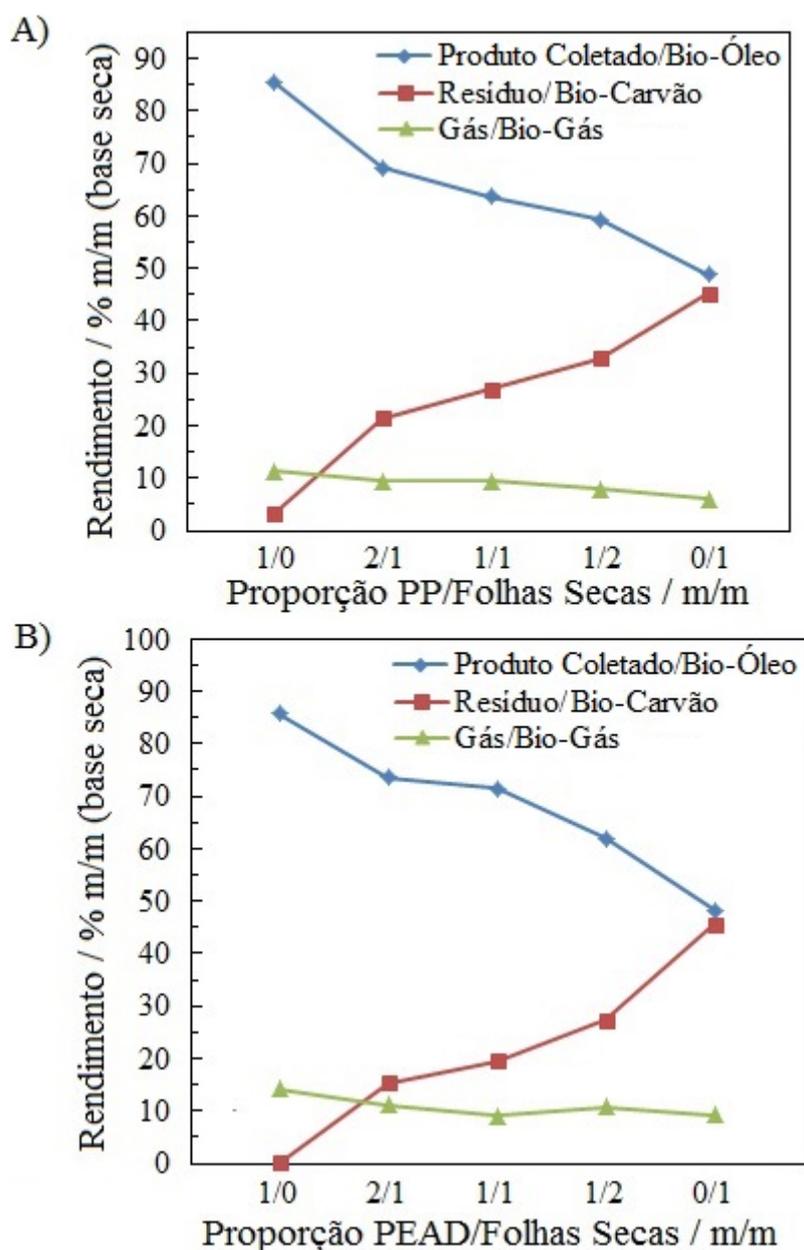


Figura 4.21 – Rendimentos dos produtos de reação térmica de pirólise das misturas: A) PP e Folhas secas de *Terminalia catappa* (temperatura de pirólise de 450 °C e vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹); B) PEAD e Folhas secas de *Terminalia catappa* (temperatura de pirólise de 500 °C e vazão de N₂ de 80 mL min⁻¹).

Assim como o rendimento em produto coletado, a fração de gás também diminuiu com o aumento da proporção de folhas secas de *Terminalia catappa* na mistura polímero/folhas secas, porém em menor medida. Essa pequena variação sugere que a razão de polímero/folhas secas não exerce forte influência no rendimento de compostos gasosos. Vale lembrar que nesse trabalho os rendimentos dos produtos foram calculados em base seca; isto é, os teores de umidade e cinzas presentes na biomassa não foram considerados. É relevante observar o comportamento aproximadamente linear das curvas de rendimento em função da concentração de carga inicial. Esse comportamento sugere um mecanismo mais ou menos independente de degradação das diferentes frações.

4.4.1. Caracterização do produto coletado/bio-óleo

Os produtos coletados produzidos na pirólise térmica de misturas de folhas secas de *Terminalia catappa* (FS) com polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD), nas condições de operação determinadas anteriormente, podem ser visualizados nas Figuras 4.22 e 4.23 respectivamente.



Figura 4.22 – Produtos coletados nos ensaios de pirólise de misturas de polipropileno/folhas secas de *Terminalia catappa* em diferentes proporções. Da esquerda para direita: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 e 0/1 (m/m) (vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹ e temperatura de pirólise de 450 °C).



Figura 4.23 – Produtos coletados produzidos nos ensaios de pirólise de misturas de polietileno de alta densidade/folhas secas de *Terminalia catappa* em diferentes proporções. Da esquerda para direita: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 e 0/1 (m/m) (vazão de N₂ de 80 mL min⁻¹ e temperatura de pirólise de 500 °C).

A partir da Figura 4.22, é possível notar que o produto coletado de PP é um líquido muito viscoso de coloração amarelada. O bio-óleo produzido pelas folhas secas a 450 °C e 50 mL min⁻¹ é um líquido marrom, que apresenta teor de água elevado e

igual a 85,10 % m/m, constituído aparentemente de uma única fase. Os produtos coletados das misturas de PP/FS são constituídos de duas fases, uma líquida e outra em forma de cera. Os teores de água das fases líquidas são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Teor de água da fase líquida que compõe os produtos coletados nos ensaios de pirólise de misturas de polipropileno com folhas secas de *Terminalia catappa*.

Proporção de PP/FS (m/m)	Teor de água* (% m/m)
2/1	Fase oleosa: 7,92
	Fase aquosa: 85,7
1/1	76,2
1/2	Fase oleosa: 73,7
	Fase aquosa: 89,8

*Considerando a umidade das folhas secas e a água formada durante a reação.

Observa-se na Figura 4.23 que o produto coletado nos ensaios de pirólise de PEAD é uma cera de coloração esbranquiçada. O bio-óleo produzido pelas folhas secas a 500 °C e 80 mL min⁻¹ é um líquido marrom, que apresenta teor elevado de água igual a 86,69 % m/m e é constituído aparentemente por uma única fase. Os produtos coletados das misturas de PEAD/FS são constituídos de duas fases, uma líquida e outra em forma de cera. Os teores de água das fases líquidas são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Teor de água da fase líquida que compõe os produtos coletados nos ensaios de pirólise de misturas de polietileno de alta densidade com folhas secas de *Terminalia catappa*.

Proporção de PEAD/FS (m/m)	Teor de água* (% m/m)
2/1	83,2
1/1	81,9
1/2	83,29

*Considerando a umidade das folhas secas e a água formada durante a reação.

Pode-se observar ainda o aumento da quantidade das fases líquidas dos produtos coletados nos ensaios de pirólise das misturas de folhas secas com PP e PEAD, com o aumento de biomassa nas misturas.

A repetição em duplicata das reações térmicas de pirólise dos polímeros, misturas e folhas secas, nas condições estabelecidas anteriormente, permitiu o cálculo do erro experimental, conforme apresentado na Figura 4.24. Para a determinação do erro experimental foi adotado grau de confiança de 95 %, obtendo-se erros inferiores a 2,4 %, como apresentado na Tabela 4.5. Dessa forma, é possível concluir que os experimentos são reprodutíveis em razão do baixo erro experimental.

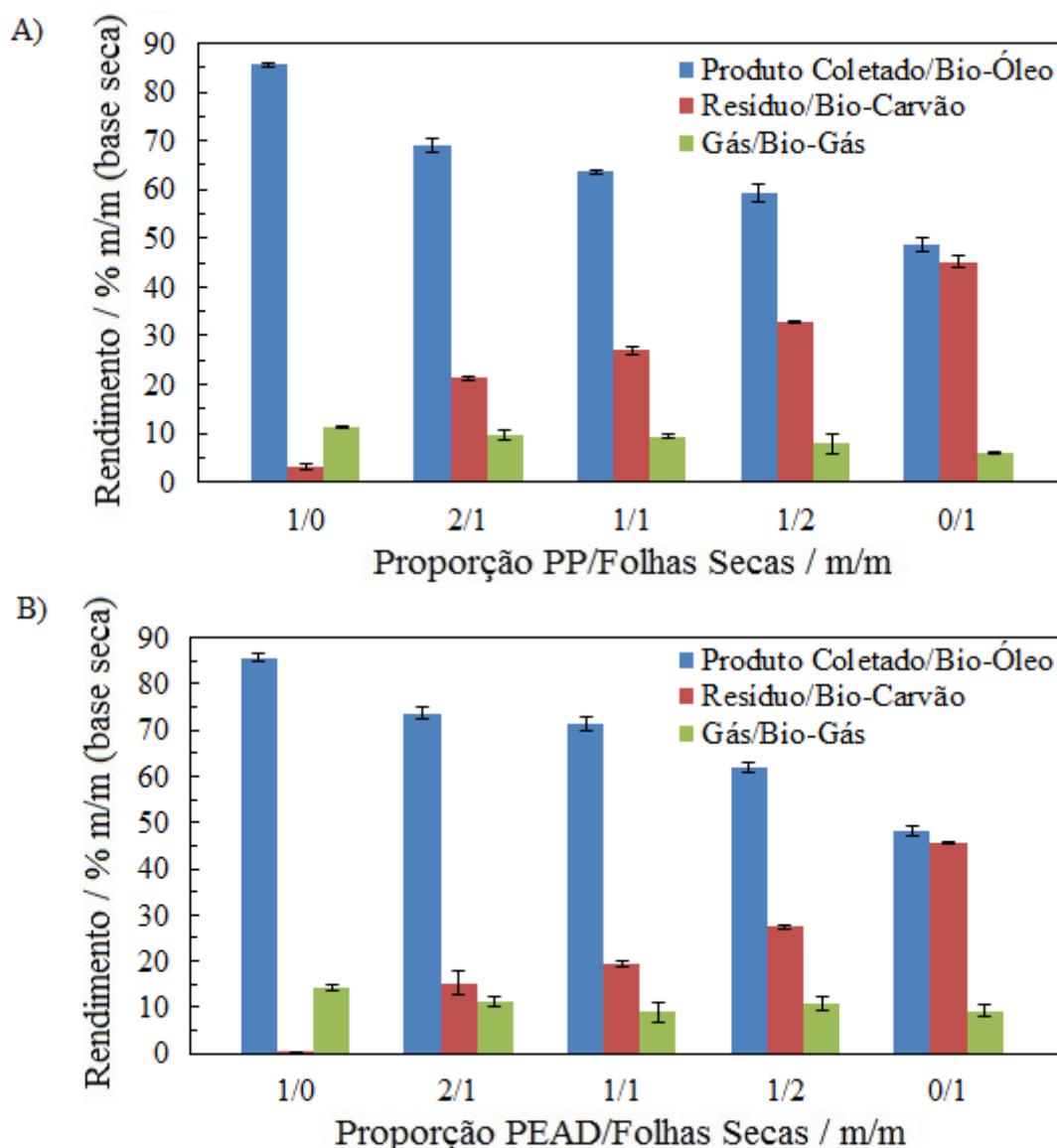


Figura 4.24 –Rendimentos médios dos produtos com seus respectivos erros experimentais nos ensaios de pirólise de misturas de: A) PP e folhas secas de *Terminalia catappa* (temperatura de pirólise de 450 °C e vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹); B) PEAD e folhas secas de *Terminalia catappa* (temperatura de pirólise de 500 °C e vazão de N₂ de 80 mL min⁻¹).

A identificação dos compostos presentes nos produtos produzidos nos ensaios de pirólise térmica foi realizada com auxílio de análises cromatográficas acopladas a espectrometria de massas. A identificação dos picos cromatográficos foi realizada empregando a biblioteca NIST, sendo identificados mais de 90 % dos compostos. Devido ao grande número de compostos identificados, as Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam apenas os compostos com maiores porcentagens de área presentes nas frações líquidas dos produtos coletados de PP e PEAD, respectivamente. Já a Tabela 4.8 apresenta os compostos identificados nas frações líquidas dos produtos coletados nos ensaios de

pirólise da biomassa e das misturas de polímero com biomassa. Vale ressaltar que no cromatograma apenas foram integrados os picos relativos aos compostos orgânicos.

Tabela 4.5 – Erros experimentais associados aos rendimentos médios dos produtos obtidos na pirólise térmica de polímeros, biomassa e misturas de polímero/biomassa.

Material pirolisado	Erro Experimental (%)		
	Produto Coletado/Bio-Óleo	Resíduo/Bio-Carvão	Gás/Bio-Gás
PP	0,34	0,35	0,66
PP/FS (2/1)	1,38	1,06	0,32
PP/FS (1/1)	0,42	0,3	0,71
PP/FS (1/2)	1,7	1,87	0,17
PEAD	0,71	0,69	0,01
PEAD/FS (2/1)	1,26	1,13	2,39
PEAD/FS (1/1)	1,48	2,18	0,69
PEAD/FS (1/2)	1,1	1,49	0,39
FS 450 °C	1,54	0,15	1,39
FS 500 °C	0,98	1,22	0,24

Tabela 4.6 – Compostos identificados na fração líquida do produto coletado nos ensaios de pirólise de PP e suas respectivas porcentagens de área.

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

Tabela 4.7 – Compostos identificados na fração líquida do produto coletado nos ensaios de pirólise de PEAD e suas respectivas porcentagens de área.

Composto	Porcentagem de Área (%)
2,4-Dimetil-1-hepteno	6,95
1-Deceno	1,55
1-Ciclopentiletanona	3,85
1-Undeceno	1,61
1-Dodeceno	1,44
1-Trideceno	1,44
Butilciclooctano	3,74
1,2,4-Trimetilciclohexano	4,6
4-Isopropil-1,3-ciclohexanodiona	3,05
1-Tetradeceno	1,55
1-Pentadeceno	2,01
1-Hexadeceno	1,55
n-Nonenilsuccinico anidrido	2,53
1-Heptadeceno	1,67
Heptadecano	7,53
(1 α ,2 α ,4 α ,5 α)-1,2,4,5-Tetraetilciclohexano	3,45
1-Octadeceno	1,84
Octadecano	2,87
Octaeicosil trifluoroacetato	2,07
1-Nonadeceno	1,67
E-14-Hexadecenal	1,84
Eicosano	1,78
(Z)-3-Dodeceno	1,67
Z-5-Nonadeceno	1,55
Heneicosano	1,32
Nonadecano	1,38
(Z)-9-Tricoseno	3,33
6-Hidroxi-2-metil-6-(4-metil-3-ciclohexen-1-il)- 2-hepten-4-ona	1,67
Ciclotetracosano	2,36
Tetracosano	1,26
1-Hexacosanol	1,32

Tabela 4.8 – Compostos identificados na fração líquida do produto coletado nos ensaios de pirólise das folhas secas e das misturas polímero/folhas secas.

As porcentagens de área também são apresentadas.

Composto	Porcentagem de Área (%)							
	PP/FS (2/1)	PP/FS (1/1)	PP/FS (1/2)	FS 450	PEAD/FS (2/1)	PEAD/FS (1/1)	PEAD/FS (1/2)	FS 500
2-Metil-1-penteno	1,14	-	-	-	-	-	-	-
4-Metil-heptano	1,45	-	-	-	-	-	-	-
2-Metil-1-hepteno	0,73	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trimetilcicloexano	1,04	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimetil-1-hepteno	23,13	10,08	-	-	-	-	-	-
(1 α ,3 α ,5 β)-Trimetilcicloexano	1,97	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,5-Pentametilciclopentano	1,56	-	-	-	-	-	-	-
2-(1,1-Dimetil-2-propenil)-1,1-dimetilciclopropano	1,52	-	-	-	-	-	-	-
4-Metil-2-undeceno	7,47	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimetilnonano	1,87	-	-	-	-	-	-	-
3,3,5-Trimetil-1,4-hexadieno	1,97	-	-	-	-	-	-	-
2-Butil-1,1,3-trimetilcicloexano	0,62	-	-	-	-	-	-	-
1-Metiletil-cicoundecano	0,83	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trimetilcicloexano	10,27	-	-	-	-	-	-	-
1,1-Dimetil-2-propilcicloexano	7,88	-	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela 4.8

3-(3-Furil)-4a-metil-									
3,4,4a,5,6,11,12,12a-octahidro-1H-	0,62	-	-	-	-	-	-	-	-
[2]benzofuro[4,3a-f]isocromene-									
1,8(4bH)-diona									
3,3,5-Trimetilcicloexil) 2-metilprop-	1,14	-	-	-	-	-	-	-	-
2-enoato									
3-Etil-5-metil-1-propilcicloexano	3,22	-	-	-	-	-	-	-	-
Octaeicosil trifluoroacetato	3,84	-	-	-	-	-	-	-	-
(1 α ,2 α ,4 α ,5 α)-Tetraetilcicloexano	3,11	-	-	-	-	-	-	-	-
Octaeicosil heptafluorobutanoato	1,97	-	-	-	-	-	-	-	-
Triacontil trifluoroacetato	0,83	-	-	-	-	-	-	-	-
trans-1,1,3,5-Tetrametilcicloexano	3,11	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Etil-2-propilcicloexano	1,35	-	-	8,63	-	-	-	-	-
3,7,11-Trimetil-1-dodecanol	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dietil-3-metilcicloexano	4,36	-	-	-	-	-	-	-	-
Octadecil 2-propin-1-il (2E)-2-	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-
butenedioato									
Octadecano	0,62	-	-	4,31	-	-	-	-	-
Eicosano	0,73	-	-	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela 4.8

6-Metil-2-heptanamina	-	22,42	-	14,31	-	-	20,76	-
Ácido acético	-	28,21	52,30	20,39	41,15	37,01	39,8	47,93
1-Hidróxi-2-propanona	-	3,53	6,68	2,35	4,94	5,34	4,84	5,44
1,1-Dietóxietano	-	2,52	3,69	3,73	-	5,34	5,88	7,81
Furfural	-	10,33	14,29	7,45	6,99	13,17	12,8	18,70
2-Dietóximetil-Furano	-	13,35	7,14	9,61	9,47	11,39	15,92	4,62
2,3,4-Trimetilhexano	-	2,27	-	-	-	-	-	-
1 α ,2 β ,3 α ,4 β -Tetrametilciclopentano	-	1,76	-	-	-	-	-	-
N-Hexilmetilamina	-	-	14,52	-	-	-	-	-
5-Metil-2-furaldeído	-	-	1,38	-	-	-	-	2,37
4-Metil-2-hexanamina	-	-	-	-	37,45	27,40	-	7,22
1-Metil-3-propilciclooctano	-	-	-	13,14	-	-	-	-
Ácido (1S)-3 β -[(E)-2-carboxi-1-propenil]-2,2-dimetilciclopropano-1 α -carboxílico	-	-	-	7,45	-	-	-	-
Etoximetil-oxirano	-	-	-	-	-	-	-	1,89
Ácido propanóico	-	-	-	-	-	-	-	1,42
Ortoformiato de etilo	-	-	-	-	-	-	-	0,71

Com o objetivo de facilitar a análise dos produtos coletados, os compostos identificados foram agrupados nas seguintes classes químicas: parafinas, olefinas, ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois, aldeídos, furanos, éteres, ésteres, aminas e compostos não identificados. As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam as porcentagens em área das classes de compostos presentes nas frações líquidas dos produtos coletados nos ensaios de pirólise térmica de PP, folhas secas e misturas de PP/folhas secas, PEAD, folhas secas e misturas de PEAD/folhas secas, respectivamente.

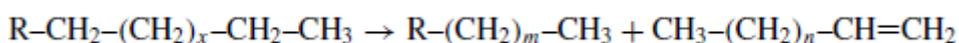
Tabela 4.9 – Porcentagem de área das classes de compostos presentes na fração líquida dos produtos coletados nos ensaios de pirólise de PP, folhas secas e misturas de PP/folhas secas.

Classe	Porcentagem de Área (%)				
	PP	PP/FS (2/1)	PP/FS (1/1)	PP/FS (1/2)	FS 450
Parafinas	48,7	44,71	4,03	0	26,08
Olefinas	21,05	34,44	10,07	0	0
Ácidos	0,73	0	28,21	52,30	27,85
Cetonas	11,56	2,90	9,07	6,68	2,35
Álcoois	1,51	0,52	0	0	0
Furanos	0	0,62	23,68	22,81	17,06
Éteres	0	0	2,52	3,69	3,72
Ésteres	11,4	8,3	0	0	0
Aminas	0	0	22,42	14,52	14,31
Não identificados	5,05	8,51	0	0	8,63

Tabela 4.10 – Porcentagem de área das classes de compostos presentes na fração líquida dos produtos coletados nos ensaios de pirólise de PEAD, folhas secas e misturas de PEAD/folhas secas.

Classe	Porcentagem de Área (%)				
	PEAD	PEAD/FS (2/1)	PEAD/FS (1/1)	PEAD/FS (1/2)	FS 500
Parafinas	46,04	0	0	0	0
Olefinas	33,62	0	0	0	0
Ácidos	0	41,15	37,14	39,8	49,35
Cetonas	8,56	4,94	5,36	4,84	5,44
Álcoois	1,32	0	0	0	0
Aldeídos	1,84	0	0	0	0
Furanos	2,53	16,46	24,64	28,72	25,68
Éteres	0	0	5,36	5,88	10,42
Ésteres	2,07	0	0	0	0
Aminas	0	37,45	27,5	20,76	7,22
Não identificados	4,02	0	0	0	1,89

É possível observar que os produtos coletados provenientes da pirólise dos polímeros puros são constituídos em sua maior parte de parafinas e olefinas. Esse amplo leque de hidrocarbonetos é produzido porque o craqueamento de PP, PE e outras poliolefinas ocorre por cisão aleatória da cadeia; ou seja, fragmentos de vários comprimentos são produzidos aleatoriamente (BUEKENS e HUANG, 1998; WALENDZIEWSKI, 2006; PANDA *et al.*, 2010). Desse modo, a matéria-prima de elevada massa molar, tais como cadeias de hidrocarbonetos parafínicos e plásticos, produz parafinas e olefinas de menor massa molar (WALENDZIEWSKI, 2006), tal como é apresentado abaixo:



Isso sugere fortemente que os processos de reciclagem química de poliolefinas devem possivelmente incluir múltiplos estágios de processamento, com produção de óleos de alta massa molar em um primeiro estágio e refinamento das frações pesadas em etapas posteriores de refino.

Seo *et al.* (2003) conduziram experimentos de degradação térmica e catalítica de PEAD em um reator tipo batelada a pressão atmosférica e temperatura de 450 °C. Os autores encontraram no óleo produzido pelo craqueamento térmico quantidade total de parafinas de 40,75 % e de olefinas de 39,93 %. Em outro estudo, Çit *et al.* (2010) realizaram a pirólise de poliolefinas (PP e PEBD) e de PET em um reator tubular em atmosfera inerte a diferentes temperaturas. Os polímeros utilizados nesta pesquisa estavam na forma de pó e não continham quaisquer estabilizantes, carga ou pigmento. Os resultados de RMN dos alcatrões obtidos das pirólises a temperatura de 973 K mostraram que PP e PEBD se decompueram em grande quantidade em compostos alifáticos e alcenos, enquanto a presença de aromáticos foi observada somente na pirólise de PET. Apenas na pirólise de PP foram observados hidrocarbonetos com estruturas cíclicas, enquanto que estruturas parafínicas foram mais observadas na pirólise de LDPE do que de PP, sem identificação de parafinas na pirólise de PET (ÇIT *et al.*, 2010).

Da observação dos compostos identificados, percebe-se que as estruturas de alceno linear são formadas mais facilmente a partir da pirólise de PEAD, como esperado. O produto coletado da pirólise de PP contém principalmente estruturas cíclicas e hidrocarbonetos ramificados (que se assemelham ao esqueleto molecular de

PP). Uma característica da pirólise de PP é a formação predominante de uma olefina C₉ particular no produto, identificada como 2,4-dimetil-1-hepteno, cuja percentagem pode chegar a até 25 % (SCHEIRS, 2006). Nesse trabalho, a formação de 2,4-dimetil-1-hepteno chegou à 13,72 %.

Alguns compostos oxigenados, tais como cetonas, ésteres, álcoois, dentre outros, também são encontrados nos produtos coletados da pirólise de polímeros, provavelmente associados à presença de aditivos e impurezas, bem como produtos químicos utilizados para iniciar ou terminar a polimerização nas resinas poliméricas. De acordo com Buekens (2006), a presença desses produtos é um fator complicador na pirólise ou craqueamento térmico de resíduos plásticos, uma vez que a natureza, quantidade e comportamento desses compostos durante a pirólise (volatilização térmica ou decomposição) e eventual influência sobre os produtos de reação e mecanismo são um tanto imprevisíveis, especialmente para resíduos plásticos de origem e formulação desconhecida (BUEKENS, 2006).

Outro possível motivo da identificação dos compostos oxigenados nos produtos coletados pode ser a degradação oxidativa das poliolefinas na presença de uma quantidade limitada de oxigênio no interior do reator (PANDA e SINGH, 2013). Hayashi *et al.* (1998) relataram que o polipropileno é mais suscetível à oxidação do que os outros polímeros, porque contém átomos de carbono terciários e forma peróxido na forma química -C-O-O-H na presença de oxigênio, mesmo a 150 °C. Peróxidos são decompostos em grupos que contêm oxigênio mais estável, tais como em grupos hidroxila e carbonila (HAYASHI *et al.*, 1998).

Com relação aos bio-óleos produzidos, nota-se que as folhas secas de *Terminalia catappa* se decompuseram em grande quantidade de compostos oxigenados nas duas temperaturas. A presença de parafinas foi observada somente na pirólise conduzida a 450 °C. As classes químicas de oxigenados produzidas em maiores quantidades são os ácidos e os furanos, oriundos principalmente da decomposição térmica da hemicelulose (MACHADO, 2013). O ácido acético é o composto produzido em maior quantidade, com porcentagens de área de 20,39 e 46,93 % nas temperaturas de 450 e 500 °C, respectivamente. De acordo com DONG *et al.* (2012), o ácido acético pode ser produzido por diferentes rotas, sendo em maior proporção produzido pela desacetilação da hemicelulose (Figura 4.25, rota 1) e, em menor proporção pela cisão dos anéis da celulose (Figura 4.25, rotas 2 e 3), em posterior rearranjo das moléculas formadas

(Figura 4.25, rota 4). O ácido acético também pode ser produzido a partir do craqueamento das cadeias laterais da lignina.

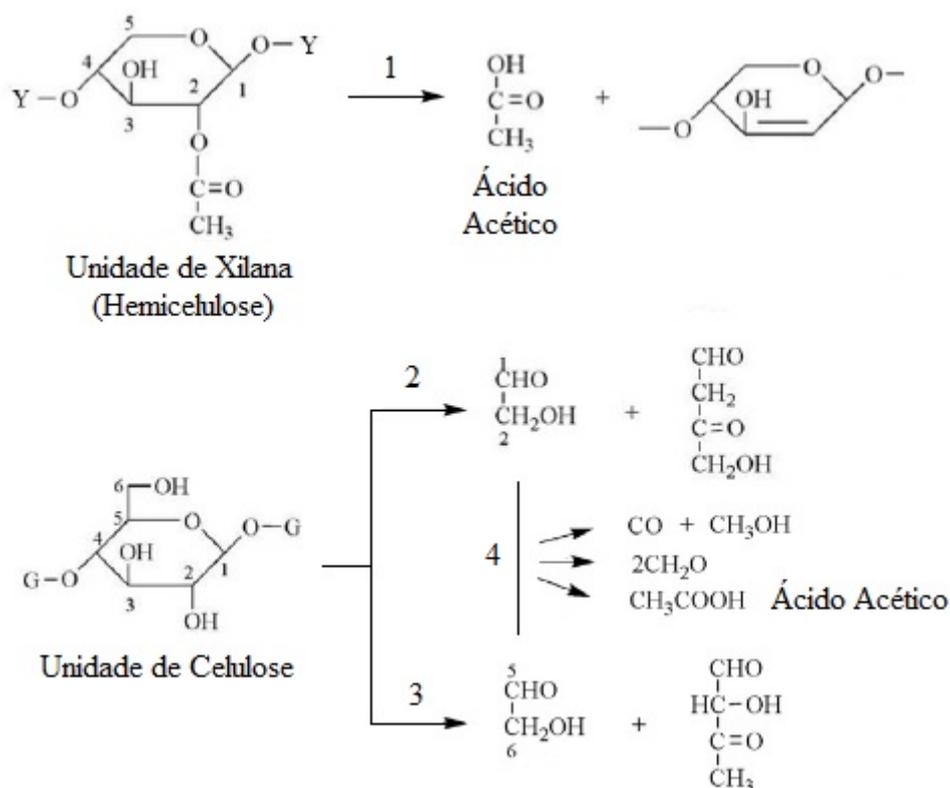


Figura 4.25 – Rotas de formação do ácido acético (adaptado de DONG *et al.*, 2012).

O segundo composto em quantidade encontrado no bio-óleo produzido a partir da pirólise das folhas secas a 500 °C é o furfural, com porcentagem de área de 18,70 %. Esse composto também aparece no bio-óleo obtido na pirólise a 450 °C, porém com menor porcentagem em área, 7,45 %. Segundo DONG *et al.* (2012), o furfural é formado por meio de abertura do anel (Figura 4.26, rotas 1, 3 e 5) e rearranjo das unidades do polímero de celulose e de hemicelulose (Figura 4.26, rotas 2, 4 e 6).

Já no bio-óleo obtido da pirólise das folhas secas a 450 °C, o segundo composto identificado de maior porcentagem de área é o 6-metil-2-heptanamina, com 14,31 %. Zhang *et al.* (2007) também detectaram a presença de aminas (2-propanamina e 5-metil-2-heptanamina) nos bio-óleos obtidos a partir da pirólise de serragens de três tipos de madeiras diferentes (pinheiro do sul, carvalho vermelho e *sweet gum*) a baixas temperaturas (377 e 427 °C).

Outra classe química identificada nos bio-óleos produzidos nos ensaios de pirólise das folhas secas em ambas as temperaturas foi a classe das cetonas, oriundas principalmente da decomposição térmica da holocelulose (MACHADO, 2013).

Segundo ZHANG *et al.* (2007) a pirólise de madeira ocorre com sequências de reações primárias e secundárias. Fragmentações dos anéis celulósicos, despolimerização e desidratações são reações primárias que formam carbonilas, ácidos carboxílicos e álcoois, enquanto anidroaçúcares (principalmente levoglucosano) são obtidos a partir de despolimerização e perda de água. Reações secundárias tornam-se mais importantes a temperaturas e tempos de residência mais elevados (ZHANG *et al.*, 2007).

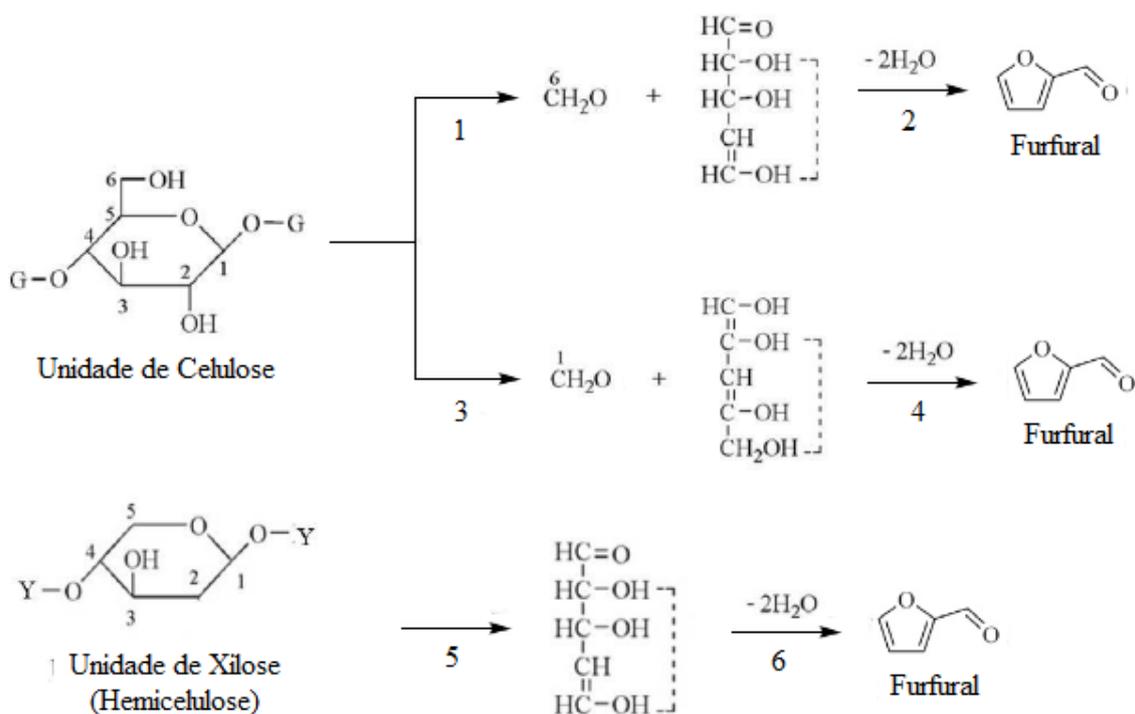


Figura 4.26 – Rotas de formação do furfural (adaptado de DONG *et al.*, 2012).

A dificuldade para caracterização química completa do bio-óleo é atribuída à formação de uma mistura complexa de muitos compostos presentes em pequenas quantidades. Segundo DONG *et al.* (2012), cerca de 40 % do bio-óleo pode ser detectado via GC-MS, embora os compostos polares e não voláteis possam ser analisados por cromatografia líquida de alta resolução e os compostos de alta massa derivados da lignina não sejam detectáveis.

É possível observar da Tabela 4.9 que a fração líquida da pirólise da mistura de PP/FS (2/1) apresentou em sua constituição grande quantidade de parafinas e olefinas, tal como o produto coletado da pirólise de PP. Quando comparado com a pirólise de PP, o teor de olefinas foi ainda maior para a mistura 2/1, assim como a porcentagem de área do composto 2,4-dimetil-1-hepteno, 23,13 % (olefina C₉ característica do produto de

pirólise de PP). A quantidade de compostos oxigenados diminuiu na fração líquida da mistura, sendo identificado um composto de furano (classes químicas características do bio-óleo da pirólise de biomassa).

A fração líquida da pirólise da mistura de PP/FS (1/2) é constituída das mesmas classes químicas do bio-óleo de folhas secas obtido a 450 °C, com exceção das parafinas, que não foi identificada. A porcentagem de área do ácido acético foi muito maior na fração líquida da mistura, com 52,30 %.

No líquido coletado nos ensaios pirólise de PP/FS (1/1) foi observada a diminuição da porcentagem de área de parafinas e olefinas, enquanto que as classes químicas dos ácidos, furanos e aminas apresentaram um crescimento considerável. O teor de furanos e aminas foi maior na fração líquida dessa mistura que no próprio bio-óleo, obtido nos ensaios de pirólise das folhas secas a 450 °C.

Alguns compostos químicos presentes nas frações líquidas das misturas não foram detectados no produto coletado de PP e no bio-óleo produzido na pirólise de folhas secas a 450 °C: N-hexilmetilamina e 5-metil-2-furaldeído, presentes no produto coletado de PP/FS (1/2); 2,3,4-trimetilhexano e 1 α ,2 β ,3 α ,4 β -tetrametilciclopentano, identificados no produto coletado de PP/FS (1/1); e eicosano, triacontil trifluoroacetato, entre outros, detectados no produto de PP/FS (2/1).

Levando em conta a presença de compostos diferentes dos encontrados no produto coletado de PP e no bio-óleo de FS a 450 °C, juntamente com o fato da inexistência de proporcionalidade entre as porcentagens de área das classes químicas nos produtos coletados das misturas, é possível supor que ocorrem reações entre os produtos de conversão térmica do polímero com alguns dos produtos de despolimerização da biomassa. De acordo com Marin *et al.* (2002), a biomassa desempenha uma influência não negligenciável, mas não específica no processo. No entanto, em todos esses casos os teores são muito baixos e podem ser devidos a flutuações naturais das condições de ensaio e de análise.

A análise da Tabela 4.10 mostra uma composição similar das classes químicas das frações líquidas para a pirólise de FS a 500 °C e misturados com PEAD. No entanto, diferenças foram observadas na composição das fases líquidas da pirólise de misturas de PEAD e FS. O ácido apresentou uma diminuição nas frações líquidas das misturas, enquanto que a classe das aminas tiveram um aumento. O perfil encontrado para a distribuição dos produtos foi diferente do obtido pelas misturas de PP/FS, mas segue o que foi observado por Brebu *et al.* (2010), que estudaram a co-pirólise de pinha (*Pinus*

pinea L.) com polímeros sintéticos (PE, PP e PS) a 500 °C, a fim de investigar o efeito da biomassa e a natureza do plástico sobre os rendimentos de produto e qualidade dos óleos de pirólise e carvão. Os autores dividiram o produto coletado em fase aquosa e alcatrão, sendo obtido nas fases aquosas teores de água em torno de 62 – 69 % m/m (BREBU *et al.*, 2010).

Dessa forma, os resultados encontrados para as misturas de PEAD com FS podem estar associados ao fato da análise de GC-MS ter sido realizada com a fração líquida obtida na pirólise desses materiais; como já foi apresentado, os teores de água nessa fase superaram 80 % m/m. Isso pode justificar em parte a não detecção de picos cromatográficos referentes a outros compostos presentes em menor quantidade. Outro motivo é a presença maioritária de compostos formados na decomposição das folhas secas na fração líquida, pois como foi visto na análise de TG, a biomassa é degradada a temperaturas mais baixas do que as poliolefinas; isto é, o início da decomposição da biomassa ocorre antes do polímero. Além disso, observando a Figura 4.23, percebe-se que o produto coletado de PEAD é constituído basicamente de cera. Portanto, a fração sólida que constitui o produto coletado deve conter compostos formados da decomposição de PEAD, tais como alcanos lineares, bem como compostos formados da interação do polímero com a biomassa.

Para finalizar, pela investigação da análise de TG foi demonstrado que a biomassa é termicamente degradada a temperaturas mais baixas do que as poliolefinas (PP ou PEAD). Isto sugere que os produtos sólidos resultantes de decomposição da biomassa podem desempenhar um papel de doador de radicais na iniciação da cisão da cadeia do polímero, promovendo a despolimerização de polímero (JAKAB *et al.*, 2000; MARIN *et al.*, 2002). Este efeito é apenas ligeiramente sensível à quantidade de biomassa na mistura (MARIN *et al.*, 2002).

A Tabela 4.11 mostra os resultados dos espectros de FTIR das frações de cera dos produtos coletados nos ensaios de pirólise das misturas de polímeros com folhas secas nas condições determinadas. As vibrações de estiramento O–H entre 3000 e 3600 cm^{-1} indicam a presença de álcoois e fenóis. A presença de alcanos é indicado pelos picos de vibrações de estiramento posicionados entre 3000 e 2800 cm^{-1} e pelas bandas localizadas entre 1490 e 1365 cm^{-1} , devidas à deformação angular de C–H. Os picos posicionados entre 1775 e 1680 cm^{-1} mostram a presença de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (KILIÇ *et al.*, 2014). A presença de vibrações de estiramento em C=C entre aproximadamente 1680 e 1575 cm^{-1} sugere a presença de alquenos, que são

produtos da degradação térmica dos polímeros. Os picos posicionados entre 1680 e 1575 cm^{-1} também podem indicar a presença de compostos nitrogenados (KILIÇ *et al.*, 2014). Os picos de estiramento de C–O entre 1300 e 950 cm^{-1} são atribuídos aos álcoois primário, secundário e terciário, fenóis e ésteres (KILIÇ *et al.*, 2014). A presença de grupos aromáticos pode ser vista nos localizados entre 3010 e 3100 cm^{-1} , 900 e 700 e 700 e 400 cm^{-1} (YANG *et al.*, 2007).

Tabela 4.11 – Composição por grupos funcionais das ceras produzidas a partir da pirólise de misturas de polímeros (PP e PEAD) com folhas secas.

Grupos funcionais	Número de onda (cm^{-1})
<i>Alcano</i>	
Estiramento C–H	3000 – 2800
Deformação angular C–H	1490 – 1365
<i>Alceno</i>	
Estiramento C=C	1680 - 1575
<i>Aromático</i>	
Estiramento C–H	3100 – 3010
Ligação =C–H	900 – 700
Estiramento C–C	700 – 400
<i>Álcoois, ácidos (estiramento O–H)</i>	
Álcoois, fenóis (ligação de hidrogênio)	3600 – 3000
Ácidos (ligação de hidrogênio)	3000 – 2500
<i>Cetonas, aldeídos, ácidos</i>	
Estiramento C=O	1775 - 1680
<i>Álcoois, fenóis, ésteres,</i>	
Estiramento C–O	1300 – 950

4.4.2. Caracterização do carvão

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam os difratogramas dos carvões nos ensaios de pirólise das folhas secas, das misturas de PP com folhas secas na temperatura de 450 °C, e das folhas secas e das misturas de PEAD com folhas secas na temperatura de 500 °C,

respectivamente. A quantidade de resíduo formado nos ensaios de pirólise dos polímeros foi insuficiente para a realização das caracterizações.

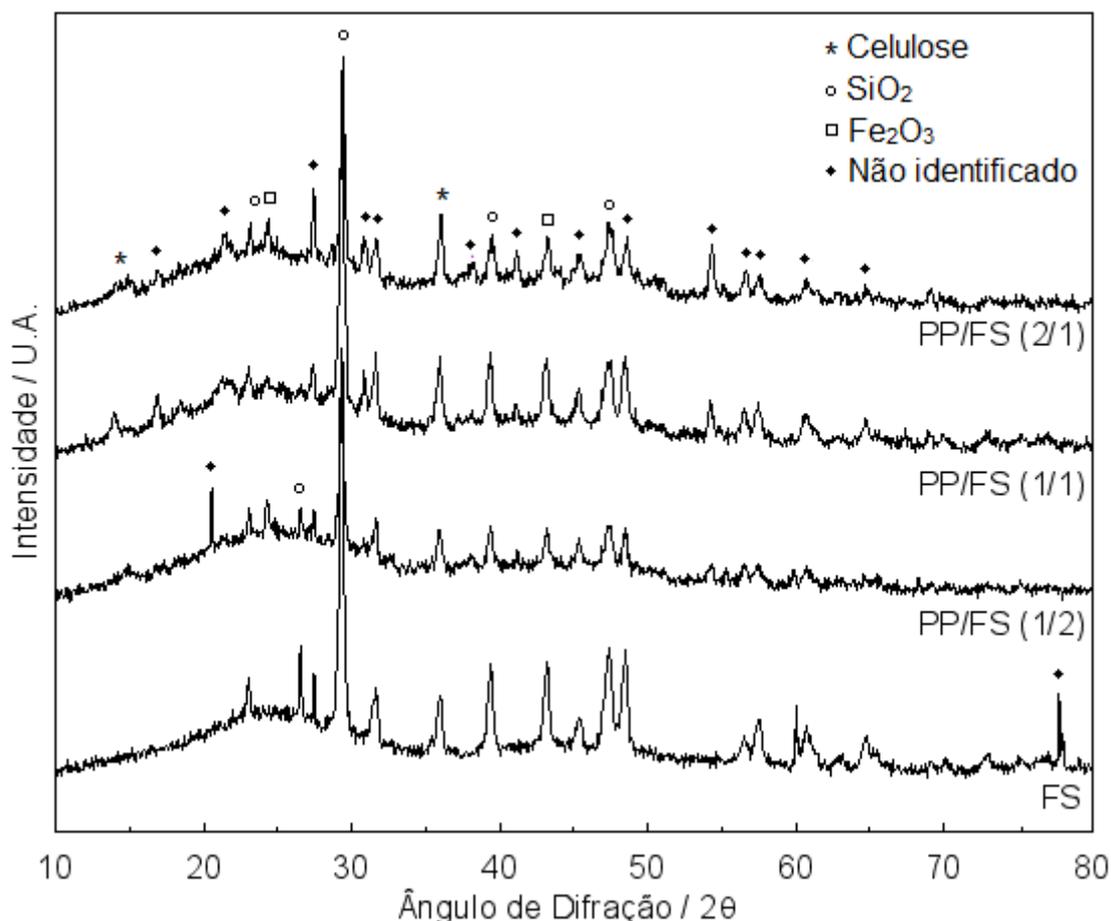


Figura 4.27 – Difratogramas dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de PP com folhas secas na temperatura de 450 °C e 50 mL min⁻¹ de N₂.

É possível observar nas figuras picos de difração associados ao carvão localizados em $2\theta \sim 24^\circ$ e 43° (BELIN e EPRON, 2005). A baixa intensidade desses picos indica a presença de uma estrutura cristalina pobre e fase rica em carbono (DAS *et al.*, 2015). Comparando com a Figura 4.15, nota-se nos difratogramas das misturas de PP/FS a presença de picos em 2θ iguais a 34° e $15,8^\circ$ referentes à celulose, sugerindo que este componente não foi totalmente decomposto. O pico em 2θ igual a 34° também aparece nos difratogramas das folhas secas e das misturas de PEAD/FS.

Além disso, observa-se a presença das linhas de difração da sílica em 2θ iguais a 23° , $26,4^\circ$, 29° e 47° (DAS *et al.*, 2015) e da hematita em 2θ iguais a $24,2^\circ$ e $41,0^\circ$ (SAEIDIAN *et al.*, 2009). Outros picos de difração podem estar associados aos componentes inorgânicos presentes nas folhas secas.

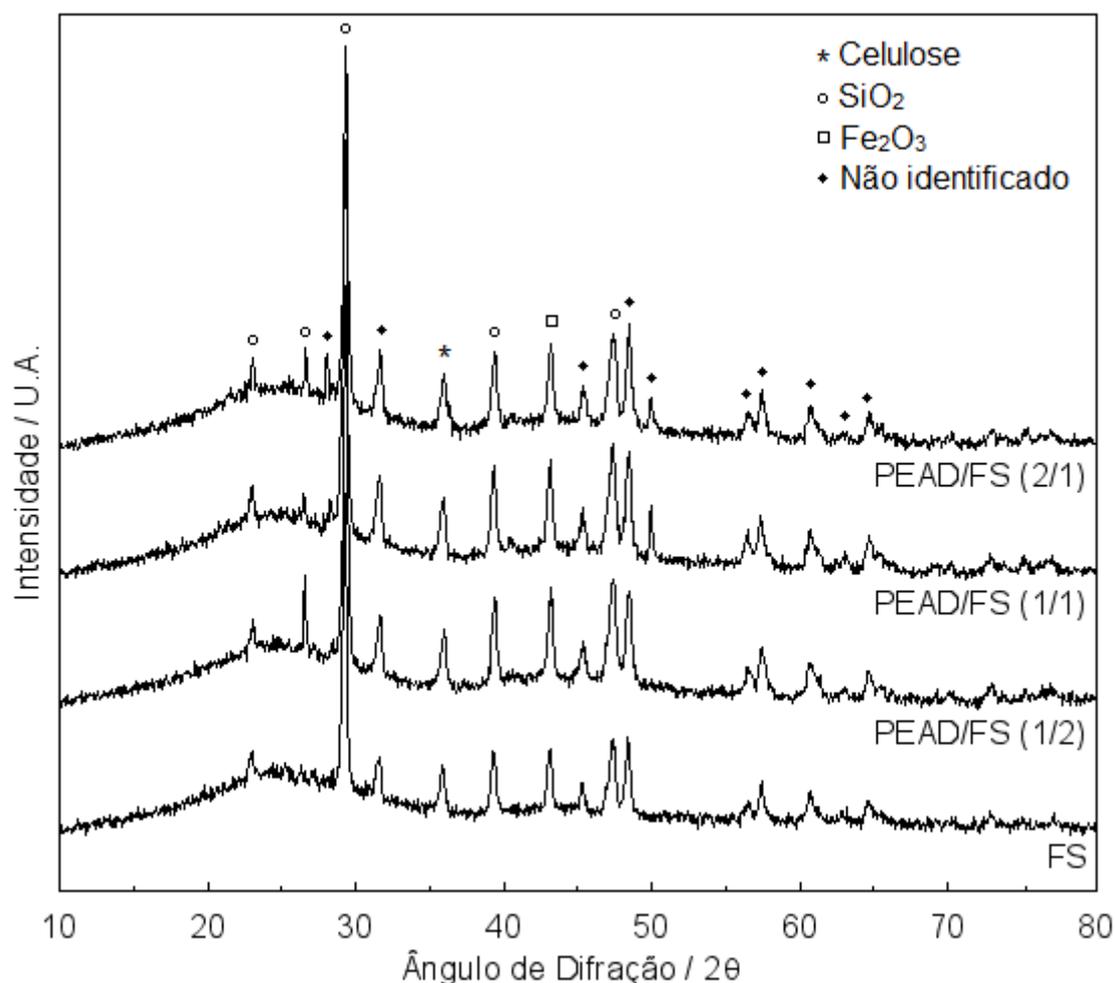


Figura 4.28 – Difratogramas dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de PEAD com folhas secas na temperatura de 500 °C e 80 mL min⁻¹ de N₂.

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os espectros Raman dos carvões provenientes das pirólises de folhas secas e misturas de PP com folhas secas a 450 °C e folhas secas e misturas de PEAD com folhas secas a 500 °C, respectivamente. A partir dos espectros, observa-se uma banda posicionada em torno de 1340 cm⁻¹ e outra localizada em 1600 cm⁻¹. A banda em torno de 1340 cm⁻¹ é chamada de banda D e está relacionada ao modo de vibração de estiramento do carbono amorfo; isto é, aos defeitos nas folhas de grafenos. Já a banda próxima a 1600 cm⁻¹ é chamada de banda G e está associada a um modo de vibração de estiramento das ligações C=C do grafite; isto é, ao grau de grafitação do material (YAN *et al.*, 2013). Assim, comparando a intensidade das duas bandas, é possível observar que a banda em 1600 cm⁻¹ é mais intensa que a banda em 1340 cm⁻¹, o que conclui que a estrutura das folhas de grafeno dos carvões é ordenada.

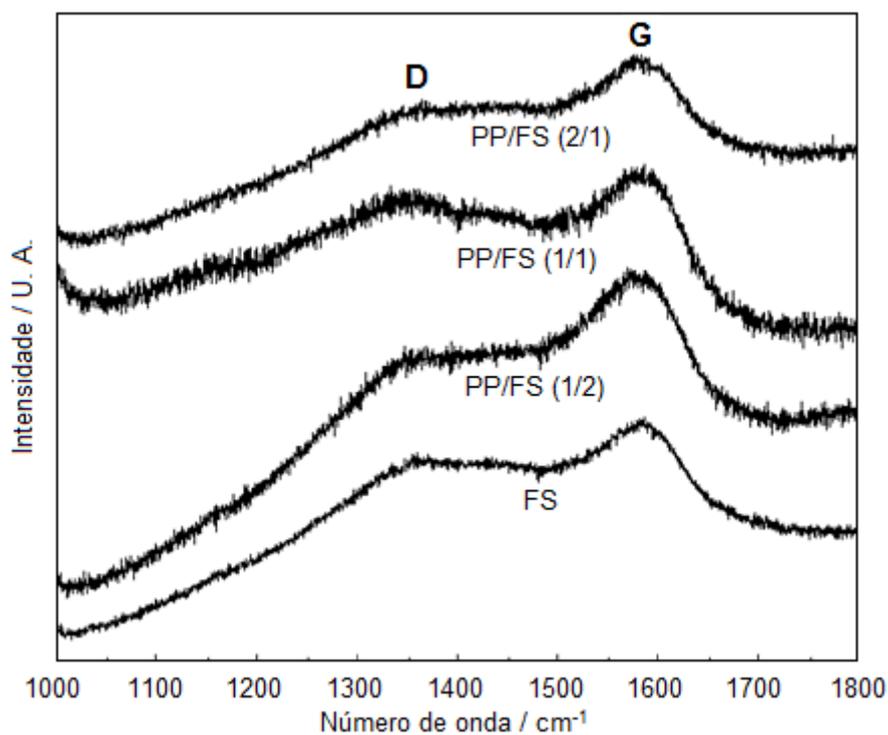


Figura 4.29 – Espectros Raman dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de polipropileno e folhas secas a 450 °C e 50 mL min⁻¹ de N₂.

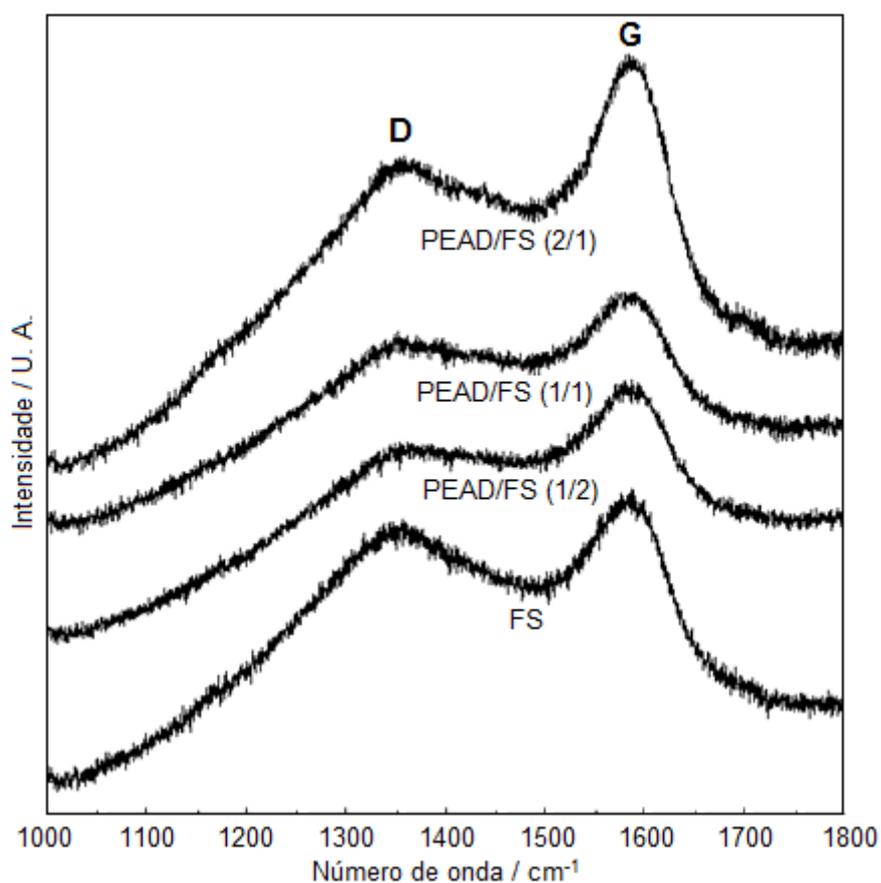


Figura 4.30 – Espectros Raman dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise de folhas secas e misturas de polietileno de alta densidade e folhas secas a 500 °C e 80 mL min⁻¹ de N₂.

A Figura 4.31 apresenta os espectros de FTIR dos carvões gerados nos ensaios de pirólise de folhas secas de *Terminalia catappa* e de misturas de polímeros com folhas secas.

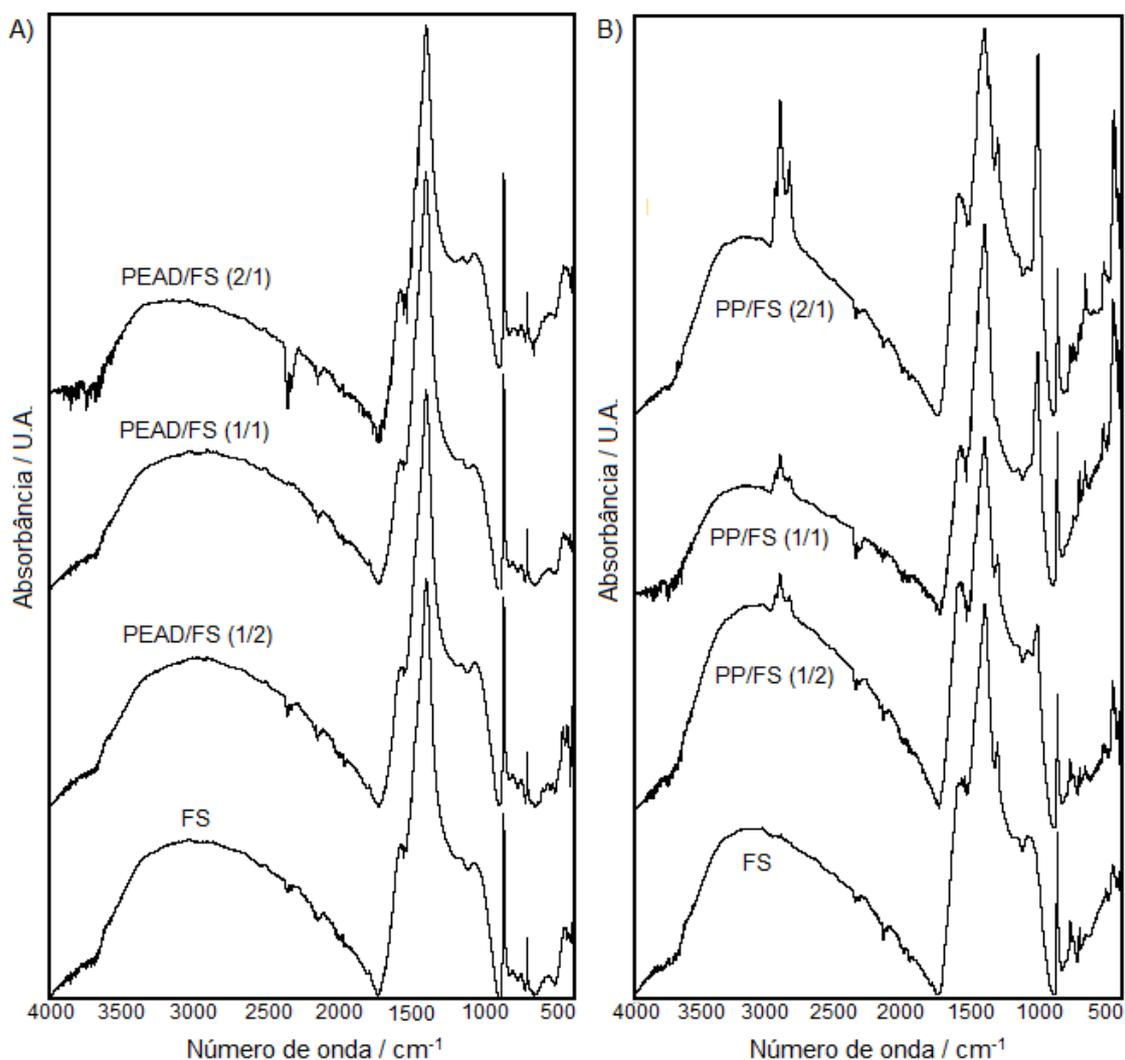


Figura 4.31 – Espectros de FTIR dos carvões gerados nos ensaios de pirólise de: A) folhas secas e misturas de PEAD com folhas secas a 500 °C e 80 mL min⁻¹; B) folhas secas e misturas de PP com folhas secas a 450 °C e 50 mL min⁻¹.

Uma ampla faixa próximo a 3300 cm⁻¹ resultante da vibração de estiramento de grupos hidroxila, como mostra a Tabela 4.12, indica interações significativas de ligação de hidrogênio (CHEN *et al.*, 2006). O pico fraco localizado entre 3100 e 3010 está associado ao estiramento C–H do anel aromático (KILIÇ *et al.*, 2014). As bandas situadas cerca de 2515 e 2285 cm⁻¹ representam os grupos de S–H e de C=C–, respectivamente (BIAN *et al.*, 2014). Os pequenos picos posicionados em

aproximadamente 1586 e 1800 cm^{-1} estão associados ao estiramento de C=O de ânions carboxilos (SUN *et al.*, 2013). O pico intenso posicionado em cerca de 1409 cm^{-1} indica deformação angular de C–H (YANG *et al.*, 2007). Os picos localizados entre 1300 e 950 cm^{-1} são atribuídos aos estiramento de C–O (KILIÇ *et al.*, 2014). Já as bandas localizadas entre 900 e 700 cm^{-1} e 700 e 400 cm^{-1} são atribuídos repectivamente à ligação =C–H de grupos aromáticos e ao estiramento da ligação C–C (SIENGCHUM *et al.*, 2013). Nos espectros das misturas de PP/FS, também aparecem bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} que estão relacionadas ao alongamento C–H das cadeias alifáticas.

Tabela 4.12 – Principais grupos funcionais dos carvões producidas nos ensaios de pirólise de misturas de polímeros (PP e PEAD) com folhas secas de *Terminalia catappa*.

Número de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais
3600 - 3100	Estiramento O–H
3100 - 3010	Estiramento C-H de aromáticos
3000 - 2800	Vibrações de estiramento C–H de alifáticos
~ 2515	S-H
~ 2285	Ligação C=C–
~ 1800 e 1586	Estiramento C=O de ânions carboxilos
~ 1409	Deformação angular de C–H
1300 – 950	Estiramento C–O
900 – 700	Ligação =C–H de grupos aromáticos
700 – 400	Estiramento C–C de aromáticos

4.5. PIRÓLISE CATALÍTICA DOS POLÍMEROS

Com o objetivo de avaliar a influência de diferentes catalisadores, bem como das quantidades empregadas e do modo de inserção dos catalisadores no pirolisador, a pirólise dos polímeros (PP e PEAD) foi conduzida utilizando as proporções 3/1, 2/1 e 1/1 de polímero/catalisador (em base mássica). Os catalisadores utilizados foram uma zeólita (H-ZSM-5) e um catalisador sólido ácido ($\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3\text{x}$). As condições de operação foram as determinadas anteriormente para cada polímero.

A zeólita H-ZSM-5 foi selecionada como catalisador, uma vez que sua atividade ácida favorece as reações de transferência de hidrogênio. A presença de sítios ácidos ajuda o processo de ruptura das macromoléculas do polímero. Além disso, as zeólitas apresentam poros com tamanho molecular específico que limitam o acesso de moléculas

dos plásticos para os sítios reativos do catalisador, bem como o crescimento de produtos finais dentro dos poros. Este fato permite uma estreita margem de distribuição de produto a ser obtido, o que torna esse catalisador bastante seletivo (HERNÁNDEZ *et al.*, 2005).

O catalisador de óxido de estanho sulfatado ($\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3x$) foi escolhido, porque esse catalisador se comporta como um sólido superácido. Por causa dos sítios ácidos fortes (FERNANDES *et al.*, 2012), este catalisador é um bom candidato para a degradação de polímeros.

Inicialmente, foram realizados experimentos com o catalisador misturado com os polímeros no tubo de quartzo. Contudo, não foi possível calcular os rendimentos dos produtos, pois os catalisadores foram carregados pelos vapores liberados na degradação dos polímeros, ficando inscrustados nos componentes da unidade de pirólise. Por esse motivo, a determinação dos teores de resíduo e produto coletado ficou comprometida, uma vez que os cálculos são baseados na diferença de massa dos componentes da unidade antes e após a reação. Dessa forma, para esse tipo de sistema operacional, a pirólise conduzida com o catalisador misturado com o polímero parece ser inviável. Esse aspecto deve necessariamente ser considerado em estudos de escalonamento do processo, com vistas à utilização industrial.

Por outro lado, o uso do catalisador em leito catalítico mostrou-se adequado para o sistema operacional empregado nesse trabalho, não ocorrendo o problema de carregamento do catalisador. Por isso, essa técnica de posicionamento do catalisador foi escolhida para prosseguir com a próxima etapa de estudo de pirólise catalítica de misturas de polímero e biomassa. Os resultados dos rendimentos obtidos na pirólise dos polímeros utilizando os diferentes catalisadores em leito catalítico são apresentados a seguir. Enfatiza-se em particular que o uso de um leito catalítico na saída do sistema de pirólise parece conveniente e adequado para aumentar a flexibilidade do processo industrial, permitindo variar a combinação de produtos gerados.

4.5.1. Caracterização do produto coletado

Os rendimentos em produto coletado, resíduo e gás obtidos nos ensaios de pirólise dos polímeros (PP e PEAD) na presença dos catalisadores $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3x$ e H-ZSM-5 (em leito catalítico) são mostrados na Figura 4.32. A repetição em duplicata das reações catalíticas de pirólise dos polímeros permitiu os cálculos dos erros

experimentais, também visualizados na Figura 4.32. Para a determinação dos erros experimentais foi adotado grau de confiança de 95 %, sendo obtidos erros inferiores a 2,45 %, como apresentados na Tabela 4.13, caracterizando uma vez mais a boa reprodutividade dos ensaios.

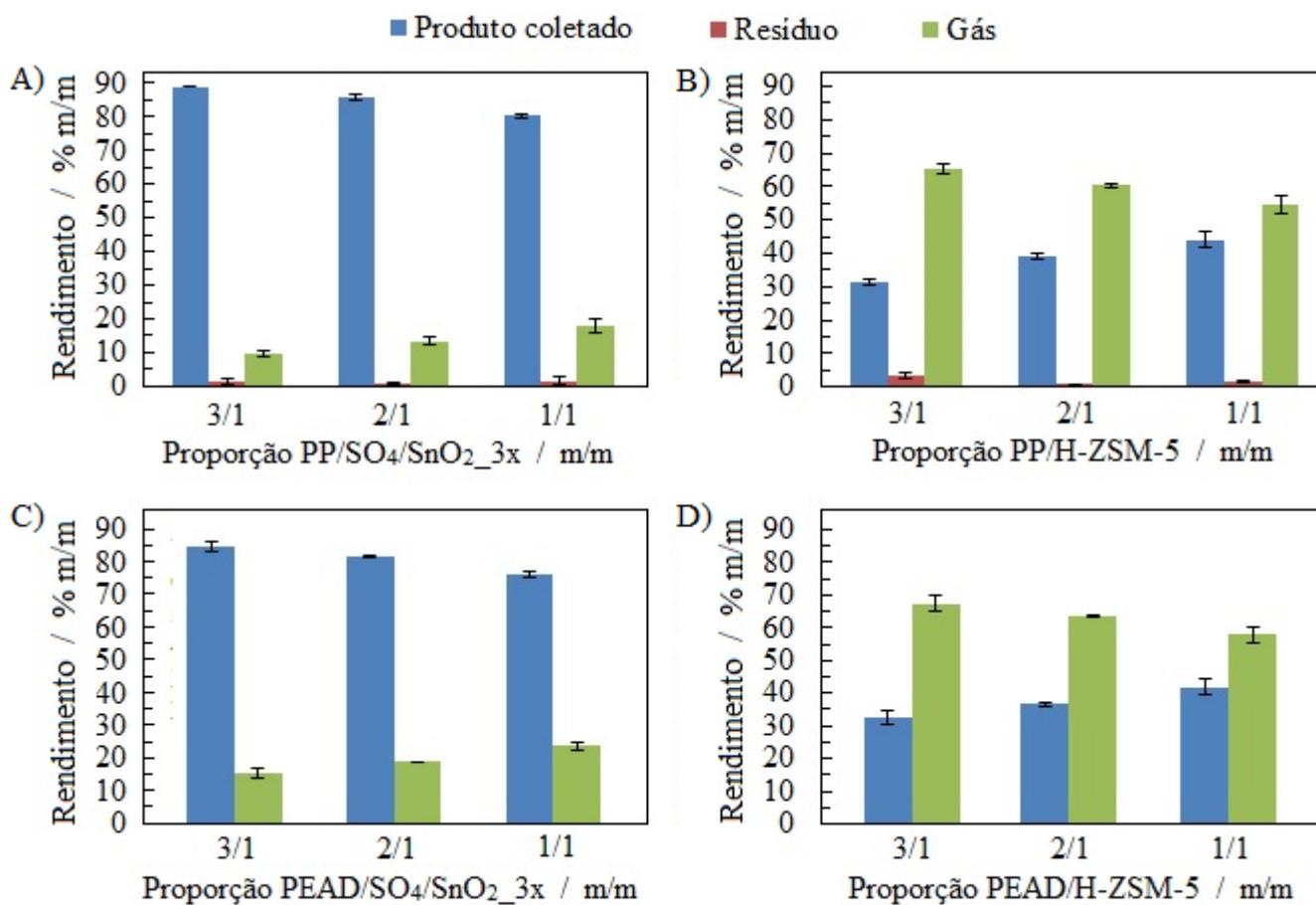


Figura 4.32 – Rendimentos médios em produto coletado, resíduo e gás, com seus respectivos erros experimentais, obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de: A) PP na presença de SO₄/SnO₂_3x; B) PP na presença de H-ZSM-5; C) PEAD na presença de SO₄/SnO₂_3x; D) PEAD na presença de H-ZSM-5.

Analisando os gráficos dos resultados da pirólise das poliolefinas na presença de SO₄/SnO₂_3x, é possível observar que o rendimento em produto coletado diminui, enquanto que a fração de gás cresce com o aumento da proporção de catalisador no leito catalítico. Esse resultado é coerente, pois aumentando a quantidade de catalisador na reação, mais sítios catalíticos estão disponíveis para o craqueamento.

Comparando os resultados da pirólise catalítica com a pirólise térmica, percebe-se que o rendimento em produto coletado de PP aumentou de 85,5 % para 89 % na proporção 3/1 de PP/SO₄/SnO₂_3x. Já o rendimento em produto coletado de PEAD

apresentou uma pequena diminuição de 85,7 % para 84,5 % na proporção 3/1 de PEAD/SO₄/SnO₂_3x. Não foi encontrado na literatura qualquer estudo a respeito da degradação de polímeros utilizando o catalisador SO₄/SnO₂_3x; porém, Silva (2014) investigou catalisadores à base de estanha sulfatada para tratamento dos vapores de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Os catalisadores utilizados nesse estudo foram SnO₂, SO₄/SnO₂_1x, SO₄/SnO₂_2x e SO₄/SnO₂_3x, e a proporção de bagaço/catalisador foi de 2/1 (m/m). A autora observou que somente o catalisador não sulfatado reduziu o rendimento de líquido, enquanto os demais catalisadores aumentaram ou tiveram o rendimento semelhante ao da pirólise térmica (SILVA, 2014).

Tabela 4.13 – Erros experimentais associados aos rendimentos médios dos produtos obtidos na pirólise catalítica dos polímeros.

Material pirolisado	Catalisador	Proporção polímero/catalisador	Erro Experimental (%)		
			Produto coletado	Resíduo	Gás
PP	SO ₄ /SnO ₂ _3x	3/1	0,06	0,89	0,83
PP	SO ₄ /SnO ₂ _3x	2/1	0,69	0,47	1,17
PP	SO ₄ /SnO ₂ _3x	1/1	0,62	1,25	1,87
PP	H-ZSM-5	3/1	0,74	0,71	1,45
PP	H-ZSM-5	2/1	0,88	0,21	0,67
PP	H-ZSM-5	1/1	2,45	0,25	2,70
PEAD	SO ₄ /SnO ₂ _3x	3/1	1,50	0,08	1,42
PEAD	SO ₄ /SnO ₂ _3x	2/1	0,33	0,04	0,29
PEAD	SO ₄ /SnO ₂ _3x	1/1	1,18	0,04	1,22
PEAD	H-ZSM-5	3/1	2,30	0,10	2,40
PEAD	H-ZSM-5	2/1	0,40	0,02	0,42
PEAD	H-ZSM-5	1/1	2,20	0,08	2,28

Em um estudo realizado por Lee *et al.* (2003), o catalisador de FCC foi empregado na degradação catalítica de PEAD residual em um reator semi-batelada agitado a 430 °C sob pressão atmosférica e com vazão de N₂ de 20 cm³/min. A razão utilizada entre PEAD e catalisador foi igual a 20. Na degradação catalítica foram obtidos rendimentos em líquido, resíduo e gás de 79,4, 0,9 e 19,4 % respectivamente, enquanto na degradação térmica, os rendimentos foram de 75,5 % de líquido, 4,5 % de resíduo e 20 % de gás. O rendimento de produtos gasosos produzidos na degradação catalítica não foi diferente do obtido na degradação térmica, mas o rendimento de produtos líquidos aumentou, enquanto o rendimento de resíduo se reduziu. Segundo os

autores, esses resultados indicam que os resíduos mais pesados foram decompostos em produtos líquidos leves pela degradação catalítica (LEE *et al.*, 2003).

Seo *et al.* (2003) estudaram a degradação catalítica de polietileno de alta densidade (PEAD) residual empregando diferentes catalisadores em um reator fechado, de modo a investigar a eficiência de craqueamento dos catalisadores. Para isso, os autores utilizaram a razão mássica de PEAD por catalisador igual a 20 na maior parte dos experimentos. A sílica/alumina, que apresenta uma fração mais elevada na escala de ácidos fortes, gerou 78 % de líquido, 21 % de gás e 1 % de coque, enquanto que na pirólise térmica foi obtido 84 % de líquido, 13 % de gás e 3 % de coque. Segundo os autores, a acidez da sílica/alumina, catalisador não zeolítico, é tão forte quanto a da zeólita, mas sua atividade como um catalisador de craqueamento é um pouco menor que a da zeólita, provavelmente devido à falta de estrutura de poro cristalino e da capacidade de troca catiônica (SEO *et al.*, 2003).

Dessa forma, em termos de rendimentos de produto coletado, o catalisador sólido ácido, $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$, pode a princípio ser considerado promissor. Entretanto, é necessária uma análise da distribuição de produtos, pois os rendimentos próximos da degradação catalítica dos polímeros com $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$ e da degradação térmica, pode significar que esse catalisador não apresenta eficiência catalítica para a degradação de PP e PEAD. Essa conclusão foi obtida por Seo *et al.* (2003) para o catalisador de alumina (em forma de pó), que produziu 82 % de líquido, 15,90 % de produto gasoso e 2,10 % de coque na degradação catalítica de PEAD, obtendo rendimentos pouco diferentes daqueles obtidos na degradação térmica (SEO *et al.*, 2003).

Os rendimentos dos resíduos obtidos na pirólise catalítica de PP utilizando $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$ foram praticamente constantes e próximos a zero. Já a pirólise catalítica de PEAD utilizando $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$ não gerou resíduo.

A Figura 4.32 mostra ainda os resultados da pirólise das poliolefinas na presença de H-ZSM-5. Observa-se que o rendimento em produto coletado cresce, enquanto que a fração de gás diminui com o aumento da proporção de catalisador no leito catalítico. Esses resultados são contrários aos encontrados na literatura no que diz respeito à degradação catalítica de polímeros sobre zeólitas (SHARRATT *et al.*, 1997; AKPANUDOH *et al.*, 2005).

De acordo com Panda *et al.* (2010), os vapores liberados na decomposição térmica dos polímeros são inicialmente degradados na superfície externa da zeólita ZSM-5. Em seguida, estes são dispersos no interior das pequenas cavidades internas do

catalisador, onde são ainda mais degradadas em cadeias menores de hidrocarbonetos gasosos, conduzindo à produção de rendimento notavelmente elevado de materiais gasosos (PANDA *et al.*, 2010). Nesse contexto, a diminuição da fração gasosa com o aumento da quantidade de H-ZSM-5 pode estar associado à obstrução das cavidades internas pela deposição de hidrocarbonetos mais pesados na superfície do catalisador. Essa conclusão foi comprovada pelo retardamento da passagem dos vapores pelo leito catalítico da zeólita, que ocupou um volume no reator quatro vezes maior que o catalisador $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3x$, devido a baixa densidade.

As frações de gás obtidas nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD na presença de H-ZSM-5 foram 65,3 % e 67,4 % respectivamente para a proporção 3/1 de polímero/catalisador. O maior rendimento em produtos gasosos que foi explicado por Panda *et al.* (2010) como sendo devido à propriedade fortemente ácida e uma exclusiva estrutura intracristalina do canal de poros mais larga de ZSM-5, que ajuda na excelente eficiência catalítica no craqueamento, isomerização e aromatização. A estrutura intracristalina mais larga do canal de poros permite um maior craqueamento dos produtos químicos pesados do petróleo (PANDA *et al.*, 2010).

O elevado teor de gases obtidos na pirólise catalítica de polímeros sobre H-ZSM-5 também foi encontrado por outros autores na literatura (PARK *et al.*, 1999; GARCÍA *et al.*, 2005; HERNÁNDEZ *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2010;). Seo *et al.* (2003) encontraram rendimentos de 63,5 e 35,0 % para gás e líquido respectivamente, na degradação catalítica de PEAD com ZSM-5 (pó) a 450 °C, em um reator tipo batelada a pressão atmosférica.

Os produtos coletados produzidos na pirólise catalítica de polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) na presença de $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3x$, nas condições de operação determinadas anteriormente, podem ser visualizados na Figura 4.33.

Comparando as imagens dos produtos coletados obtidos na pirólise catalítica dos polímeros com $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-}3x$ e na pirólise térmica (Figuras 4.22 e 4.23), é possível notar que os aspectos e as colorações dos produtos coletados são parecidos. Os produtos coletados de PP são líquidos muito viscosos de coloração amarelada, tornando-se mais escuro com o aumento de catalisador. Já os produtos coletados de PEAD apresentam aspectos de cera, com coloração esbranquiçada e amarelada.

Os produtos coletados produzidos na pirólise catalítica de polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) na presença de H-ZSM-5, nas condições de operação determinadas anteriormente, podem ser visualizados na Figura 4.34. Todos os

produtos coletados estavam na forma líquida e com coloração amarelada. A mudança de aspecto dos produtos coletados é um indicador visual de mudança na distribuição dos compostos.

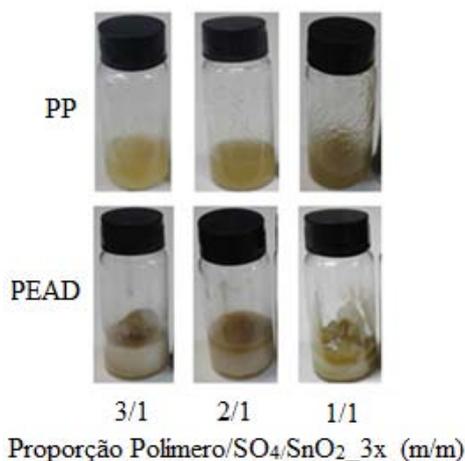


Figura 4.33 – Produtos coletados produzidos a partir da pirólise catalítica de polipropileno e polietileno de alta densidade na presença de $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$ em diferentes proporções.

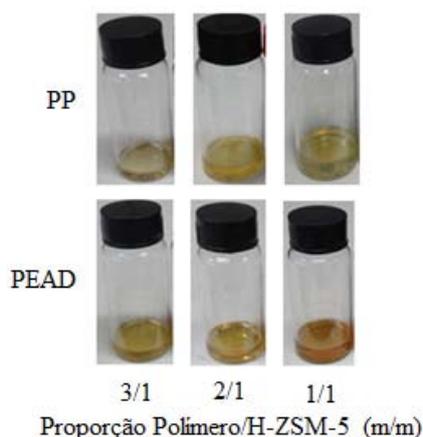


Figura 4.34 – Produtos coletados produzidos a partir da pirólise catalítica de polipropileno e polietileno de alta densidade na presença de H-ZSM-5 em diferentes proporções.

A identificação dos compostos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica dos polímeros foi realizada por análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massa. A identificação dos picos cromatográficos foi realizada empregando a biblioteca NIST. Devido ao grande número de compostos identificados, os compostos foram agrupados nas seguintes classes químicas: *n*-parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, oxigenados, nitrogenados e outros (halogenados e não identificados). A Tabela 4.14 apresenta as porcentagens de área das classes de compostos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD em $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$ e H-ZSM-5.

Tabela 4.14 – Porcentagens de áreas das classes dos compostos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD.

Proporção Polímero/catalisador	Porcentagem de Área (%)								
	Total de parafinas	Total de parafinas		Olefinas	Naftenos	Aromáticos	Oxigenados	Nitrogenados	Outros ^a
		<i>n</i> -Parafinas	Iso-parafinas						
PP (térmico) ^b	4,5	0,76	3,74	21,05	21,05	/	25,2	/	5,05
PP/SO ₄ /SnO ₂ _3x (3/1) ^b	5,13	1,74	3,39	18,63	36,21	1,37	33,66	/	5,0
PP/SO ₄ /SnO ₂ _3x (2/1) ^b	5,73	1,51	4,22	24,62	30,81	0,97	27,23	/	10,37
PP/SO ₄ /SnO ₂ _3x (1/1) ^b	8,23	0,46	7,77	30,54	28,02	1,89	26,03	/	5,29
PEAD (térmico) ^c	25,35	24,03	1,32	33,62	20,69	/	16,32	/	4,02
PEAD/SO ₄ /SnO ₂ _3x (3/1) ^c	14,21	10,25	3,96	34,8	16,54	/	10,16	17,57	6,72
PEAD/SO ₄ /SnO ₂ _3x (2/1) ^c	14,72	10,42	4,3	32,9	23,07	/	22,48	2,41	4,42
PEAD/SO ₄ /SnO ₂ _3x (1/1) ^c	21,83	15,44	6,39	26,8	24,78	3,55	19,9	/	3,14
PP/H-ZSM-5 (3/1) ^b	6,7	2,88	3,82	/	4,71	86,13	1,18	/	1,28
PP/ H-ZSM-5 (2/1) ^b	2,94	0,68	2,26	3,8	8,58	65,48	14,34	2,26	2,6
PP/ H-ZSM-5 (1/1) ^b	3,22	0,31	2,91	2,83	7,56	76,63	4,18	1,17	4,41
PEAD/ H-ZSM-5 (3/1) ^c	3,95	1,26	2,69	/	4,18	88,36	0,57	1,66	1,28
PEAD/ H-ZSM-5 (2/1) ^c	2,22	0,88	1,34	1,83	4,18	88,87	0,75	0,37	1,78
PEAD/ H-ZSM-5 (1/1) ^c	/	/	/	/	1,22	95,83	1,2	/	1,75

“/” Indica que nenhuma substância correspondente foi observada ou detectada.

^a“Outros” significa hidrocarbonetos contendo halogênios ou compostos orgânicos não identificados.

^b 50 mL min⁻¹ de N₂, 450 °C, 1 h 30 min.

^c 80 mL min⁻¹ de N₂, 500 °C, 1 h 30 min.

Analisando a Tabela 4.14, nota-se que os produtos coletados nos ensaios de pirólise dos polímeros sobre o catalisador $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$ apresentaram elevados teores de naftenos, olefinas e compostos oxigenados, tais como os produtos coletados produzidos a partir das pirólises térmicas. Nos produtos coletados nos ensaios de pirólise de PEAD foram ainda identificados teores significativos de parafinas. Além disso, pequenas porcentagens de área de compostos aromáticos também foram detectadas nos produtos coletados dos polímeros, sendo as maiores porcentagens associadas aos produtos produzidos com maior quantidade de catalisador (proporção de 1/1).

No produto coletado da pirólise catalítica de PEAD em $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$ na proporção de 3/1 foi encontrada uma porcentagem de área de 17,57 % de produtos nitrogenados. Assim como os compostos oxigenados, os compostos nitrogenados podem ser atribuídos à presença de aditivos e impurezas, bem como a produtos químicos utilizados para iniciar ou terminar a polimerização, nas resinas poliméricas.

É possível observar que, quando os teores de naftenos diminuíram nos produtos coletados, os teores de olefinas aumentaram ou vice-versa, com exceção de H-ZSM-5, que apresenta forte capacidade de aromatização ou de ciclização (SEO *et al.*, 2003). Isso pode ser explicado pelo fato de que os produtos naftênicos foram obtidos pela ciclização de íons carbônio intermediários de componentes de olefinas (LEE *et al.*, 2003).

A Tabela 4.14 mostra também que os produtos coletados nos ensaios de pirólise dos polímeros sobre a zeólita H-ZSM-5 são constituídos basicamente de compostos aromáticos (benzeno, naftaleno, indeno e seus derivados). O maior valor observado de porcentagem em área desses compostos foi no produto coletado da pirólise de PEAD sobre H-ZSM-5 na proporção de 1/1, 95,83 %. As propriedades de H-ZSM-5, tais como uma maior razão de Si/Al, uma melhor seletividade, capacidade de troca iônica, bem como a estrutura cristalina tridimensional, contribuem para a formação de uma maior quantidade de aromáticos (SEO *et al.*, 2003).

A obtenção de grande quantidade de aromáticos em produtos líquidos provenientes da degradação catalítica de polímeros na presença de H-ZSM-5 foi reportado por outros autores (PARK *et al.*, 1999; SEO *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2010). Park *et al.* (1999) encontraram 75,6 % em peso de aromáticos no líquido produzido pela degradação de PE a 450 °C na presença de H-ZSM-5.

As outras classes (parafinas, olefinas, naftenos, etc) apresentaram baixos valores de porcentagem de área. Segundo Panda *et al.* (2010), devido as suas pequenas

dimensões, os poros de H-ZSM-5 inibem as reações bimoleculares, que são uma fonte para a produção de parafina. Ainda de acordo com os autores, as olefinas terminais não são produzidas em quantidades significativas, devido ao forte efeito das reações de isomerização (MASTRAL *et al.*, 2006; PANDA *et al.*, 2010).

As Tabelas 4.15 e 4.16 apresentam os compostos majoritários encontrados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica dos polímeros em SO₄/SnO₂_3x e H-ZSM-5, respectivamente.

Tabela 4.15 – Principais compostos encontrados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD em SO₄/SnO₂_3x.

Proporção Polímero/SO₄/SnO₂_3x	Compostos majoritários (maior que 4 % da área total dos picos)	Área (%)
PP/SO ₄ /SnO ₂ _3x (3/1)	2,4-Dimetil-1-hepteno	9,58
	1-Etil-2-propilciclohexano	7,27
	1,2-Dietil-3-metilciclohexano	6,62
	1,2,4-Trimetilciclohexano	4,70
PP/SO ₄ /SnO ₂ _3x (2/1)	2,4-Dimetil-1-hepteno	13,05
	1,1-Dimetil-2-propilciclohexano	5,84
	4-Metil-2-undecene	4,41
	1-Metil-3-propilciclooctano	4,26
PP/SO ₄ /SnO ₂ _3x (1/1)	2,4-Dimetil-1-hepteno	16,01
	1-Metil-3-propilciclooctano	6,72
	4-Metil-2-undeceno	6,26
	4-Isopropil-1,3-ciclohexanodiona	4,69
	1,2,4-Trimetilciclohexano	4,14
PEAD/SO ₄ /SnO ₂ _3x (3/1)	(Z)-13-Docosenamida	17,57
	2,4-Dimetil-1-hepteno	12,92
	(1 α ,3 α ,5 β)-1,3,5-Trimetilciclohexano	5
PEAD/SO ₄ /SnO ₂ _3x (2/1)	2,4-Dimetil-1-hepteno	12,57
	1-(Fenoxi)-3-[3-(fenoxi)fenoxi]benzeno	6,58
	1-Metil-3-propilciclooctano	4,56
	1-Ciclopentil-etanona	4,23
PEAD/SO ₄ /SnO ₂ _3x (1/1)	2,4-Dimetil-1-hepteno	5,23
	1,2,4-Trimetilciclohexano	4,97

Os compostos de maior porcentagem de área obtidos nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica dos polímeros em SO₄/SnO₂_3x foram olefinas e naftenos, tendo a olefina 2,4-dimetil-1-hepteno sido encontrada majoritariamente em todos estes produtos, com exceção de PEAD em SO₄/SnO₂_3x na proporção 3/1, que apresentou

uma amida como composto predominante. Em alguns casos, dentre os produtos majoritários foram encontrados também compostos oxigenados.

Tabela 4.16 – Principais compostos encontrados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD em H-ZSM-5.

Proporção Polímero/H-ZSM-5	Compostos majoritários (maior que 4 % da área total dos picos)	Área (%)
PP/H-ZSM-5 (3/1)	p-Xileno	16,93
	Tolueno	15,36
	1-Etil-2-metilbenzeno	9,34
	2-Metilnaftaleno	7,47
	2,7-Dimetilnaftaleno	6,29
	1,3-Dimetilbenzeno	5,74
PP/H-ZSM-5 (2/1)	Tolueno	14,44
	p-Xileno	12,43
	1-Metilnaftaleno	6,77
	1-Etil-2-metilbenzeno	5,55
	2,7-Dimetilnaftaleno	4,73
PP/H-ZSM-5 (1/1)	Tolueno	16,15
	p-Xileno	14,70
	1-Metilnaftaleno	7,61
	1-Etil-3-metilbenzeno	6,88
	2,7-Dimetilnaftaleno	5,35
PEAD/H-ZSM-5 (3/1)	p-Xileno	16,04
	Tolueno	12,36
	1-Metilnaftaleno	9,59
	2,7-Dimetilnaftaleno	7,37
	1-Etil-3-metilbenzeno	6,60
	o-Xileno	6,28
	1,2,3-Trimetilbenzeno	4,35
PEAD/H-ZSM-5 (2/1)	Tolueno	21,73
	p-Xileno	19,89
	1-Metilnaftaleno	7,27
	1-Etil-3-metilbenzeno	6,50
	1,3-Dimetilbenzeno	6,02
PEAD/H-ZSM-5 (1/1)	Tolueno	22,20
	p-Xileno	16,95
	1-Metilnaftaleno	12,74
	2,7-Dimetilnaftaleno	7,79
	1,3-Dimetilbenzeno	6,08
	Naftaleno	4,78
	Benzeno	4,60

Já nos produtos coletados a partir da pirólise catalítica na presença de H-ZSM-5 foram observados apenas aromáticos como compostos majoritários, sendo o tolueno e p-xileno os de maiores porcentagens de área. Esse resultado é muito promissor porque o p-xileno é um produto muito mais desejável do que m- e o-xileno, devido aos seus usos versáteis e crescentes exigências do mercado (LI *et al.*, 2015).

A Figura 4.35 apresenta a distribuição dos produtos em termos das porcentagens de área dos grupos hidrocarbonetos presentes nos produtos coletados obtidos na pirólise catalítica de PP e PEAD sobre $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$ e H-ZSM-5. Os grupos $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ e $\text{C}_{11}\text{-C}_{15}$ são os principais componentes dos produtos coletados utilizando $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$, enquanto $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ são os principais componentes obtidos na presença de H-ZSM-5. Os grupos de frações pesadas (C_{16} a C_{26+}) são desprezíveis para a zeólita, enquanto que para $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$, aparecem em quantidades significativas.

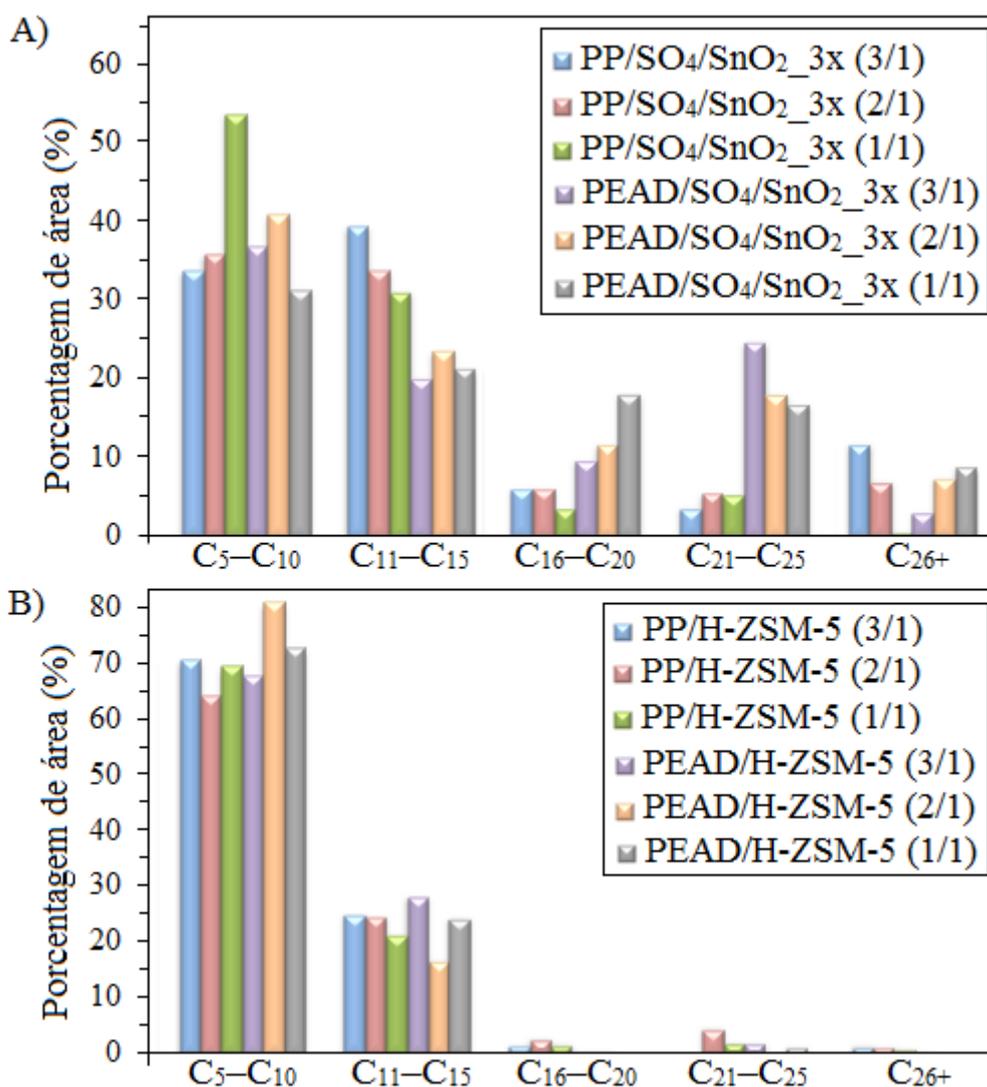


Figura 4.35 – Porcentagens de área dos grupos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de PP e PEAD na presença de: A) $\text{SO}_4/\text{SnO}_2\text{-3x}$ e B) H-ZSM-5.

Desse modo, a zeólita H-ZSM-5 exerceu maior atividade catalítica no craqueamento de hidrocarbonetos pesados em leves, formando produtos coletados com uma estreita distribuição e ricos em compostos aromáticos, além de levar à formação de elevados teores de produtos gasosos. Por estes motivos, o catalisador H-ZSM-5 foi escolhido para dar sequência aos ensaios de pirólise catalítica da mistura de polímeros com folhas secas (proporção de 2/1).

A quantidade de resíduo formado pela pirólise catalítica dos polímeros foi insuficiente para a realização das técnicas de caracterização.

4.6. PIRÓLISE CATALÍTICA DE MISTURAS DE POLÍMEROS COM FOLHAS SECAS

Com o objetivo de avaliar a influência do uso de catalisador na pirólise de misturas de polímeros com folhas secas de *Terminalia catappa*, foram utilizadas as seguintes proporções de mistura/catalisador: 3/1, 2/1 e 1/1 (em base mássica). O catalisador escolhido, conforme discutido na Seção 4.5, foi a zeólita H-ZSM-5. A razão mássica de polímero e biomassa empregada foi 2/1 (Seção 4.4). Além disso, o catalisador foi inserido em um leito catalítico, sendo utilizado o modo vapor catalisado.

É importante salientar que a pirólise da mistura 2/1 de polímero/catalisador ocorreu nas condições de operação determinadas previamente para cada polímero; ou seja, empregando uma vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹ e temperatura de 450 °C para o PP e 80 mL min⁻¹ de N₂ e 500 °C para o PEAD.

Os rendimentos em produto coletado, resíduo e gás obtidos na pirólise das misturas de polímeros (PP e PEAD) com folhas secas na presença de H-ZSM-5 (em leito catalítico) são mostrados na Figura 4.36. Para facilitar a comparação, são apresentados também os rendimentos dos produtos da pirólise das misturas polímeros/folhas secas na proporção 2/1, obtidos sem a presença de catalisador. Vale lembrar que todos os rendimentos dos produtos foram calculados em base seca; isto é, os teores de umidade e cinzas presentes na biomassa não foram considerados.

As reações catalíticas repetidas em duplicata permitiram os cálculos dos erros experimentais, que também podem ser visualizados na Figura 4.36. Para a determinação dos erros experimentais foi adotado grau de confiança de 95 %, sendo obtidos erros inferiores a 2,83 %, como apresentados na Tabela 4.17, indicando uma vez mais a excelente reprodutibilidade dos ensaios realizados.

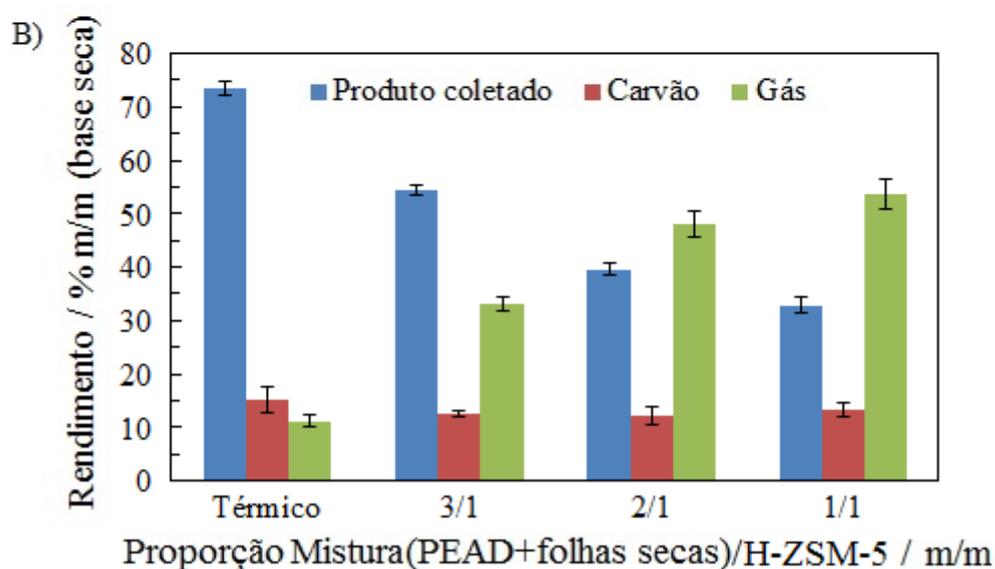
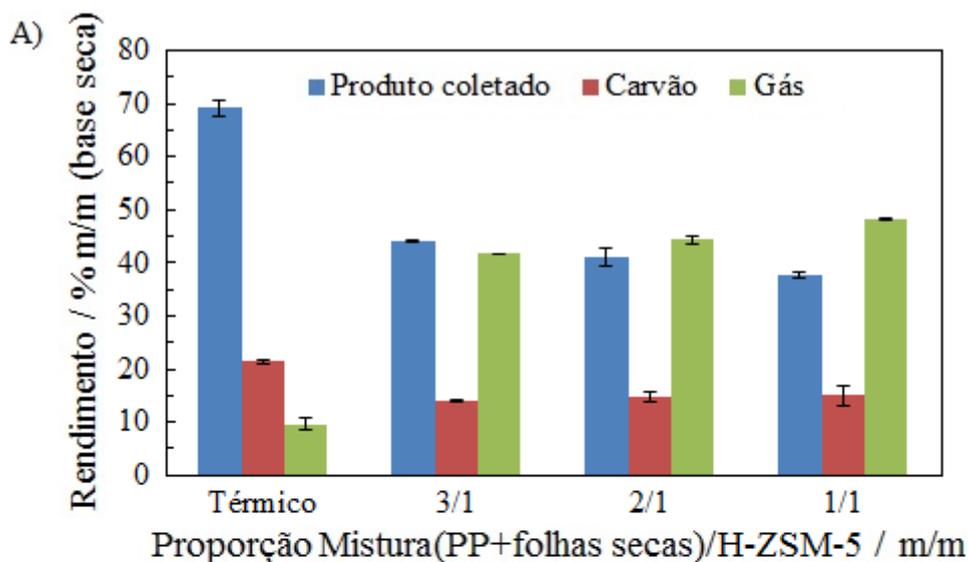


Figura 4.36 – Rendimentos médios em produto coletado, carvão e gás, com seus respectivos erros experimentais, obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de: A) mistura de PP e folhas secas; B) mistura de PEAD e folhas secas.

Tabela 4.17 – Erros experimentais associados aos rendimentos médios dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímeros (PP e PEAD) com folhas secas (FS) na proporção de 2/1.

Proporção mistura/catalisador	Erro Experimental (%)		
	Produto coletado	Carvão	Gás
Mistura(PP+FS)/H-ZSM-5 (3/1)	0,25	0,07	0,18
Mistura(PP+FS)/H-ZSM-5 (2/1)	1,75	0,83	0,93
Mistura(PP+FS)/H-ZSM-5 (1/1)	0,64	0,11	1,95
Mistura(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (3/1)	0,83	1,36	0,53
Mistura(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (2/1)	0,98	2,51	1,53
Mistura(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (1/1)	1,51	2,83	1,32

Analisando a Figura 4.36, percebe-se que o uso do catalisador diminuiu os rendimentos em carvão, permanecendo aproximadamente constante nas três proporções de mistura/catalisador. Essa queda no valor do rendimento de bio-carvão da pirólise térmica para catalítica está associada à maior decomposição dos resíduos dos polímeros em vapores, uma vez que, não estando a biomassa e o leito catalítico em contato, a presença do material catalítico não afeta a decomposição da biomassa alimentada. Portanto, o rendimento de bio-carvão pode ser considerado constante para todos os experimentos e igual ao rendimento de bio-carvão das corridas térmicas (STEFANIDIS *et al.*, 2011). Este fato pode ser comprovado pela Figura B.1 do Apêndice B, que apresenta os resultados dos rendimentos dos produtos da pirólise catalítica das folhas secas utilizando H-ZSM-5.

Observa-se que o rendimento em produto coletado diminui com o aumento de catalisador, enquanto que o teor de gás cresceu. Essa variação nos rendimentos de produto coletado e gás foi ainda maior na pirólise catalítica da mistura de PEAD com folhas secas. A zeólita H-ZSM-5 é conhecida por reduzir as quantidades de compostos oxigenados por meio de reações de desoxigenação, em que o oxigênio é removido dos vapores de pirólise na forma de CO₂, CO e H₂O (STEFANIDIS *et al.*, 2011). Dessa forma, o aumento do rendimento total de gás é devido principalmente ao aumento na produção de CO (reações de descarbonilação) e CO₂. Além disso, aumentando a quantidade de catalisador na reação, mais sítios catalíticos estão disponíveis para as reações de desoxigenação.

4.6.1. Caracterização do produto coletado

Os produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de poliolefinas (PP e PEAD) com folhas secas de *Terminalia catappa* na presença de H-ZSM-5, nas condições de operação determinadas previamente para cada polímero, podem ser visualizados na Figura 4.37.

Comparando os produtos coletados na pirólise térmica da mistura de PP/FS na proporção de 2/1 (Figura 4.22) com a pirólise catalítica (Figura 4.37), é possível observar uma mudança tanto no aspecto quanto na coloração. Na pirólise térmica o produto coletado apresentava duas fases: uma líquida de coloração amarronzada e outra na forma de cera com cor marrom escuro. Os produtos produzidos na pirólise catalítica

foram líquidos de coloração alaranjada nas proporções de 3/1 e 2/1 e amarelada na proporção 1/1.

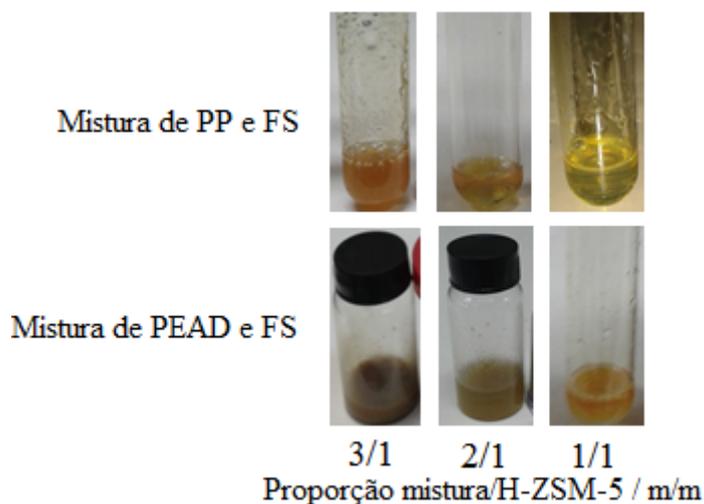


Figura 4.37 – Produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de polímeros e folhas secas na presença de H-ZSM-5 em diferentes proporções.

No caso da mistura de PEAD/FS na proporção 2/1, também foi observada mudança no aspecto e na coloração dos produtos obtidos na pirólise sem (Figura 4.23) e com catalisador (Figura 4.37). Na pirólise térmica, o produto coletado era constituído de duas fases: uma líquida de coloração amarronzada e outra na forma de cera com coloração esbranquiçada. O produto coletado obtido na pirólise catalítica de PEAD/FS na proporção 3/1 foi um líquido muito viscoso de cor marrom escuro. Ao aumentar a quantidade de catalisador, o produto obtido era um líquido pouco viscoso com uma coloração marrom esverdeado. Por fim, na proporção 1/1 o produto coletado produzido foi um líquido alaranjado. Portanto, as mudanças de aspecto e de cor dos produtos coletados sugerem mudança na distribuição dos compostos.

Os teores de água dos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímero com biomassa na proporção de 2/1 são mostrados na Tabela 4.18. Como é possível observar, o teor de água presente nesses produtos foi bastante elevado, provavelmente decorrente da formação de H₂O a partir de reações de desoxigenação catalisadas por H-ZSM-5.

A identificação dos compostos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímero com biomassa foi realizada por meio de análises cromatográficas acopladas a espectrometria de massas. A identificação dos

picos cromatográficos foi realizada empregando a biblioteca NIST, sendo identificados mais de 90 % dos compostos. A Tabela 4.19 apresenta os compostos majoritários identificados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímero com biomassa em H-ZSM-5.

Tabela 4.18 – Teor de água dos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de polímeros com folhas secas de *Terminalia catappana* proporção 2/1 em H-ZSM-5.

Proporção de Mistura/Catalisador (m/m)	Teor de água* (% m/m)
(PP+FS)/H-ZSM-5 (3/1)	Fase oleosa: 32,06 Fase aquosa: 61,3
(PP+FS)/H-ZSM-5 (2/1)	99,81
(PP+FS)/H-ZSM-5 (1/1)	99,9
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (3/1)	93,0
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (2/1)	99,11
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (1/1)	99,88

*Considerando a umidade das folhas secas e a água formada durante a reação.

A Tabela 4.19 mostra os compostos majoritários dos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímeros com biomassa: tolueno, xileno, naftaleno, derivados de naftalenos e/ou derivados de benzeno. O produto coletado da mistura de PEAD com folhas secas na proporção de 3/1, apresenta ainda um nafteno (1,2,4-trimetilciclohexano) e uma olefina (2,4-dimetil-1-hepteno) dentre os compostos majoritários. O tolueno não aparece como composto majoritário do produto coletado da mistura de PEAD com folhas secas (1/1), que apresenta o naftaleno e seus derivados como sendo os compostos de maior porcentagem de área.

Comparando esses resultados com os dos produtos coletados a partir da pirólise catalítica dos polímeros, observa-se um aumento nas porcentagens de área de naftalenos e seus derivados nos produtos coletados de misturas de polímero com biomassa nas proporções de 2/1 e 1/1.

Como visto na pirólise térmica das folhas secas, os compostos identificados no bio-óleo eram todos oxigenados. Essa baixa eficiência de carbono ocorre principalmente porque essa biomassa natural é deficiente em hidrogênio e rica em oxigênio. Desse modo, uma quantidade significativa de carvão e óxidos de carbono (LI *et al.*, 2015) é produzida, como mostra a rota A da Figura 4.38.

Tabela 4.19 – Principais compostos encontrados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímero com folhas secas (FS) em H-ZSM-5.

Proporção Mistura/Catalisador	Compostos majoritários (maior que 4 % da área total dos picos)	Área (%)
(PP+FS)/H-ZSM-5 (3/1)	p-Xileno	15,23
	Tolueno	12,09
	2-Metilnaftaleno	6,79
	1-Etil-3-Metilbenzeno	5,13
	1,3-Dimetilbenzeno	4,30
(PP+FS)/H-ZSM-5(2/1)	1-Metilnaftaleno	18,94
	2,7-Dimetilnaftaleno	14,08
	p-Xileno	13,83
	Tolueno	13,62
	Naftaleno	5,6
	1,3-Dimetilbenzeno	4,61
(PP+FS)/H-ZSM-5 (1/1)	1-Etil-2-Metilbenzeno	4,44
	1-Metilnaftaleno	18,38
	p-Xileno	15,25
	2,7-Dimetilnaftaleno	12,01
	Tolueno	9,79
	Naftaleno	6,19
	1-Etil-2-Metilbenzeno	5,64
o-Xileno	5,41	
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (3/1)	1,2,3-Trimetilbenzeno	4,19
	p-Xileno	10,19
	2-Metilnaftaleno	7,78
	Tolueno	5
	1,2,4-Trimetilciclohexano	4,81
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (2/1)	2,4-Dimetil-1-hepteno	4
	Tolueno	25,51
	p-Xileno	22,68
	1-Metilnaftaleno	8,83
	o-Xileno	6,97
	1-Etil-2-Metilbenzeno	6,14
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (1/1)	2,6-Dimetilnaftaleno	4,37
	1-Metilnaftaleno	31,17
	2,7-Dimetilnaftaleno	12,67
	Naftaleno	12,5
	p-Xileno	7,78
	2,6-Dimetilnaftaleno	4,51

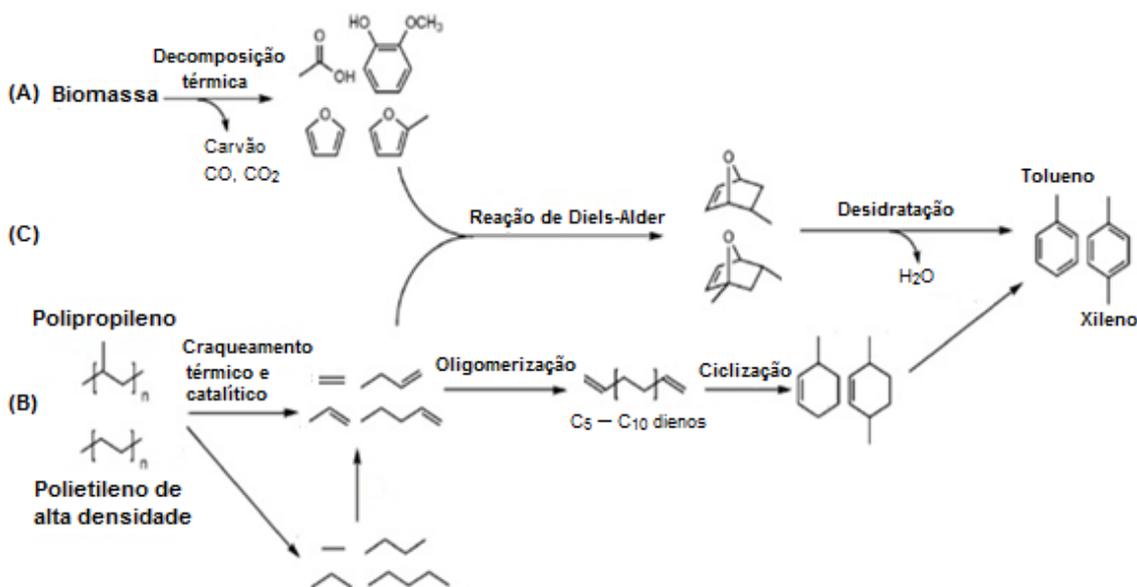


Figura 4.38 – Vias de formação de aromáticos a partir da alimentação de plásticos e biomassa na pirólise catalítica em H-ZSM-5 (adaptado de LI *et al.*, 2015).

Por outro lado, as poliolefinas, tais como PEAD e PP, são ricas em hidrogênio e apresentam baixo teor de oxigênio (provenientes de aditivos e impurezas). Portanto, tais polímeros produzem quantidades insignificantes de resíduo e resultam em uma eficiente conversão de carbono em produtos parafínicos e olefínicos na pirólise térmica e aromáticos na pirólise catalítica em H-ZSM-5, como apresentado na rota B da Figura 4.38.

A rota C da Figura 4.38 sugere um atalho para a formação de aromáticos a partir da alimentação de plásticos juntamente com biomassa na pirólise catalítica rápida em H-ZSM-5. Os furanos (por exemplo, furano e metilfurano derivados da celulose) podem reagir com olefinas lineares (por exemplo, etileno e propileno derivados de PE e PP) por meio de reações de cicloadição de Diels-Alder e de desidratação, para formar hidrocarbonetos aromáticos (principalmente tolueno e xilenos) (DORADO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015), como apresentado na Figura 4.38.

A produção de naftalenos pode vir a partir da condensação e desidratação de benzeno e de furano pela reação de Diels-Alder, bem como da sucessiva alquilação de tolueno com alceno intermediários (DORADO *et al.*, 2015). Todos os compostos identificados foram agrupados nas seguintes classes químicas: n-parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, oxigenados, nitrogenados e outros (halogenados e não identificados). A Tabela 4.20 apresenta as porcentagens de área das classes de compostos presentes nos produtos coletados obtidos na pirólise catalítica de polímeros com folhas secas em H-ZSM-5.

Tabela 4.20 – Percentagens de área das classes dos compostos identificados nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica de poliolefinas e folhas secas.

Proporção Mistura/catalisador	Porcentagem de Área (%)							
	Total de parafinas	Total de parafinas		Olefinas	Naftenos	Aromáticos	Oxigenados	Outros ^a
		<i>n</i> -Parafinas	Iso-parafinas					
(PP+FS)/H-ZSM-5 (3/1) ^b	4,22	/	4,22	1,9	9,11	61,51	14,07	9,19
(PP+FS)/H-ZSM-5 (2/1) ^b	1,8	0,67	1,13	/	2,43	94,39	/	1,37
(PP+FS)/H-ZSM-5 (1/1) ^b	1,63	0,96	0,67	/	2,49	94,15	/	1,73
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (3/1) ^c	14,06	14,06	/	17,41	13,07	41,3	5,64	8,52
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (2/1) ^c	0,61	/	0,61	0,83	1,28	94,74	/	2,54
(PEAD+FS)/H-ZSM-5 (1/1) ^c	/	/	/	/	0,28	97,71	/	2,01

“/” Indica que nenhuma substância correspondente foi observada ou detectada.

^a “Outros” significa hidrocarbonetos contendo halogênios ou compostos orgânicos não identificados.

^b 50 mL min⁻¹ de N₂, 450 °C, 30 min.

^c 80 mL min⁻¹ de N₂, 500 °C, 30 min.

É possível observar que os produtos coletados das misturas de polímero com biomassa na proporção de 3/1 apresentaram quantidades significativas de compostos parafínicos, olefínicos, naftênicos e oxigenados, quando comparados com os produtos obtidos nas outras proporções.

Os compostos aromáticos presentes nos produtos coletados da pirólise catalítica de PP e PEAD em H-ZSM-5 na proporção de 3/1 alcançaram valores de 86,13 e 88,36 % de área respectivamente. Já nos produtos coletados das misturas de PP e PEAD com folhas secas, as porcentagens de área dos compostos aromáticos diminuíram para 61,51 e 41,3 %, respectivamente. Por outro lado, as porcentagens de área dos compostos aromáticos aumentaram nos produtos coletados com maior proporção de catalisador. Tal resultado sugere que a sinergia entre a biomassa e o plástico para a produção de aromáticos é principalmente por causa da presença da zeólita (LI *et al.*, 2015). A diminuição da porcentagem de área dos aromáticos para a proporção 3/1 de mistura por catalisador pode ser atribuída à presença de sítios catalíticos insuficientes para promover a formação desses compostos a partir da reação entre furanos provenientes da celulose e olefinas, vindas das poliolefinas (Figura 4.38).

A Figura 4.39 apresenta a distribuição dos produtos em termos das porcentagens de área dos grupos de carbonos presentes nos produtos coletados nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímeros com biomassa em H-ZSM-5. Os grupos C₆–C₁₀ e C₁₁–C₁₅ são os principais componentes dos produtos coletados, enquanto que os grupos de frações pesadas (C₁₆ a C₂₆₊) são praticamente desprezíveis.

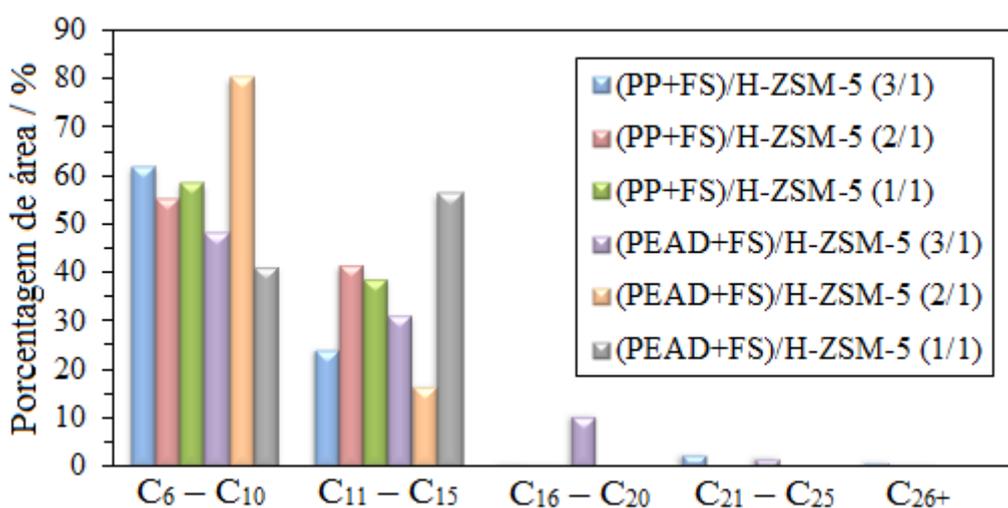


Figura 4.39 –Porcentagens de área dos grupos de carbono presentes nos produtos coletados obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de polímeros com biomassa em H-ZSM-5.

Os produtos coletados apresentaram maiores porcentagens de área entre C₆ e C₁₀, com exceção do produto obtido pela mistura de PEAD e folhas secas na proporção de 1/1 de mistura/catalisador, que resultou em maior porcentagem de área na faixa de C₁₁–C₁₅.

As porcentagens de área para o intervalo de C₆ e C₁₀ foram maiores na pirólise catalítica dos polímeros puros em H-ZSM-5, uma vez que tais produtos eram constituídos principalmente de monoaromáticos (como por exemplo, tolueno e p-xileno), enquanto que nos produtos obtidos nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímero com biomassa foram identificados muitos compostos poliaromáticos (tais como: naftaleno e seus derivados e antraceno).

4.6.2. Caracterização do carvão

Os carvões obtidos nos ensaios de pirólise catalítica apresentam as mesmas características que o carvões obtidos nos ensaios de pirólise realizada na ausência de catalisador, uma vez que as misturas de polímeros com biomassa são pirolisados sob as mesmas condições.

Os difratogramas dos carvões obtidos na pirólise catalítica das misturas de polímeros com folhas secas são apresentados na Figura 4.40. Pode-se observar a ocorrência de dois picos suaves localizados em 2θ iguais a 24 ° e 43 °, que são característicos do carbono grafítico. A presença do pico em 2θ igual a 34 ° referente à celulose, sugere que este componente não foi totalmente decomposto. Além disso, notam-se as linhas de difração da sílica em 2θ iguais a 23 °, 26,4 °, 29 ° e 47 ° e da hematita em 2θ iguais a 24,2 ° e 41,0 °. Os picos não identificados podem ser atribuídos aos compostos inorgânicos presentes nas folhas secas.

A Figura 4.41 apresenta os espectros Raman dos carvões formados na pirólise catalítica das misturas de polímeros com biomassa. As amostras apresentam uma banda em torno de 1340 cm⁻¹ (banda D) e outra em 1600 cm⁻¹ (Banda G). Comparando a intensidade das duas bandas, observa-se que nos carvões obtidos das misturas de PP com folhas secas na proporção de 2/1 de mistura por catalisador e de PEAD com folhas secas na proporção de 1/1 de mistura por catalisador, a banda em 1600 cm⁻¹ é mais intensa que a banda em 1340 cm⁻¹, o que permite concluir que a estrutura das folhas de grafeno do carvão é ordenada. Os outros espectros Raman apresentam as bandas de mesma intensidade, o que indica a presença de grafite e carbono amorfo desordenado.

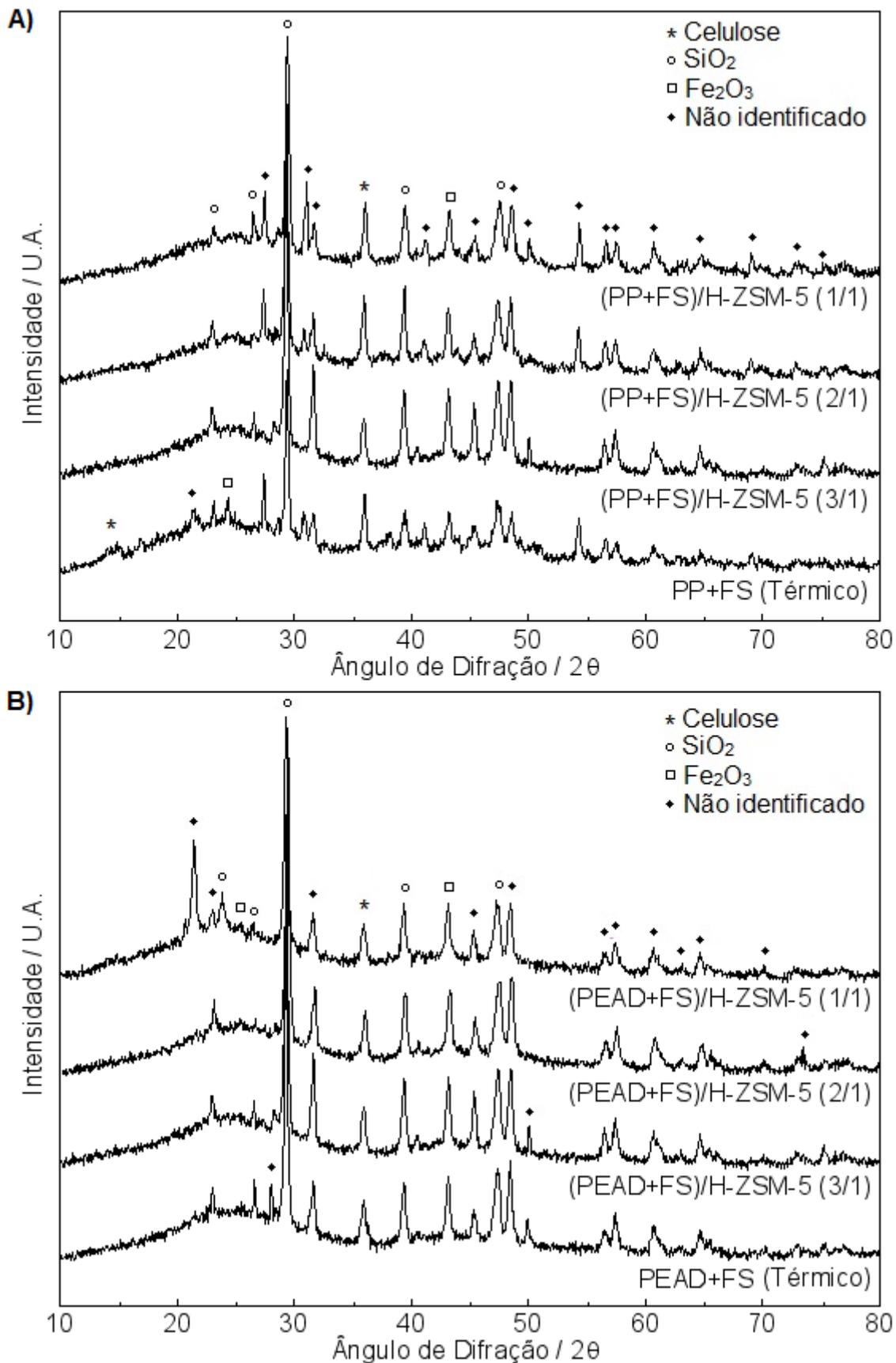


Figura 4.40 – Difratoogramas dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de: A) PP com folhas secas na temperatura de 450 °C e 50 mL min⁻¹ de N₂; e B) PEAD com folhas secas na temperatura de 500 °C e 80 mL min⁻¹ de N₂.

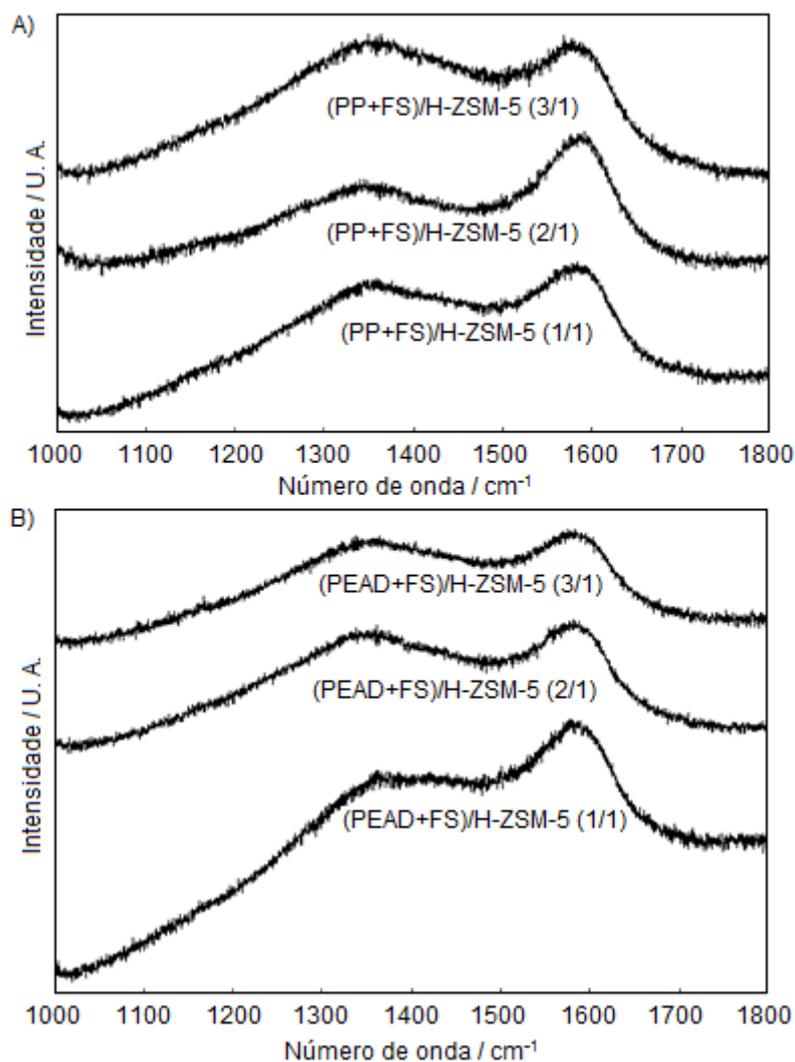


Figura 4.41 – Espectros Raman dos carvões obtidos em ensaios de pirólise catalítica de misturas de: A) PP com folhas secas na temperatura de 450 °C e vazão de 50 mL min⁻¹ N₂; e B) PEAD com folhas secas na temperatura de 500 °C e 80 mL min⁻¹ N₂.

Os espectros de FTIR dos carvões obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de polímeros com folhas secas em H-ZSM-5 são mostrados na Figura 4.42.

Na Figura 4.42, os espectros de FTIR dos carvões formados na pirólise catalítica mostram que as amostras exibem o mesmo perfil de espectro, com exceção das amostras de PEAD com folhas secas na proporção de 1/1 de mistura por catalisador e de PP com folhas secas na proporção de 2/1 de mistura por catalisador.

A ampla faixa a cerca de 3300 cm⁻¹ está associada à vibração de estiramento de grupos hidroxila. Os picos fracos localizados em aproximadamente 1586 e 1800 cm⁻¹ são referentes ao estiramento de C=O de ânions carboxilos. O intenso pico localizado em cerca de 1409 cm⁻¹ indica deformação angular de C–H. Os picos localizados entre

1300 e 950 cm^{-1} são atribuídos aos estiramento de C–O. Já as bandas posicionadas entre 900 e 700 cm^{-1} e 700 e 400 cm^{-1} são atribuídos respectivamente à ligação =C–H de grupos aromáticos e estiramento da ligação C–C.

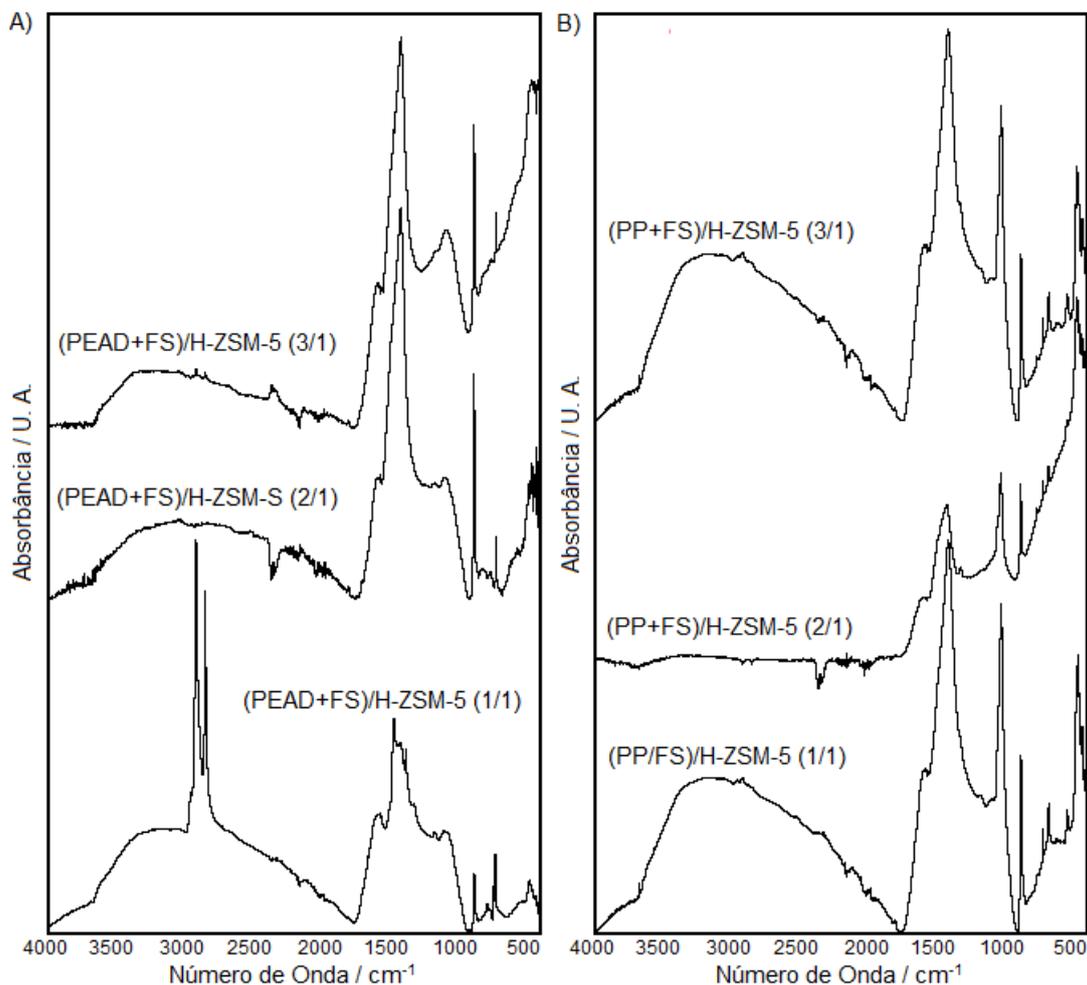


Figura 4.42 – Espectros de FTIR dos carvões gerados nos ensaios de pirólise catalítica de misturas de: A) PEAD com folhas secas; e B) PP com folhas secas.

No espectro do resíduo obtido de proporção 1/1 de mistura de PEAD e folhas secas na presença de catalisador, também aparecem picos intensos entre 3000 e 2800 cm^{-1} , que estão relacionadas ao alongamento C–H das cadeias alifáticas.

Tendo em vista os resultados apresentados, é possível concluir que o uso da H-ZSM-5 nas proporções de 2/1 e 1/1 de mistura por catalisador melhorou a qualidade dos produtos coletados. A zeólita permitiu a formação de uma estreita distribuição de produtos (C_6 – C_{15}) e de elevado teor de aromáticos. Além disso, promoveu a remoção eficiente de oxigênio e diminuiu a fração de parafinas. Entretanto, o teor de água

encontrado nos produtos coletados foi bastante elevado, o que gera baixo rendimento dos compostos orgânicos.

Apesar da melhora na qualidade dos produtos nos ensaios de pirólise catalítica das misturas de polímeros com biomassa, a pirólise catalítica dos polímeros puros em H-ZSM-5 gerou resultados ainda melhores. Mais de 60 % da área total dos compostos identificados ocupou a faixa de C₅ a C₁₀. Além disso, a maioria dos compostos aromáticos detectados era composta por monocíclicos, tais como tolueno e xileno, que podem ser utilizados como solventes, dentre muitas outras aplicações.

Os compostos aromáticos policíclicos (tais como: naftaleno e seus derivados) são contaminantes considerados perigosos, devido à alta toxicidade em baixíssimas concentrações e ao potencial carcinogênico. A detecção desses compostos também gera preocupações ambientais em relação à emissão destes poluentes gasosos, quando o óleo é utilizado como combustível.

Portanto, a presença de poliaromáticos faz dos produtos coletados impróprios para serem utilizados como combustíveis. Entretanto, tais compostos são utilizados como partida para a fabricação de muitos produtos químicos, como o naftaleno, que é usado na produção de ácido ftálico, corantes, plásticos (PVC) e solventes. O 2-metilnaftaleno pode ser utilizado para a produção de vitamina K.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos durante a elaboração deste trabalho, pode-se concluir que:

- A caracterização das amostras de polímeros pós-consumo permitiu identificar a presença de grupos funcionais característicos de alcanos e alcenos e ainda confirmar que as estruturas dos polímeros eram compatíveis com as estruturas do polipropileno isotático e do polietileno de alta densidade. Resultados de TGA mostraram que a taxa de perda de massa máxima de PP e PEAD ocorre nas temperaturas de 458 e 475 °C, respectivamente.
- A caracterização das folhas secas de *Terminalia catappa* possibilitou a determinação dos teores de umidade e cinzas e também a identificação de grupos funcionais presentes na hemicelulose, celulose e lignina, que são os principais constituintes moleculares da biomassa. Os resultados de TGA mostraram que a taxa de decomposição térmica máxima das folhas secas ocorre em torno de 327 °C.
- O maior rendimento em produto coletado obtido na pirólise de PP foi alcançado quando se empregou vazão de 50 mL min⁻¹ de N₂ e temperatura de pirólise de 450 °C. Já na pirólise de PEAD, o melhor rendimento em produto coletado foi obtido utilizando 80 mL min⁻¹ de N₂ e temperatura de 500 °C.
- Para o sistema operacional adotado, na decomposição térmica o polipropileno se sobressaiu perante o polietileno de alta densidade, por causa da maior formação de alcanos cíclicos e ramificados, que permitiram a obtenção de um líquido viscoso e de fácil análise. A pirólise térmica do polietileno de alta densidade produziu uma cera como produto coletado, devido à presença de principalmente parafinas lineares de grande peso molecular, o que dificultou a análise e as misturas com folhas secas.

- Na pirólise térmica das misturas de polímero com folhas secas, o aumento da proporção de poliolefinas nas misturas promoveu um aumento no fornecimento de hidrogênio no processo de pirólise. Como consequência, o rendimento em produto coletado cresceu, enquanto o rendimento em carvão diminuiu. Nesse contexto, a razão de 2/1 de polímero e biomassa produziu os maiores rendimentos em produto coletado, tendo sido obtidos 69,1 % e 73,55 % utilizando PP e PEAD respectivamente. Entretanto, o teor de água foi bastante elevado, sendo superior a 70 % m/m.
- Neste casos, as variações dos rendimentos foram observadas de forma linear com a composição, sugerindo processos de degradação pouco dependentes.
- As principais famílias de compostos obtidas na pirólise térmica das misturas de polímero com biomassa foram ácidos, furanos e aminas, com exceção da proporção de 2/1 de PP e folhas secas, que apresentaram maiores teores de parafinas e olefinas, tal como o produto coletado na pirólise de PP.
- A presença de compostos diferentes dos encontrados no produto coletado de PP e no bio-óleo de FS a 450 °C, juntamente com o fato da inexistência de proporcionalidade entre as porcentagens de área das classes químicas nos produtos coletados das misturas, leva à conclusão que ocorrem reações entre os produtos de conversão térmica do polímero com alguns dos produtos de despolimerização da biomassa.
- O catalisador SO_4/SnO_2 empregado na pirólise catalítica dos polímeros apresentou baixa eficiência no craqueamento dos vapores da decomposição, pois os rendimentos em produto coletado, resíduo e gás foram próximos aos da pirólise sem catalisador. Além disso, os produtos coletados produzidos a partir do uso desse catalisador, apresentaram elevados teores de naftenos, olefinas e compostos oxigenados, tais como os produtos coletados produzidos na pirólise térmica.
- A combinação de microporos cristalinos de tamanho apropriado e a elevada acidez da zeólita H-ZSM-5, tornou-a ideal para a produção de moléculas monoaromáticas, tais como tolueno e xileno. Na presença de biomassa, os

aromáticos monocíclicos reagiram com compostos oxigenados levando à produção de naftalenos e outros compostos aromáticos policíclicos.

- O uso da zeólita, principalmente nas proporções de 2/1 e 1/1 de mistura por catalisador, melhorou a qualidade dos produtos coletados, já que permitiu a formação de uma estreita distribuição de produtos, diminuindo a fração de parafinas e elevando o teor de aromáticos. Esse catalisador ainda promoveu uma eficiente remoção de oxigênio, na forma de óxidos gasosos (elevando o rendimento em gás), e principalmente de H₂O, aumentando o teor de água nos produtos coletados.
- Os melhores resultados foram encontrados nos produtos coletados obtidos a partir da pirólise catalítica de polímeros em H-ZSM-5. Esses produtos apresentaram mais de 60 % da área total dos compostos identificados na faixa de C₅ a C₁₀. Além disso, a maioria dos compostos aromáticos era composta por monocíclicos, como tolueno e xilenos, que podem ser aplicados na fabricação de vários produtos.
- Por fim, foi identificada nos produtos coletados produzidos pela pirólise catalítica em H-ZSM-5, a presença de aromáticos policíclicos, tais como naftalenos e seus derivados. A presença de tais compostos impossibilita a utilização desses produtos como combustíveis, devido à emissão de poluentes gasosos. Além disso, apresentam alta toxicidade em baixas concentrações e um potencial carcinogênico.

5.1. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Aplicando o sistema operacional utilizado nesse trabalho, sugere-se:

- Realizar a degradação térmica e catalítica de uma mistura contendo diferentes plásticos e biomassas, a fim de se alcançar uma reprodução mais fiel do resíduo sólido urbano;
- Avaliar o efeito de desativação do catalisador a partir da realimentação de polímero ou mistura de polímero com biomassa na unidade de pirólise e da

análise dos rendimentos e da distribuição de compostos nos produtos ao fim de cada corrida;

- Testar outros catalisadores ácidos na pirólise de misturas de polímeros com biomassa, a fim de evitar as reações de desidratação, obtendo-se assim produtos com menor teor de água;
- Realização de um estudo de viabilidade econômica, para melhor avaliar a potencialidade do processo de pirólise térmica e catalítica de polímeros pós-consumo para reciclagem química em grande escala.
- Variar a pressão, de modo a avaliar a influência sobre a distribuição dos compostos obtidos na pirólise térmica e catalítica tanto dos polímeros sozinhos quanto das misturas dos polímeros com biomassa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABC DO POLÍMERO, *Polímeros – Definição*, 2010. Disponível em: <https://abcdopolimero.wordpress.com/2010/03/27/polimeros-definicao/>. Acesso em: 17/04/2015.
- ABOULKAS, A., MAKAYSSI, T., BILALI, L., HARFI, K. E., NADIFIYINE, M. e BENCHANAA, M., “Co-pyrolysis of oil shale and plastics: Influence of pyrolysis parameters on the product yields”, *Fuel Processing Technology*, v. 96, pp. 209 – 213, 2012.
- ACHILIAS, D. S., KANELLOPOULOU, I., MEGALOKONOMOS, P., ANTONAKOU, E. e LAPPAS, A. A., “Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 292, pp. 923 – 934, 2007a.
- ACHILIAS, D. S., ROUPAKIAS, C., MEGALOKONOMOS, P., LAPPAS, A. A. e ANTONAKOU, E. V., “Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, pp. 536 – 542, 2007b.
- AGUADO, J. e SERRANO, D. P., “Feedstock recycling of plastic wastes”, 1a. s.l.: *Royal Society of Chemistry*, 1999, pp. 206. ISBN-13: 978-0854045310.
- Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), *Caracterização da Cadeia Petroquímica e da Transformação de Plásticos*, 2009. Disponível em: <http://www.abdi.com.br/Estudo/Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20da%20Cadeia%20Petroqu%C3%ADmica%20e%20de%20Transforma%C3%A7%C3%A3o%20de%20PI%C3%A1sticos.pdf>. Acesso em: 25/04/2015.
- AHMAD, E., CHADAR, S., TOMAR, S. S. e AKRAM, M. K., “Catalytic Degradation of Waste Plastic into Fuel Oil”, *International Journal of Petroleum Science and Technology*, v. 3, n. 1, pp. 25 – 34, 2009.
- AKCELRUD, L., *Fundamentos da ciência dos polímeros*, Editora Manole, 1ª edição, Barueri – SP, 2007.

- AKPANUDOH, N. S., GOBIN, K. e MANOS, G., “Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 235, pp. 67 – 73, 2005.
- AL-SALEM, S. M., LETTIERI, P. e BAEYENS, J., “Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW): A Review”, *Waste Management*, v. 29, pp. 2625 – 2643, 2009.
- AL-SALEM, S. M., LETTIERI, P. e 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, pp. 103 – 129, 2010.
- ANAND, A., DIVYA, N. e KOTTI, P., “An updated review of Terminalia catappa”, *Pharmacognosy Reviews*, v. 9, pp. 93, 2015.
- ARTUNDUAGA, S. R. G., *Los aditivos en los materiales plásticos*, 2002. Disponível em: http://biblioteca.sena.edu.co/exlibris/aleph/u21_1/alephe/www_f_spa/icon/45896/Informador65/htmls/aditivos.html. Acesso em: 22/12/2015.
- Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), *Perfil 2014*, 2015. Disponível em: http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf. Acesso em: 15/10/2015.
- Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil – 2014*, 2015. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>. Acesso em: 16/10/2015.
- ATTALLA, G. e BERTINOTTI, F., “Comparison between a linear and a branched low-density polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, pp. 3503 – 3511, 1983.
- AWARA, F. e PAVEL, D., “Review: Recycling of PET”, *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 1453 – 1477, 2005.

- BELIN, T. e EPRON, F., “Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review”, *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp. 105 – 118.
- BHASKAR, T., NEGORO, R., MUTO, A. e SAKATA, Y., “Prevention of chlorinated hydrocarbons formation during pyrolysis of PVC or PVDC mixed plastics”, *Green Chem.*, v. 8, pp. 697 – 700, 2006.
- BIAN, R., ZHANG, A., LI, L., PAN, G., ZHENG, J., ZHANG, X., ZHENG, J., JOSEPH, S. e CHANG, A., “Effect of Municipal Biowaste Biochar on Greenhouse Gas Emissions and Metal Bioaccumulation in a Slightly Acidic Clay Rice Paddy”, *BioResources*, v. 9, pp. 685 – 703, 2014.
- BOCKHORN, H., HORNING, A., HORNING, U. e SCHAWALLER, D., “Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 48, pp. 93 – 109, 1999.
- BOVEY, F. A. e MIRAU, P. A., *NMR of Polymers*, San Diego, Academic Press, 1996.
- BRANDOLINI, A. J. e HILLS, D. D., *NMR spectra of Polymers and Polymer Additives*, New York, Marcel Dekker Inc., 2000. ISBN: 0-8247-8970-9.
- BRASKEM e PLANETA SUSTENTÁVEL, *O Plástico no Planeta: o uso consciente torna o mundo mais sustentável*. Disponível em: https://www.braskem.com.br/download/Principal/21103?file=Cartilha_Braskem.pdf. Acesso em: 20/12/2015.
- BREBU, M., UCAR, S., VASILE, C. e YANIK, J., “Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers”, *Fuel*, pp. 1911 – 1918, 2010.
- British Plastics Federation (BPF), *Plastics Additives*. Disponível em: <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/additives/Default.aspx>. Acesso em: 22/12/2015.
- BRUM, S. S., *Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil, 2007.
- BUEKENS, A. G., *Introduction to Feedstock Recycling of Plastics*, 2006. [book auth.]
SCHEIRS, J. and KAMINSKY, W., *Introduction to Feedstock Recycling of*

Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, Wiley Series in Polymer Science Series Editor, 2006, pp. 792. ISBN: 0-470-02152-7.

BUEKENS, A. G. e HUANG, H., “Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 23, pp. 163 – 181, 1998.

CANEVAROLO, S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, 1ª edição, Editora ArtLiber, São Paulo, 2003. ISBN: 85-88098-19-9.

CARDONA, S. C. e CORMA, A., “Kinetic study of the catalytic cracking of polypropylene in a semibatch stirred reactor”, *Catalysis Today*, v. 75, pp. 239 – 246, 2002.

CEAMANOS, J., MASTRAL, J. F., MILLERA, A. e ALDEA, M. E., “Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 65, pp. 93 – 110, 2002.

CHENG, C.-H., LEHMANN, J., THIES, J. E., BURTON, S. D. e ENGELHARD, M. H., “Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes”, *Organic Geochemistry*, v. 37, pp. 1477 – 1488, 2006.

CHEN, J.-C. e HUANG, J.-S., “Theoretical and experimental study on the emission characteristics of waste plastics incineration by modified O₂/RFG combustion technology”, *Fuel*, v. 86, pp. 2824 – 2832, 2007.

CHEN, P.-S., LI, J.-H., LIU, T.-Y. e LIN, T.-C., “Folk medicine *Terminalia catappa* and its major tannin component, punicalagin, are effective against bleomycin-induced genotoxicity in Chinese hamster ovary cells”, *Cancer Letters*, v. 152, pp. 115 – 122, 2000.

CHRISTOPHER, L. P., YAO, B. e JI, Y., “Lignin biodegradation with laccase-mediator systems”, *Frontiers in Energy Research*, v. 2, pp. 1 – 13, 2014.

CICLOSOFT, *Radiografando a Coleta Seletiva*, 2014. Disponível em: <http://cempre.org.br/ciclosoft/id/2>. Acesso em: 06/01/2016.

- CILIZ, N. K., EKINCI, E. e SNAPE, C. E., “Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene”, *Waste Management*, v. 24, pp. 173 – 181, 2004.
- ÇIT, İ., SINAĞ, A., YUMAK, T., UÇAR, S., MISIRLIOĞLU, Z. e CANEL, M., “Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET”, *Polym. Bull.*, v. 64, pp. 817 – 834, 2010.
- Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE), *Plásticos*, 2015. Disponível em: <http://cempre.org.br/artigopublicacao/fichatecnica/id/4/plasticos>. Acesso em: 17/10/2015.
- CONESA, J. A., FONT, R., MARCILLA, A. e GARCIA, A. N., “Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor”, *Energy an Fuels*, v. 8, pp. 1238 – 1246, 1994.
- COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., MARIA, L. C. S., “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, pp. 1 – 13, 2003.
- DAS, O., SARMAH, A. K. e BHATTACHARYYA, D., “Structure-mechanics property relationship of waste derived biochars”, *Science of Total Environment*, v. 538, pp. 611 – 620, 2015.
- DAY, M., COONEY, J. D. e MACKINNON, M., “Degradation of contaminated plastics: a kinetic study”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 48, pp. 341 – 349, 1995.
- DEANIN, R. D., “Additives in Plastics”, *Environmental Health Perspectives*, v. 11, pp. 35 – 39, 1975.
- DEMIRAL, I. e SENSÖZ, S., “Fixed-bed pyrolysis of hazelnut (*Corylus Avellana* L.) bagasse: Influence of pyrolysis parameters on product yields”, *Energy Source, Part A*, v. 28, pp. 1149 – 1158, 2006.
- DEMIRBAS, A., “Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 72, pp. 97 – 102, 2004.

- DHABHAI, R., CHAURASIA, S. P. e DALAI, A. K., “Effect of Pretreatment Conditions on Structural Characteristics of Wheat Straw”, *Chem. Eng. Comm.*, v. 200, pp. 1251 – 1259, 2013.
- DONG, C-Q., YANG, Y-P., JIN, B. e HORIO, M., “The pyrolysis of sawdust and polyethylene in TG and U-shape tube reactor”, *Waste Management*, v. 27, pp. 1557 – 1561, 2007.
- DONG, C-Q., ZHANG, Z-F., LU, Q. e YANG, Y-P., “Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood”, *Energy Conversion and Management*, v. 57, pp. 49 – 59, 2012.
- DORADO, C., MULLEN, C. A. e BOATENG, A. A., “Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics via isotopic labeling”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 162, pp. 338 – 345, 2015.
- EBEWELE, R. O., *Polymer science and technology*, University of Benin, Department of Chemical Engineering, Benin City, Nigeria, CRC Press LLC, 1996.
- EYLEY, S. e THIELEMANS, W., “Surface modification of cellulose nanocrystals”, *Nanoscale*, v. 6, pp. 7764 – 7779, 2014.
- FAN, Y. M., XU, L. Z., GAO, J., WANG, Y., TANG, X. H., ZHAO, X. N. e ZHANG, Z. X., “Phytochemical and anti-inflammatory studies on *Terminalia catappa*”, *Fisioterapia*, v. 75, pp. 253 – 260, 2004.
- FEI, P., FEI, B., YU, Y., XIONG, H. e TAN, J., “Thermal Properties and Crystallization Behavior of Bamboo Fiber/High-Density Polyethylene Composites: Nano-TiO₂ Effects”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, 2014.
- FÉRES, M. R. H., *Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados*, Tese de D.Sc., Universidad de Alicante, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Alicante, Espanha, 2007.

- FERNANDES, D. R., ROCHA, A. S., MAI, E. F., MOTA, C. J. A. e da SILVA, V. T., “Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 425 – 426, pp. 199 – 204, 2012.
- FERRARA, F., ORSINI, A., PLAISANT, A. e PETTINAU, A., “Pyrolysis of coal, biomass and their blends: Performance assessment by thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology*, v. 171, pp. 433 – 441, 2014.
- FONSECA, F. M. C., *Avaliação do efeito da incorporação de nanocomponente inorgânico pró-oxidante no processamento, propriedades e comportamento frente ao envelhecimento acelerado de blendas de polipropileno e poli(β -hidroxibutirato)*, Tese de D.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte, MG, 2010.
- FRANCHETTI, S. M. M. e MARCONATO, J. C., “A importância das propriedades físicas dos polímeros na reciclagem”, *Química Nova na Escola*, n. 18, pp. 42 – 45, 2003.
- GARCÍA, R. A., SERRANO, D. P. e OTERO, D., “Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, pp. 379 – 386, 2005.
- GARFORTH, A., FIDDY, S., LIN, Y.-H., GHANBARI-SIAKHALI, A., SHARRATT, P. N. e DWYER, J., “Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis”, *Thermochimica Acta*, v. 294, pp. 65 – 69, 1997.
- GOODSHIP, V., “Plastic recycling”, *Science Progress*, v. 90, pp. 245 – 268, 2007.
- GRAUSE, G., MATSUMOTO, S., KAMEDA, T. e YOSHIOKA, T., “Pyrolysis of Mixed Plastics um a Fluidized Bed of Hard Burnt Lime”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, pp. 5459 – 5466, 2011.
- GUEDES, C. L. B., ADÃO, D. C., QUESSADA, T. P., BORSATO, D., GALÃO, O. F., MAURO, E. D., PÉREZ, J. M. M. e ROCHA, J. D., “Avaliação de

- biocombustível derivado do bo-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina”, *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 4, pp. 781 – 786, 2010.
- HAYASHI, J., NAKAHARA, T., KUSAKABE, K. e MOROOKA, S., “Pyrolysis of polypropylene in the presence of oxygen”, *Fuel Processing Technology*, v. 55, pp. 265 – 275, 1998.
- HELLEUR, R., POPOVIC, N., IKURA, M., STANCIULESCU, M. e LIU, D., “Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58, pp. 813 – 824, 2001.
- HERNÁNDEZ, M. del R., GARCÍA, A. N. e MARCILLA, A., “Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 73, pp. 314 – 322, 2005.
- HERNÁNDEZ, M. del R., GÓMEZ, A., GARCÍA, A. N., AGULLÓ, J. e MARCILLA, A., “Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5”, *Applied Catalysis A: General*, v. 317, pp. 183 – 194, 2007.
- HMC POLYMERS, *PP Properties*. Disponível em: <http://www.hmcpolymers.com/pp-properties>. Acesso em: 22/12/2015.
- HWANG, E.-Y., CHOI, J.-K., KIM, D.-H., PARK, D.-W. e WOO, H.-C., “Catalytic degradation of polypropylene I. Screening of catalysts”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 15, pp. 434 – 438, 1998.
- IBÁÑEZ, M., ARTETXE, M., LOPEZ, G., ELORDI, G., BILBAO, J., OLAZAR, M. e CASTAÑO, P., “Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis–cracking of HDPE”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 148 – 149, pp. 436 – 445, 2014.
- IHA, O. K., ALVES, F. C. S. C., SUAREZ, P. A. Z., SILVA, C. R. P., MENEGHETTI, M. R. e MENEGHETTI, S. M. P., “Potential applization of *Terminalia catappa* L. e *Carapa guianensis* oils for biofuel production: Physical-chemical properties

of neat vegetable oils, their methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons)”, *Industrial Crops and Products*, v. 52, pp. 95 – 98, 2014.

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), *Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos – Relatório de Pesquisa*, 2012. Disponível em: http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf. Acesso em: 17/10/2015.

ISHIHARA, Y., NANBU, H., SAIDO, K., IKEMURA, T. e TAKESUE, T., “Back biting reactions during the catalytic decomposition of polyethylene”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 64, pp. 3585 – 3592, 1991.

JAKAB, E., VÁRHEGYI, G. e FAIX, O., “Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 56, pp. 273 – 285, 2000.

JOO, E., PARK, S. e LEE, M., “Pyrolysis reaction mechanism for industrial naphtha cracking furnaces”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, pp. 2409 – 2415, 2001.

KAHLOW, S., *Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos*, Dissertação de M.Sc., Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM, Curitiba, PR, 2007.

KAILAS, S. V., *Material Science*, India. Disponível em: http://nptel.ac.in/courses/Webcourse-contents/IISc-BANG/Material%20Science/pdf/Lecture_Notes/MLN_11.pdf. Acesso em: 18/04/15.

KANDOLA, B. K., HORROCKS, A. R., PRICE, D. e COLEMAN, G. V., “Flame-Retardant treatments of cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 36(4), pp. 721 – 794, 1996.

KELKAR, S., SAFFRON, C. M., ANDREASSI, K., LI, Z., MURKUTE, A., MILLER, D. J., PINNAVAIA, T. J. e KRIEGEL, R. M., “A survey of catalysts for

- aromatics from fast pyrolysis of biomass”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174 – 175, pp. 85 – 95, 2015.
- KENT, J. A., *Riegel’s Handbook of Industrial Chemistry*, Ninth Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- KHAN, A. A., KUMAR, V., SINGH, B. K. e SINGH, R., “Evaluation of wound healing property of *Terminalia catappa* on excision wound models in Wistar rats”, *Drug Research*, v. 64, pp. 225 – 228, 2014.
- KILIÇ, M., PÜTÜN, A. E., UZUN, B. B. e PÜTÜN, E., “Converting of oil shale and biomass into liquid hydrocarbons via pyrolysis”, *Energy Conversion and Management*, v. 78, pp. 461 – 467, 2014.
- KIM, J. W. e CHOI, H. S., “Surface crosslinking of high-density polyethylene beads in a modified plasma reactor”, *Journal Applied Polymer Science*, v. 83, pp. 2921 – 2929, 2002.
- KIM, S.-S. e KIM, S., “Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor”, *Chemical Engineering Journal*, v. 98, pp. 53 – 60, 2004.
- KIM, Y. S., JEONG, S. U., YOON, W. L., YOON, H. K. e KIM, S. H., “Tar-formation kinetics and adsorption characteristics of pyrolyzed waste lubricating oil”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, pp. 19 – 33, 2003.
- KIPPER, L. M., *Ações estratégicas sistêmicas para a rede sustentável de reciclagem de plásticos*, Tese de D.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), SC, 2005.
- KIRAN, N., EKINCI, E. e SNAPE, C. E., “Recycling of plastic wastes via pyrolysis”, *Resources, Conversation and Recycling*, v. 29, pp. 273 – 283, 2000.
- KO, T.-F., WENG, Y.-M. e CHIOU, R. Y.-Y., “Squalene Content and Antioxidant Activity of *Terminalia catappa* Leaves and Seeds”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, pp. 5343 – 5348, 2002.

- KREHULA, L. K., KATANČIĆ, Z., SIROČIĆ, A. P. e HRNJAK-MURGIĆ, Z., “Weathering of High-Density Polyethylene–Wood Plastic Composites”, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v. 34, pp. 39 – 54, 2014.
- LEE, K.-H., SHIN, D.-H. e SEO, Y.-H., “Liquid-phase Catalytic Degradation of Mixtures of Waste High-density Polyethylene and Polystyrene over Spent FCC Catalyst. Effect of Mixing Proportions of Reactants”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, pp. 123 – 127, 2004.
- LEE, K.-H., JEON, S.-G., KIM, K.-H., NOH, N.-S., SHIN, D.-H., PARK, J., SEO, Y., YEE, J.-J. e KIM, G.-T., “Thermal and catalytic degradation of waste high-density polyethylene (HDPE) using spent FCC catalyst”, *Korean J. Chem. Eng.*, v. 20, pp. 693 – 697, 2003.
- LEE, K.-H., NOH, N.-S., SHIN, D.-H. e SEO, Y., “Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, pp. 539 – 544, 2002.
- LI, J., *Spectroscopy of wood*, Chinese Science & Technology Press, China, 2003, pp. 110.
- LI, J., YU, Y., LI, X., WANG, W., YU, G., DENG, S., HUANG, J., WANG, B. e WANG, Y., “Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 172 – 173, pp. 154 – 164, 2015.
- LI, X., ZHANG, H., LI, J., SU, L., ZUO, J., KOMARNENI, S. e WANG, Y., “Improving the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene”, *Applied Catalysis A: General*, v. 455, pp. 114 – 121, 2013.
- LIMA, C., *Polímeros e Materiais Poliméricos*, Manual para o professor. Disponível em: <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>. Acesso em: 18/04/2015.

- LIN, C. C., HSU, Y. F. e LIN, T. C., “Antioxidant and free radical scavenging effects of the tannins of *Terminalia catappa* L.”, *Anticancer Research.*, v. 21, pp. 237 – 243, 2001.
- LIN, Y.-H., TSENG, C.-C., WEI, T.-T. e HSU, C.-T., “Recycling of dual hazardous wastes in a catalytic fluidizing process”, *Catalysis Today*, v. 174, pp. 37 – 45, 2011.
- LIU, K. e MEUZELAAR, H. L. C., “Catalytic reactions in waste plastics, HDPE and coal studied by high-pressure thermogravimetry with on-line GC/MS”, *Fuel. Proc. Tech.*, v. 49, pp. 1 – 15, 1996.
- LIU, W., HU, C., YANG, Y., TONG, D., LI, G. e ZHU, L., “Influence of ZSM-5 zeolite on the pyrolytic intermediates from the co-pyrolysis of pubescens and LDPE”, *Energy Conversion and Management*, v. 51, pp. 1025 – 1032, 2010.
- LÓPEZ, A., MARCO, I. de, CABALLERO, B. M., LARESGOITI, M. F. e ADRADOS, A., “Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition”, *Waste Management*, v. 30, pp. 620 – 627, 2010.
- MACHADO, M. A., *Produção e tratamento catalítico de bio-óleo produzido a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar*, Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.
- MARCILLA, A., BELTRAN, M. e CONESA, J. A., “Catalyst addition in polyethylene pyrolysis: Thermogravimetric study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58 – 59, pp. 117 – 126, 2001.
- MARIN, N., COLLURA, S., SHARYPOV, V. I., BEREGOVTSOVA, N. G., BARYSHNIKOV, S. V., KUTNETZOV, B. N., CEBOLLA, V. e WEBER, J. V., “Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: characterization of the liquid phases”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 65, pp. 41 – 55, 2002.
- MARTÍNEZ, M. T., BENITO, A. M. e CALLEJAS, M. A., “Thermal cracking of coal residues: Kinetics of asphaltene decomposition”, *Fuel*, v. 76, pp. 871 – 877, 1997.

- MASTRAL, J. F., BERRUECO, C., GEA, M. e CEAMANOS, J., “Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 3330 – 3338, 2006.
- MASTRAL, J. F., ESPERANZA, E., BERRUECO, C., JUSTE, M. e CEAMANOS, J., “Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air – nitrogen mixtures”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 70, pp. 1 – 17, 2003.
- MATTOS, N. C. M. e PERES, P. E. C., “Coletar e reconhecer o plástico: uma atitude em educação ambiental”, *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, REGET-CT/UFSM, v. 1, n. 1, pp. 1 – 12, 2010.
- MENGELOGLU, F e KABAKCI, A.,”Determination of Thermal Properties and Morphology of Eucalyptud Wood Residue Filled High Density Polyethylene Composites”, *International Journal of Molecular Sciences*, v. 9, pp. 107 – 119, 2008.
- MININEL, F. J., LEONARDO JR., C. S., ESPANHA, L. G., RESENDE, F. A., VARANDA, E. A., LEITE, C. Q. F., VILEGAS, W. e SANTOS, L. C. dos, “Characterization and Qualification of Compounds in the Hydroalcoholic Extract of the Leaves from *Terminalia catappa* Linn. (Combretaceae) and Their Mutagenic Activity”, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, Hindawi Publishing Corporation, p. 11, 2014.
- MOERS, E. M., VIEIRA, A. C., FERNANDES, D. M., SOUZA, S. N. M. e BARICATTI, R. A., “Caracterização da biomassa residual proveniente de resíduos agrícolas para geração de energia”, *I COLASSA – Congresso Latino Americano de Suinocultura e Sustentabilidade Ambiental*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2011.
- MOLDOVEANU, S. C., *Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers*, USA: Elsevier Science, 2005, p. 714. ISBN: 978-0-444-51292-5.
- MORALES, R., PULIDO, D., TICAS, S. e TRIGO, M., *The Brazilian Bioplastics Revolution*, Wharton School, University of Pennsylvania, 2009. Disponível em: <http://knowledge.wharton.upenn.edu/article/the-brazilian-bioplastics-revolution/>. Acesso em: 15/12/2015.

- MOREIRA, C., BASTOS, V. D., GOMES, G. L., COSTA, L. M., KUME, L., MAGALHÃES, B. A. e GLÓRIA, A. M. S., “O apoio do BNDES ao setor de transformados plásticos”, *BNDES setorial*, v. 31, pp. 99 – 146, 2010.
- MORENT, R., GEYTER, N. D., LEYS, C., GENGEMBRE, L. e PAYEN, E., “Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces”, *Surface and Interface Analysis*, v. 40, pp. 597 – 600, 2008.
- NAGAPPA, A. N., THAKURDESAI, P. A., RAO, N. V. e SINGH, J., “Antidiabetic activity of *Terminalia catappa* Linn fruits”, *Journal of Ethnopharmacology*, v. 88, pp. 45 – 50, 2003.
- NANOPLASTIC, *Sustentabilidade*. Disponível em: <http://www.nanoplastic.com.br/sustentabilidade.htm>. Acesso em: 26/12/2015.
- OBEID, F., ZEAITER, J., AL-MUHTASEB, A. H. e BOUHADIR, K., “Thermocatalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts”, *Energy Conversion and Management*, v. 85, pp. 1 – 6, 2014.
- OJHA, D. K. e VINU, R., “Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, pp. 349 – 359, 2015.
- OLIVEIRA, M. C. B. R. de, *Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil*, Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- OTZ, E. P., *Craqueamento térmico e catalítico de plásticos*, Dissertação de D.Sc., Curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia – IMA, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- ÖNAL, E., UZUN, B. B. e PÜTÜN, A. E., “An experimental study on bio-oil production from co-pyrolysis with potato skin and high-density polyethylene (HDPE)”, *Fuel Processing Technology*, v. 104, pp. 365 – 370, 2012.

- ÖNAL, E., UZUN, B. B. e PÜTÜN, A. E., “Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene”, *Energy Conversion and Management*, v. 78, pp. 704 – 710, 2014.
- OPLASTICO, *Reciclagem*. Disponível em: <https://oplastico.wordpress.com/reciclagem>. Acesso em 07/01/2016.
- PANDA, A. K., SINGH, R. K. e 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, pp. 233 – 248, 2010.
- PANDA, A. K. e SINGH, R. K., “Experimental Optimization of Process for the Thermo-catalytic Degradation of Waste Polypropylene to Liquid Fuel”, *Advances in Energy Engineering(AEE)*, v. 1, pp. 74 – 84, 2013.
- PARK, D. W., HWANG, E. Y., KIM, J. R., CHOI, J. K., KIM, Y. A. ou WOO, H. C., “Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 65, pp. 193 – 198, 1999.
- PĂRPĂRIȚĂ, E., BREBU, M., UDDIN, Md. A., YANIK, J. e VASILE, C., “Pyrolysis behaviors of various biomasses”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 100, pp. 1 – 9, 2014a.
- PĂRPĂRIȚĂ, E., NISTOR, M. T., POPESCU, M.-C. e VASILE, C., “TG/FT – IR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 109, pp. 13 – 20, 2014b.
- PATTIYA, A., SUKKASI, S., GOODWIN, V., “Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor”, *Energy*, v. 44, pp. 1067 – 1077, 2012.
- PAULA, M. M. da S., RODRIGUES, F. B. B., BERNARDIN, A. M., FIORI, M. A. e ANGIOLETTO, “Characterization of aluminized polyethylene blends via mechanical recycling”, *Materials science & engineering: A, Structural materials: properties, microstructure and processing*, v. 403, pp. 37 – 41, 2005.

- PAWAR, S. P. e PAL, S. C., “Antimicrobial activity of extracts of *Terminalia catappa* root”, *Indian Journal of Medical Sciences*, v. 56, pp. 276 – 278, 2002.
- PIATTI, T. M. e RODRIGUES, R. A. F., *Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais*, Editora da Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2005.
- PIRELLA, L. B., RENZINI, S. e ANUNZIATA, O. A., “Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials”, *Microp. And Macrop. Mat.*, v. 81, pp. 155 – 159, 2005.
- PINTO, F., COSTA, P., GULYURTLU, I. e CABRITA, I., “Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 51, pp. 57 – 71, 1999.
- PINTO, J. C., MAGRINI, A., MELO, C. K., CASTOR JR., C. A., GAIOTO, C. C., SANTOS, D. P. dos, BORGES, G., ROSA, I. da S., DELGADO, J. J. S., SOUZA, M. N. de, OLIVEIRA, M. C. B. R., SOUZA, P. N., MELO JR., P. A., ADERNE, R. e VASCONCELOS, *Impactos Ambientais causados pelos Plásticos: Uma discussão abrangente sobre os mitos e os danos científicos*, 2ª edição, Rio de Janeiro, E-Papers, 2012.
- PLASTICSEUROPE, *Plastics – the Facts 2013, An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*, 2013. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org>. Acesso em: 17/04/2015.
- PLASTICSEUROPE, *Plastics – the Facts 2015, An analysis of European plastics production, demand and waste data*, 2015. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org>. Acesso em: 15/10/2015.
- PLASTIVIDA, *Os plásticos*. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/index.php/pt/conhecimento/35-os-plasticos>. Acesso em: 20/04/2015.
- PLASTIVIDA, *Reciclagem Energética*. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/index.php/pt/posicionamento/11-reciclagem-energetica>. Acesso em: 07/01/2016.

- POPESCU, C.-M., MANOLIU, A., LISA, G., GRADINARIU, P. e CORNELIA, V., “Thermal behavior of bidegraded lime wood”, *Carbohydrate Research*, v. 345, pp. 1149 – 1155, 2010.
- POPESCU, C.-M., SPIRIDON, I., TIBIRNA, C. M. e VASILE, C., “A thermogravimetric study of structural changes of lime wood (*Tilia cordata* Mill.) induced by exposure to simulated accelerated UV/Vis-light”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 217, pp. 207 – 212, 2011.
- RATNASOORIYA, W. D., DHARMASIRI, M. G., RAJAPAKSE, R. A., SILVA, M. S. de, JAYAWARDENA, S. P. e FERNANDO, P. U., “Tender Leaf Extract of *Terminalia catappa* antinociceptive activity in rats”, *Pharmaceutical Biology*, v. 40, pp. 60 – 66, 2002.
- RATZLAFF, J. D., *Polyethylene: Process sensitivity in rotational molding*, Chevron Phillips Chemical Company LP, 2004. Disponível em: http://www.plasticmoulding.ca/downloads/2004_rotational_molding_paper.pdf. Acesso em: 20/12/2015.
- RODA, D. T., *Polietileno (PE)*, 2010. Disponível em: <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp>. Acesso em: 21/12/2015.
- ROTLIWALA, Y. C. e PARIKH, P. A., “Thermal degradation of rice-bran with high density polyethylene: A kinetic study”, *Korean J. Chem. Eng.*, v. 28, pp. 788 – 792, 2011.
- SADIGHZADEH, A., ASIABI, A., RAMAZANI, A., GHORANNEVISS, M. e ELAHI, A. S., “Characterization of Gamma Irradiated Low and High Density Polyethylene Using the FTIR and DSC Technique”, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, v. 25, pp. 1448 – 1455, 2015.
- SAEIDIAN, H., MOGHADDAM, F. M., POURJAVADI, A., BARZEGAR, S., SOLEYMAN, R. e SOHRABI, A., “Superabsorbent polymer as nanoreactors for preparation of hematite nanoparticles and application of the prepared nanocatalyst for the Friedel-Crafts acylation”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 3, pp. 466 – 471, São Paulo, 2009.

- SAKATA, Y., UDDIN, M. A. e MUTO, A., “Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 51, pp. 135 – 155, 1999.
- SAKATA, Y., UDDIN, M. A., KOIZUMI, K. e MURATA, K., “Catalytic degradation of polypropylene into liquid hydrocarbons using silica-alumina catalyst”, *Chemistry Letters*, v. 25, n. 3, pp. 245 – 246, 1996.
- SANTOLERI, J. J., *Pollution Issues, Incineration*, Disponível em: <http://www.pollutionissues.com/Ho-Li/Incineration.html>. Acesso em: 07/01/2016.
- SANTOS, I. C. F., CARVALHO, S. H. V., SOLLETI, J. I., LA SALLES, W. F., LA SALLES, K. T. S. e MENEGHETTI, S. M. P., “Studies of *Terminalia catappa* L. oil: Characterization and biodiesel production”, *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 6545 – 6549, 2008.
- SANTOS, R. e MARTINS, J. G., *Plásticos: Materiais de construção*, Série Materiais, Primeira edição, 2004.
- SCHEIRS, J., *Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics*, 2006. [book auth.]. SCHEIRS, J. e KAMISKY, W., *Introduction to Feedstock Recycling of Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, Wiley Series in Polymer Science Series Editor, 2006, pp. 792. ISBN: 0-470-02152-7.
- SEO, Y. H., LEE, K. H. e SHIN, D. H., “Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, pp. 383 – 398, 2003.
- SHARRATT, P. N., LIN, Y.-H., GARFORTH, A. A. e DWYER, J., “Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-Density Polyethylene over a HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, pp. 5118 – 5124, 1997.
- SHARYPOV, V. I., KUZNETSOV, B. N., GOLOVIN, A. V., SIDEL’NICOV, V. N., DOROGINSKAYA, A. N., BEREGOVTSOVA, N. G. e BARYSHNIKOV, S.

- V., “Liquid products from co-conversion of brown coal and polyethylene”, *Chem. Sustain. Develop.*, v. 5, pp. 201 – 207, 1996.
- SHARYPOV, V. I., MARIN, N., BEREGOVTSOVA, N. G., BARYSHNIKOV, S. V., KUZNETSOV, B. N., CEBOLLA, V. L. e WEBER, J. V., “Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: Influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 64, pp. 15 – 28, 2002.
- SHEN, D. K. e GU, S., “The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products”, *Bioresource Technology*, v. 100, pp. 6496 – 6504, 2009.
- SHIMADZU, *Deterioration of UV-Irradiation Resin by FTIR and DUH-211S Dynamic Ultra Micro Hardness Tester by Shimadzu*, 2012. Disponível em: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=7676>. Acesso em: 10/03/2016.
- SIENGCHUM, T., ISENBERG, M. e CHUANG, S. S. C., “Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study”, *Fuel*, v. 105, pp. 559 – 565, 2013.
- SILVA, J. C., OLIVEIRA, M. A. de, PIRES, P. H., SILVA, T. P. e RODRIGUES, M., “Reciclagem energética: Uma solução inovadora para o plástico não reciclável”, *E-xacta*, Belo Horizonte, v. 4, n. 2 – Edição Especial Interdisciplinaridade, pp. 87 – 96, Editora UniBH, 2011.
- SILVA, A. S., *Catalisadores à base de estanha sulfatada para tratamento dos vapores de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar*, Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- SILVA, M. F. O., COSTA, L. M., PEREIRA, F. S. e COSTA, M. A., “A indústria de transformação de plásticos e seu desempenho recente”, *BNDES setorial*, v. 38, pp. 131 – 172, 2014.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. e KIEMLE, D. J., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 6ª ed., LTC, New York, USA, 2006.
- Sindicato de Indústria de Material Plástico do Estado de São Paulo (SINDIPLAST), *Guia Ambiental da Indústria de Transformação e Reciclagem de Materiais*

Plásticos, 2011. Disponível em: http://file.sindioplast.org.br/download/guia_ambiental_inter_net.pdf. Acesso em: 26/12/2015.

SINGH, P., SAENGERLAUB, S., WANI, A. A. e LANGOWSKI, H.-C., “Role of plastics additives for food packaging”, *Pigment & Resin Technology*, v. 41, n. 6, pp. 368 – 379, 2012.

SOCRATES, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts*, Third edition, John Wiley & Sons: West Sussex, 2001.

SONG, G.-J., SEO, Y.-C., PUDASAINEE, D. e KIM, I.-T., “Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil”, *Waste Management*, v. 30, pp. 1230 – 1237, 2010.

SPERLING, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth edition, 2006.

STEFANIDIS, S. D., KALOGIANNIS, K. G., ILIOPOULOU, E. F., LAPPAS, A. A. e PILAVACHI, P. A., “In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor”, *Bioresource Technology*, v. 102, pp. 8261 – 8267, 2011.

STÖCKER, M., “Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47, pp. 9200 – 9211, 2008.

STONE, D. A., *Development of phosohazene-based materials for advanced applications*, Tese de D.Sc., The Pennsylvania State University, The Graduate School, Department of Chemistry, Pennsylvania State, USA, 2006.

SUMMERS, J. e ZAIKOV, G. E., *Basic Research in Polymer and Monomer Chemistry*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2006, pp. 237. ISBN: 1-59454-909-5.

SUN, L., WAN, S. e LUO, W., “Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies”, *Bioresour. Technol.*, v. 140, pp. 406 – 413, 2013.

- TAGANNA, J. C., QUANICO, J. P., PERONO, R. M. G., AMOR, E. C. e RIVERA, W. L., “Tannin-rich fraction from *Terminalia catappa* inhibits quorum sensing (QS) in *Chromobacterium violaceum* and the QS-controlled biofilm maturation and LasA staphylolytic activity in *Pseudomonas aeruginosa*”, *Journal of Ethnopharmacology*, v. 134, pp. 865 – 871, 2011.
- TANG, L. e HUANG, H., “Thermal plasma pyrolysis of used tires for carbon black recovery”, *Journal of Materials Science*, v. 40, pp. 3817 – 3819, 2005.
- TEIXEIRA, E. M., BONDANCIA, T. J., TEODORO, K. B. R., CORRÊA, A. C., MARCONCINI, J. M. e MATTOSO, L. H. C., “Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations”, *Industrial Crops and Products*, v. 33, pp. 63 – 66, 2011.
- TEKIN, K., AKALIN, M. K., KADI, Ç. e KARAGÖZ, S., “Catalytic degradation of waste polypropylene by pyrolysis”, *Journal of the Energy Institute*, v. 85, n. 3, pp. 150 – 155, 2012.
- TORRES, A. A. U., D’ALMEIDA, J. R. M. e HABAS, J.-P., “Avaliação do Efeito de um Óleo Parafínico sobre o Comportamento Físico-Químico de Tubulações de Polietileno de Alta Densidade”, *Polímeros*, v. 20, pp. 331 – 338, 2010.
- TROMBETTA, E., FLORES-SAHAGUN, T. e SATYANARAYANA, K. G., “Evaluation of polypropylene/saw dust composites prepared with maleated polypropylene (mapp) produced by reactive extrusion”, *Revista Matéria*, v. 15, n. 2, pp. 309 – 318, 2010.
- UEMICHI, Y., KASHIWAYA, Y., TSUKIDATE, M., AYAME, A. e KANO, H., “Product distribution in degradation of polypropylene over silica-alumina and CaX zeolite catalysts”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 56, pp. 2768 – 2773, 1983.
- UGBOLUE, S. C. O., *Polyolefin fibres: Industrial and medical applications*, Woodhead Publishing in Textiles, The Textile Institute, CRC, 2009.
- United States Environmental Protection Agency (EPA), *Recycling Basics*. Disponível em: <http://www.epa.gov/recycle/recycling-basics>. Acesso em: 26/12/2015.

- VALLE, M. L. M., GUIMARÃES, M. J. O. C. e SAMPAIO, C. M. S., “Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, pp. 17 – 21, 2004.
- VASILE, C., ONU, P., BARBOIU, V., SABLIOVSCHI, M. e MOROI, G., “Catalytic decomposition of polyolefins. II. Considerations about the composition and structure of reaction products and the reaction mechanism on silica-alumina cracking catalyst”, *Acta Polym.*, v. 36, pp. 543 – 550, 1985.
- VASILE, C., BREBU, M., DARIE, H. e CAZACU, G., “Effect of some environmentally degradable materials on the pyrolysis of plastics II: influence of cellulose and lignin on the pyrolysis of complex mixtures”, *J Mater Cycles Waste Manag*, v. 12, pp. 147 – 153, 2010.
- VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G., MORGAN, T.J., “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass”, *Fuel*, v. 94, pp. 1 – 33, 2012.
- VICK, *Polipropileno – PP: Datasheet*, 2015. Disponível em: <http://www.vick.com.br/vick/novo/datasheets/datasheet-polipropileno-pp-nit.pdf>. Acesso em: 22/12/2015.
- VIERA, G. E. G., NUNES, A. P., TEIXEIRA, L. F. e COLEN, A. G. N., “Biomassa: uma visão dos processos de pirólise”, *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, pp. 105 – 212, 2014.
- WALENDZIEWSKI, J., *Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins*, 2006. [book auth.]. SCHEIRS, J. e KAMISKY, W., *Introduction to Feedstock Recycling of Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, Wiley Series in Polymer Science Series Editor, 2006, pp. 792. ISBN: 0-470-02152-7.
- WEN, K. C., SHIH, I. C., HU, J. C., LIAO, S. T., SU, T. W. e CHIANG, H. M., “Inhibitory effects of *Terminalia catappa* on UVB-induced photodamage in fibroblast cell line”, *Evidence-Based Complementary Alternative Medicine*, 2011.
- WESTERHOUT, R. W. J., KUIPERS, J. A. M. e van SWAAIJ, P. M., “Experimental Determination of the Yield of Pyrolysis Products of Polyethylene and

- Polypropene. Influence of Reaction Conditions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, pp. 841 – 847, 1998.
- WILLIAMS, E. A. e WILLIAMS, P. T., “Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastics waste”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 40-41, pp. 347 – 363, 1997.
- WILLIAMS, P. T. e WILLIAMS, E. A., “Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis”, *Energy and Fuels*, v. 13, pp. 188 – 196, 1999a.
- WILLIAMS, P. T. e WILLIAMS, E. A., “Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 51, pp. 107 – 126, 1999b.
- YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D.H., ZHENG, C., “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, v. 86, pp. 1781 – 1788, 2007.
- YANG, M.-H. e LIN, Y.-H., “Catalytic conversion of Postconsumer PE/PP waste into hydrocarbons using the FCC process with an equilibrium FCC commercial catalyst”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 114, pp. 193 – 203, 2009.
- YANG, X., SUN, L., XIANG, J., HU, S. e SU, S., “Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review”, *Waste management*, v. 33, pp. 462 – 473, 2013.
- YLÄ-MELLA, J., *Recycling of Polymers*, Oulun University, Department of Process and Environmental Engineering, Finlândia, 2005.
- YU, Y., LI, X., SU, L., ZHANG, Y., WANG, Y., ZHANG, H., “The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolitecatalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 447-448, pp. 115 – 123, 2012.
- ZADGAONKAR, A., *Conversion of Waste Plastic into Liquid Hydrocarbons/ Energy – A major breakthrough in the arena of non-conventional sources of energy, Information Brochure and Technical Write-Up*. Disponível em: https://www.academia.edu/15412480/Conversion_of_Waste_Plastic_into_Liqui

d Hydrocarbons Energy A major breakthrough in the arena Of Non-conventional sources of energy Information Brochure And Technical Write-Up.
Acesso em: 10/01/2016.

ZHANG, J., TOGLIANI, H., MOHAN, D., PITTMAN, C. U. e TOGLIANI, R. K., “Product Anaysis and Thermodynamic Simulations from the Pyrolysis of Several Biomass Feedstocks”, *Energy & Fuels*, v. 21, pp. 2373 – 2385, 2012.

ZHANG, H., NIE, J., XIAO, R., JIN, B., DONG, C. e XIAO, G., “Ctalytic Co-pyrolysis of Biomass and Different Plastics (Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene) To Improve Hydrocarbon Yield in a Fluidized-Bed Reactor”, *Energy Fuels*, v. 28, pp. 1940 – 1947, 2014.

ZHANG, X., LI, J., YANG, W. e BLASIAK, W., “Formation Mechanism of Levoglucosan and Formaldehyde during Cellulose Pyrolysis”, *Energy Fuels*, v. 25, pp. 3739 – 3746, 2011.

ZHOU, L., WANG, Y, HUANG, Q. e CAI, J., “Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis”, *Fuel Processing Technology*, v. 87, pp. 963 – 969, 2006.

APÊNDICE A

Modelo de cálculo dos rendimentos dos produtos em base seca

Demonstração do cálculo de rendimentos em base seca dos produtos obtidos a partir da pirólise de misturas de polímeros com folhas secas.

- Considerando as informações sobre as folhas secas de *Terminalia catappa*, determina-se a massa de folhas secas sem umidade e livre de cinzas nos experimentos de pirólise das misturas de polímeros com biomassa:

Informações sobre as folhas secas de *Terminalia catappa*

Características das folhas secas:

- Teor de umidade: 1,23 % m/m
- Teor de cinzas: 12,42 % m/m

Massa média inicial de mistura de PP/FS na proporção de 1/1 = 6,0043 g

Massa média inicial de folhas secas na mistura de PP/FS na proporção de 1/1 = 3,0012 g

Dessa forma,

Massa de umidade = 0,0369 g

Massa de cinzas = 0,3727 g

Massa de folhas secas de *Terminalia catappa* sem umidade e livre de cinzas = 5,5947 g

- Considerando as informações sobre os produtos obtidos na pirólise, pode-se calcular os rendimentos em base seca; ou seja, desconsiderando a umidade das folhas secas de *Terminalia catappa*:

Informações sobre os produtos

Massa média de produto coletado obtido = 3,595 g

Massa média de carvão obtido = 1,5096 g

$$R_{\text{Produto coletado}} = \frac{3,595 - 0,0369}{5,5947} \times 100 = 63,6 \% \text{ m/m}$$

$$R_{\text{Carvão}} = \frac{1,5096}{5,5947} \times 100 = 26,98 \% \text{ m/m}$$

$$R_{\text{Gás}} = 100 - R_{\text{Produto coletado}} - R_{\text{Carvão}} = 100 - 63,6 - 26,98 = 9,42 \% \text{ m/m}$$

APÊNDICE B

Pirólise catalítica das folhas secas de *Terminalia catappa* em H-ZSM-5

As reações de pirólise das folhas secas de *Terminalia catappa* na presença de H-ZSM-5 foram conduzidas em duas condições de operação diferentes: 450 °C e vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹ e 500 °C e vazão de N₂ de 80 mL min⁻¹. Foram utilizadas três proporções de folhas secas e catalisador: 3/1, 2/1 e 1/1 (em base mássica). Além disso, o catalisador foi posicionado em um leito catalítico. A Figura B.1 apresenta os rendimentos dos produtos de pirólise catalítica obtidos em base seca.

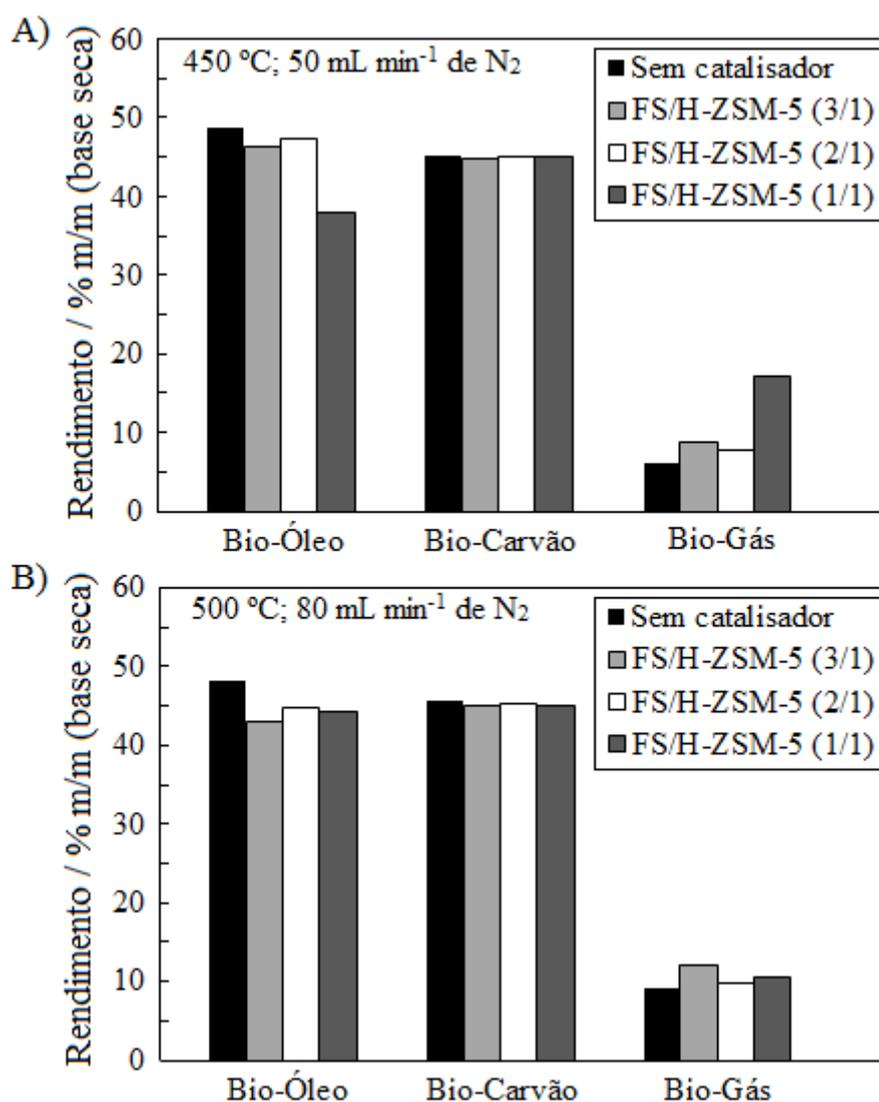


Figura B.1 – Rendimentos em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos nos ensaios de pirólise catalítica de folhas secas de *Terminalia catappa* em duas condições de operação diferentes: A) 450 °C e vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹; e B) 500 °C e 80 mL min⁻¹ de N₂.

Analisando a Figura B.1, percebe-se que, independentemente do uso da zeólita H-ZSM-5, os rendimentos em bio-carvão foram praticamente iguais. Machado (2013) também encontrou resultado similar nas pirólises térmica e catalítica do bagaço de cana de açúcar utilizando diferentes catalisadores. Segundo Stefanidis *et al.* (2011), uma vez que a biomassa e o leito do catalisador não estão em contato, a presença do material catalítico não deve afetar a decomposição da biomassa sólida alimentada. Portanto, o rendimento de carvão pode ser considerado constante para todas as experiências e igual ao rendimento de carvão das corridas não catalíticas.

Além disso, observa-se que os rendimentos em bio-óleo diminuíram na presença de catalisador, enquanto que os de bio-gás aumentaram. A diminuição do rendimento de líquido pelo emprego de catalisadores no beneficiamento dos vapores de pirólise foi também observado no trabalho de Stefanidis *et al.* (2011), que testaram diferentes catalisadores na pirólise de biomassa, resultando na diminuição do rendimento do bio-óleo em todos os casos. De acordo com Stefanidis *et al.* (2011), a zeólita H-ZSM-5 reduz as quantidades de compostos oxigenados por meio de reações de desoxigenação, em que, o oxigênio é removido dos vapores de pirólise na forma de CO₂, CO e H₂O. Dessa forma, a liberação desses compostos aumenta o rendimento total de gás. Stefanidis *et al.* (2011) observaram que o aumento do rendimento total de gás para os materiais ácidos (FCC, ZSM-5, alumina, sílica alumina) foi principalmente devido ao aumento na produção de CO (reações de descarbonilação), enquanto que o aumento da produção de CO₂ foi relativamente baixa.

Kelkar *et al.* (2015) realizaram uma avaliação comparativa de dez catalisadores para a pirólise rápida de biomassa utilizando choupo (*Populus x euramericana*) como matéria-prima lignocelulósica. A relação de 5:1 em peso de catalisador por biomassa foi empregada nesse estudo, bem como temperaturas de pirólise na faixa de 500 – 550 °C. Os rendimentos em condensáveis, carvão mais coque e gás obtidos utilizando a zeólita H-ZSM-5 foram de 42, 36 e 22 % respectivamente. Comparando tais resultados com a pirólise da biomassa, o rendimento de gás cresceu empregando uma maior quantidade de catalisador que biomassa, enquanto que o rendimento em líquido diminuiu bastante.