

VITOR PETRUCCI SANTOS

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE GÁS DE SÍNTESE
NO PROCESSO DE COMBUSTÃO EM CICLO OTTO**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

2018

VITOR PETRUCCI SANTOS

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE GÁS DE SÍNTESE NO PROCESSO
DE COMBUSTÃO EM CICLO OTTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **BACHAREL EM ENGENHARIA MECÂNICA.**

Área de Concentração: Máquinas Térmicas e Transferência de Calor e Massa.

Orientador: Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho.

UBERLÂNDIA - MG

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e toda minha família, por dar todo o apoio e condições necessárias para promover a graduação, em especial aos meus pais, Edésio e Claudia, por estarem sempre confortando nos momentos difíceis e servindo de inspiração para a continuação do curso. Aos meus irmãos por proporcionar momentos de descontração e apoio durante a graduação.

Agradeço ao professor orientador Solidônio pela orientação, conselhos, paciência, dedicação e por proporcionar uma busca maior pelo conhecimento, ampliando a minha forma de pensar.

Meu agradecimento ao professor Álisson Rocha Machado e ao professor José Carlos Nunes Barreto pela primeira oportunidade de contato com a pesquisa e por compartilhar seus conhecimentos.

Aos meus amigos Bruno José, Bruno Miranda, Thiago Borges, Felipe dos Anjos, Francisco, Guilherme Galvão, Filipe Borges, Lauro, Victor Hugo, Henrique Martins, João Paulo, Stheffn, Marcelo, Kaissar, Raphael, que deram apoio e força para continuar a graduação.

Agradeço por fim a Universidade Federal de Uberlândia, a Faculdade de Engenharia Mecânica e ao corpo docente que o compõe por contribuir com a minha formação.

SANTOS, Vitor Petrucci. **Análise Termodinâmica de Gás de Síntese no Processo de Combustão em Ciclo Otto**. 2018. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

Resumo

Com a preocupação atual quanto ao descarte de resíduos plásticos e também quanto à necessidade de redução no consumo de gasolina em motores ciclo Otto, o estudo quanto ao aproveitamento de resíduos como combustível vem sendo muito discutido no mundo. O presente trabalho busca estudar a viabilidade de aplicação do gás de síntese proveniente de diferentes plásticos (PET, PP, PE, PS e PVC), em conjunto com a gasolina em um motor de veículo buscando uma economia de combustível e melhor aproveitamento destes resíduos. Os gases de síntese dos plásticos possuem alto poder calorífico e compõem uma mistura predominantemente de hidrocarbonetos. Em adição é abordado a construção de um reator para ser instalado no próprio veículo, aproveitando os gases de escape como fonte de energia para a realização da pirólise dos plásticos. Os resultados mostraram que a pirólise dos resíduos plásticos, possuem alto poder calorífico e podem ser utilizados como combustíveis. Na aplicação dos gases de pirólise produzidos a 500°C, mostrou-se ineficiente, pois os gases produzidos a esta temperatura possuem baixa energia na combustão.

Palavras Chave: Gás de síntese. Ciclo Otto. Pirólise de plásticos. Combustão. Gaseificação. Poder Calorífico. Combustível.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Motores ciclo Otto.....	3
2.1.1 Combustão em motores Ciclo Otto	4
2.1.2 Eficiência de Motores de Combustão Interna (MCI)	5
2.1.3 Gases de escape	7
2.2 Combustíveis.....	7
2.2.1 Poder calorífico de um combustível	9
2.2.2 Gasolina	10
2.2.3 Gás Natural	11
2.2.4 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	12
2.2.5 Gás Natural Veicular (GNV).....	12
2.3 Utilização dos diferentes tipos de combustíveis	13
2.3.1 Utilização do GNV	14
2.3.2 Utilização do GLP	16
2.4 Gasogênio Veicular.....	19
2.5 Processo de pirólise	23
2.5.1 Utilização de plásticos na pirólise	24
2.6 Justificativa para o desenvolvimento deste trabalho	30
CAPÍTULO III – Metodologia.....	32
3.1 Modelagem e simulação do problema	32
3.2 Dados de referência	33
3.3 Princípio da conservação da massa	37
3.4 Balanço de energia	38
3.5 Poder calorífico	39
3.6 Cálculo do consumo	40
3.6.1 Consumo do gás de síntese	41
3.7 Aplicação em um motor ciclo Otto.....	44

CAPÍTULO IV – Resultados e Discussões	46
4.1 Validação do experimento	46
4.2 Resultados obtidos	48
CAPÍTULO V – Conclusão	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
ANEXO I	60
ANEXO II	61

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde meados da primeira guerra mundial, a utilização de combustíveis alternativos para a aplicação veicular vem sendo estudadas. Como uns dos pioneiros neste quesito, os gases provenientes da queima incompleta de biomassa geram gases que podem ser considerados combustíveis, como metano, hidrogênio e o monóxido de carbono, este processo pode ser denominado como gaseificação.

Os motores usuais de ciclo Otto, também conhecidos como motores de combustão interna possuem o rendimento térmico baixo, em torno de 25%, a parcela de energia não utilizada é perdida para o ambiente. Parte deste calor perdido está na exaustão dos gases do motor. As temperaturas destes gases podem chega a 600°C, e a busca de uma maneira melhor de aproveitar esta energia se torna muito atrativa.

A pirólise é um tipo de gaseificação que ocorre sem a presença de oxigênio e produz gases combustíveis com alto valor de poder calorífico. Os polímeros podem ser utilizados como matéria para a gaseificação, visto que são produtos derivados de petróleo e são formados basicamente por carbono e hidrogênio, assim como a gasolina.

Ao longo dos anos o uso dos polímeros tem aumentado, devido a diversidade de utilizações e praticidade. Com isto tem-se uma considerável acumulação de resíduos, que após cumprirem as suas funções apresentam problemas quanto à sua eliminação. Desde sua descoberta e crescente utilização há a preocupação quanto ao tipo de descarte mais adequado para este polímero. Grande parte normalmente são depositados em aterros ou incinerados, o que provocam grandes problemas ao meio ambiente (AFONSO, 2013).

Com estas informações tem-se estudado várias técnicas para o melhor aproveitamento destes polímeros, seja com sua reutilização ou com a produção de energia por diversos tipos de reciclagem. Um tipo de reciclagem com produção de energia é a química, pelo processo de pirólise, esta vem sendo estudada há alguns anos, e tem se mostrado um método muito eficaz de reciclagem.

A mistura de gases combustíveis com a gasolina já é estudada há algum tempo. Os trabalhos possuem como objetivos conseguir uma mistura mais eficiente; obter uma

diminuição da produção de gases nocivos ao meio ambiente; e também, aplicar tais misturas como uma alternativa quanto aos combustíveis tradicionais derivados do petróleo.

Visto a importância quanto à melhor destinação e aproveitamento do resíduo plástico, o melhor aproveitamento da energia que é perdida dos gases de exaustão e diminuição no consumo de combustível com a adição do gás de síntese, o presente trabalho busca uma maneira de integrar estes três fatores e simular como seria a utilização de um reator para a produção dos gases de pirólise. Para tanto o reator é aquecido com os gases de escape do motor, tendo o plástico como resíduo combustível e com a adição do gás em conjunto com a gasolina buscar uma economia de combustível.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Motores ciclo Otto

Os motores do ciclo Otto se enquadram em duas categorias. Podendo ser motores alternativos ou rotativos de ignição por centelha. Dentre este, o mais comumente utilizado é o alternativo, que será o objeto de estudo deste trabalho. Neste tipo de motor, o pistão executa quatro cursos completos dentro do cilindro (dois ciclos mecânicos), e o eixo virabrequim realiza duas revoluções para cada ciclo termodinâmico, são conhecidos como motores de combustão interna de quatro tempos.

Inicialmente, as válvulas estão fechadas (admissão e descarga), e o pistão está no PMI (ponto morto inferior). Durante a compressão o pistão move-se para cima, comprimindo a mistura de ar e combustível até o PMS (ponto morto superior). Logo a vela solta faíscas e a mistura sofre ignição, aumentando consideravelmente a pressão e a temperatura no cilindro. Com isso, os gases a alta pressão forçam o pistão para baixo, fazendo o eixo virabrequim girar, produzindo trabalho útil durante a expansão (tempo motor). Ao final da expansão, o pistão estará no PMI (conclusão do primeiro ciclo mecânico) e o cilindro está cheio de produtos da combustão. O pistão move-se para cima, expulsando os gases de exaustão pela válvula de descarga, e uma segunda vez para baixo, sugando a mistura de ar e combustível pela válvula de admissão (tempo de admissão). Na figura 2.1 apresenta o esquema de cada tempo, bem como o diagrama $P-v$ de um motor de quatro tempos real e ideal (ÇENGEL; BOLES, 2006).

Pode-se observar que a pressão no cilindro está ligeiramente acima da pressão atmosférica durante a exaustão e ligeiramente abaixo durante o tempo de admissão

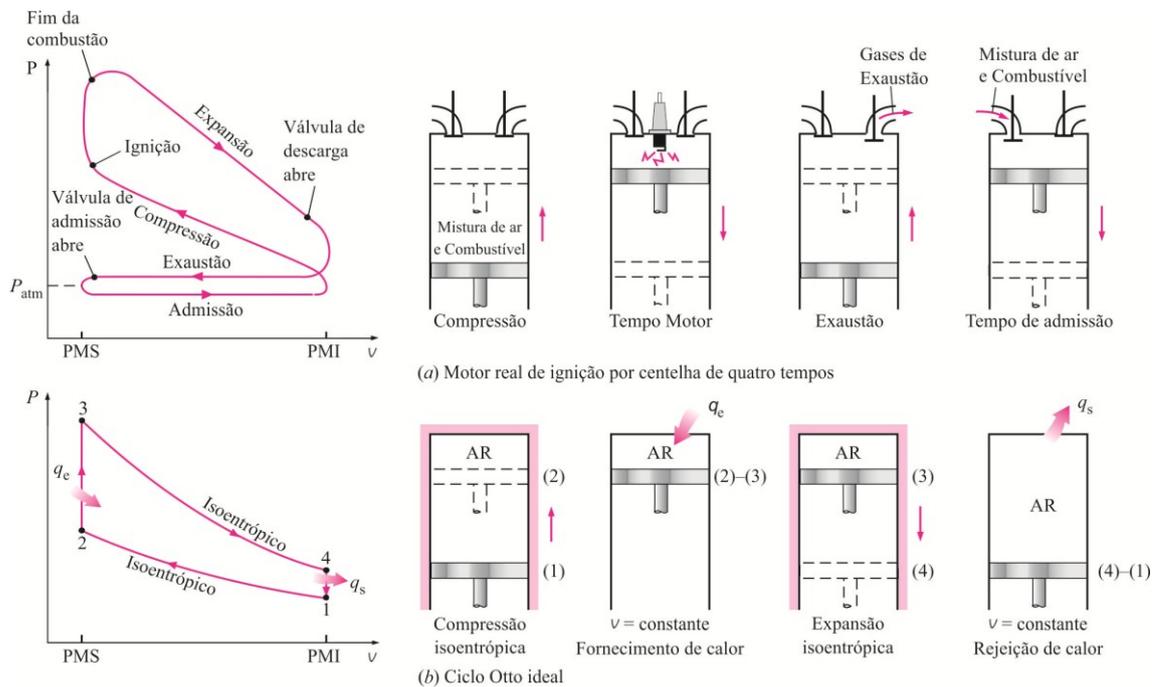


Figura 2.1 - Ciclos real e ideal dos motores de ignição por centelha e seus diagramas $P-v$ (ÇENGEL; BOLES, 2006)

2.1.1 Combustão em motores Ciclo Otto

A combustão é influenciada pela formação da mistura que varia com o tipo de sistema de admissão do motor. Durante a admissão, ocorre diminuição da pressão ao longo do sistema de admissão, ocorrendo uma perda de carga no sistema. A variação da pressão ao longo do sistema de admissão varia com a rotação do motor, seção transversal, comprimento do coletor, perda de carga do sistema e da densidade da mistura. Esta variação de pressão do sistema pode influenciar a eficiência volumétrica e a formação de mistura (ANDRADE, 2007).

A combustão é uma reação de oxidação do combustível com o oxigênio. Quando há o consumo pleno do oxigênio para oxidar completamente o combustível, diz-se que a reação é estequiométrica. Quando há mais oxigênio, fala-se em excesso de oxigênio, caso seja menor o valor fala-se em falta de oxigênio. Como utilizamos o oxigênio do ar atmosférico, fala-se em excesso ou falta de ar.

Em volume o ar atmosférico é composto basicamente por 20,9% de oxigênio e 78,6% de nitrogênio e restante de outros gases raros. A partir das reações básicas de combustão (equação 2.1), é possível determinar quanto de ar é consumido, e também a quantidade de gases gerados em volume e em massa.



Quando balanceadas quimicamente a reação de oxidação do combustível são denominadas reação estequiométrica, mas elas variam de acordo com a massa de cada elemento químico, da composição e da proporção necessária entre combustível e ar. A reação pode ser completa, quando todo o carbono é convertido em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O); ou incompleta, quando não apresenta a estequiometria da reação, produzindo, além do dióxido de carbono (CO₂) e da água (H₂O), o monóxido de carbono (CO).

A proporção estequiométrica entre ar e o combustível, isto é, a quantidade suficiente de oxigênio (O₂) para converter todo combustível em produtos, está descrita pela equação (2.2). Os pesos moleculares da composição dos hidrocarbonetos são 32,00 para o oxigênio, 28,16 para o nitrogênio atmosférico, 12,01 para o carbono e 1,00 para o hidrogênio atômico (ANDRADE, 2007).

$$(A/F)_{ST} = \frac{\text{massa de ar}}{\text{massa de combustível}} = \frac{\left(1 + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)(32 + 3,773 \times 28,16)}{12,011 + 1,008 \times y - z} \quad (2.2)$$

Onde:

A – é a massa de ar;

F – é a massa de combustível;

ST – representa a condição estequiométrica;

y – relação entre os átomos de hidrogênio e carbono do combustível, $y=b/a$;

z – relação entre os átomos de oxigênio e carbono;

2.1.2 Eficiência de Motores de Combustão Interna (MCI)

Segundo Çengel e Boles (2006), a eficiência ou também chamada de rendimento, representa o grau de sucesso com que um processo de transferência ou conversão de energia é realizado. Em termos gerais a eficiência de um processo pode ser representada pela relação entre o resultado desejado e o fornecimento necessário de energia (equação 2.3).

$$\eta = \frac{\text{resultado desejado}}{\text{fornecimento necessário}} \quad (2.3)$$

Onde,

η - é a eficiência;

resultado desejado – é a potência de saída do motor;

fornecimento necessário – é a energia necessária;

A definição de eficiência pode ser aplicada em diferentes formas de conversão de energia e na avaliação de inúmeros processos de conversão de energia. No caso dos motores de combustão interna (MCI), que envolve queima de um combustível, a eficiência é baseada no poder calorífico do combustível. Tem-se então, que o desempenho de um motor a combustão pode ser caracterizado pela eficiência da combustão (equação 2.4) (ÇENGEL; BOLES, 2006).

$$\eta = \frac{Q}{PC} \quad (2.4)$$

Onde,

η - é a eficiência da combustão;

Q – é a quantidade de calor liberada durante o processo de combustão;

PC – é o poder calorífico do combustível;

A eficiência térmica dos motores de combustão interna pode ser definida pela relação da potência que sai do motor pela energia que entra, energia esta fornecida pelo combustível, é representada pela equação 2.5 (CARVALHO, 2011).

$$\eta = \frac{W}{\dot{m} \cdot PC} \quad (2.5)$$

Onde,

η - é a eficiência térmica da combustão;

W – é a potência de saída do motor;

\dot{m} - é a vazão mássica de combustível;

PC – é o poder calorífico do combustível;

A eficiência térmica trata-se da conversão do calor recebido por uma máquina térmica em trabalho. Por sua vez, as máquinas térmicas têm a função de converter calor em trabalho. As eficiências térmicas desse tipo de dispositivo são relativamente baixas, em motores de automóveis comuns de ignição por centelha têm uma eficiência térmica da faixa de 25% a 30%. Em outras palavras, um motor de um automóvel converte cerca de 25 a 30% da energia química do combustível em trabalho mecânico (ÇENGEL; BOLES, 2006).

Para os projetista é muito útil ter a idéia da eficiência térmica máxima teórica que é possível, para definir um alvo para o desenvolvimento do projeto. A termodinâmica nos permite, dentro de algumas limitações, prever este valor máximo. A proporção de calor da combustão que não é convertida em trabalho útil aparece: nos gases de exaustão, no sistema de arrefecimento e como convecção e radiação das superfícies quentes do motor. Além deste, a forma como o combustível é queimado ou não queimado também entra nestas perdas (MARTYR; PLINT, 2007).

2.1.3 Gases de escape

Os gases de escape são resultado da queima de combustível em motores de combustão interna. Sua composição é basicamente de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), vapor de água, produtos de enxofre (SO_x), óxido de nitrogênio (NO_x), oxigênio (O_2) e vapores de combustíveis não queimados. Alguns destes compostos por sua vez são os principais responsáveis pela poluição atmosférica (CHOI et al., 2017).

Nos MCI grande parte do combustível queimado não é aproveitado como potência útil para o motor, grande parte desta perda se deve a liberação de calor para o ambiente, e parte deste calor estão nos gases de escape. A temperatura dos gases de escape aumenta de acordo com a vazão do combustível.

2.2 Combustíveis

Os MCI em sua maioria utilizam na composição de seus combustíveis hidrocarbonetos, que contêm carbono e hidrogênio. Enxofre e outras substâncias químicas podem também estar presentes. Combustíveis de hidrocarbonetos podem existir como líquidos, gases e sólidos (MORAN et al, 2011).

Os combustíveis de hidrocarboneto líquido são comumente derivados do petróleo bruto, através de processos de destilação e craqueamento. Como por exemplo, gasolina, óleo diesel, querosene e outros tipos de óleos combustíveis. A maioria dos combustíveis

líquidos são misturas de hidrocarbonetos para os quais as composições são geralmente dadas em termos de fração de massa.

Os combustíveis de hidrocarboneto gasoso são obtidos a partir de poços de gás natural ou são produzidos em determinados processos químicos. O gás natural normalmente consiste de vários hidrocarbonetos diferentes, sendo o principal o metano, CH_4 . As composições de combustíveis gasosos são geralmente em termos de fração molar.

Nos combustíveis de hidrocarboneto sólido um que é bastante conhecido é o carvão. Sua composição varia consideravelmente com o local do qual é extraído. Para cálculos de combustão, a composição do carvão é dada em termos de massa e da quantidade relativa de cada elemento químico (carbono, enxofre, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio) e cinzas.

Segundo Huang et al. (2006), a mistura entre dois ou mais combustíveis são objetos de estudos e pesquisas, e sua aplicação em motores veiculares têm sido desenvolvidas visando as limitadas reservas de petróleo.

A composição do fluido de trabalho muda durante o ciclo de operação do motor, conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Mudança dos componentes do fluido de trabalho (Adaptado de HEYWOOD, 1988)

Processo	Motor de Ignição por Centelha	Motor de Ignição por Compressão
Admissão	Ar Combustível* Gases reciclados da exaustão** Resíduo de gases***	Ar Gases reciclados da exaustão** Resíduo de gases***
Compressão	Ar Vapor de combustível Gases reciclados da exaustão Resíduo de gases	Ar Gases reciclados da exaustão Resíduo de gases
Expansão	Produtos da combustão (mistura de N_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 , O_2 , NO , OH , O H , ...)	Produtos da combustão (mistura de N_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 , O_2 , NO , OH , O H , ...)
Exaustão	Produtos da combustão [principalmente N_2 , CO_2 , H_2O , e também O_2 ($\Phi < 1$) ou CO e H_2 ($\Phi > 1$)]	Produtos da combustão (principalmente N_2 , CO_2 , H_2O , e O_2)

*Líquido e vapor na admissão; principalmente vapor dentro do cilindro.

**As vezes usado para controle de emissões de NO_x .

***Dentro do cilindro.

2.2.1 Poder calorífico de um combustível

O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor que um combustível libera quando é queimado completamente em um processo em regime permanente e quando os produtos da combustão voltam ao estado de reagentes, ou seja, quando 1 kmol [ou 1 kg] de combustível é queimado completamente em temperatura e pressão específicas.

Pode ser denominado também como o valor absoluto da entalpia de combustão do combustível. De acordo com a fase da H₂O nos produtos, o poder calorífico pode ser chamado de superior (PCS) que é quando a H₂O dos produtos está na forma líquida, e pode ser chamado de inferior (PCI) quando a H₂O dos produtos está na forma de vapor, podendo ser relacionados segundo a equação (2.6) (ÇENGEL; BOLES, 2006).

$$PCS = PCI + (mh_{lv})_{H_2O} \quad [kJ/kg \text{ de combustível}] \quad (2.6)$$

Onde:

m - é a massa de H₂O dos produtos por unidade de massa de combustível;

h_{lv} - é a entalpia de vaporização da água na temperatura especificada;

Quando a composição exata do combustível é conhecida, o poder calorífico daquele combustível pode ser determinado através dos dados de entalpia de formação. Para combustível que exibem variações consideráveis na composição, como gás natural, óleo combustível e o carvão é mais prático determinar o seu poder calorífico experimentalmente.

A entalpia de formação é uma propriedade fundamental para representar a energia química de um elemento ou de um composto em algum estado de referência, ou ainda pode ser vista como a entalpia de uma substância em um estado específico devido à sua composição química.

A tabela 2.2 apresenta dos dados, segundo BOUNDY et al. (2011), para o poder calorífico inferior e superior de combustíveis tradicionais, juntamente com os dados para a densidade nas condições da CNTP.

Tabela 2.2 – Poder calorífico inferior e superior de combustíveis [0°C e 1 atm] (Adaptado de BOUNDY et al, 2011)

Combustível	PCI [MJ/kg]	PCS [MJ/kg]	Densidade [kg/m ³]
Gasolina	43,448	46,536	0,7447
Etanol	26,952	29,847	0,7893
Gás natural	47,141	52,225	0,7769
Gás Liquefeito de petróleo (GLP)	46,607	50,152	0,5080
Butano	45,277	49,210	0,5846
Propano	46,296	50,235	0,5072

2.2.2 Gasolina

A gasolina é um combustível líquido que é obtido a partir do refino do petróleo, trata-se de uma mistura de hidrocarbonetos (composto por carbono e hidrogênio). Existem várias etapas para o refino utilizado na produção da gasolina. De um modo geral, inicia o processo com uma simples separação física que é a destilação. Deste processo aproveita-se a nafta e o gasóleo para a produção da gasolina. O gasóleo por sua vez, passa por um processo mais complexo, modificando a estrutura das moléculas, chamado de craqueamento catalítico. A partir desse processo, é obtida a nafta de craqueamento, que pode ser adicionada à nafta de destilação para a produção da gasolina (PETROBRAS, 2018).

A composição final da gasolina depende da origem do petróleo, das correntes e dos processos de produção (destilação atmosférica, alquilação, hidrocrackeamento, craqueamento catalítico, entre outros). Os principais hidrocarbonetos presentes na gasolina são das classes das parafinas (normal ou ramificada), olefinas, naftênicos e aromáticos, formados por cadeias de 4 a 12 átomos de carbono e com ponto de ebulição entre 30°C e 215°C (ANP, 2018).

O Brasil comercializa dois tipos de gasolina, a gasolina A, sem a adição de etanol e são vendidas pelos produtores de gasolina, e a gasolina tipo C, com adição do etanol anidro combustível pelos distribuidores, são comercializadas aos revendedores e em seguida ao consumidor final.

A tabela 2.3 apresenta os dados para a composição da gasolina, segundo PETROBRAS (2018), apresentando a concentração em volume.

Tabela 2.3 – Composição da Gasolina (PETROBRAS, 2018)

Composto	Concentração
n-parafinas	15%
Iso-parafinas	30%
Cicloparafinas	12%
Oleofinas	8%
Aromáticos, dos quais:	35%
Tolueno	8,3 a 16,8% (em massa)
Benzeno	1,1% (em volume)
Xilenos	10,3 a 20,8% (em massa)

Desde 16 de Março de 2015, existe um percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina, a classificada como comum é de 27% de etanol e a gasolina Premium é de 25%, de acordo Portaria MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) nº75 e Resolução CIMA (Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool) nº 1/2015.

2.2.3 Gás Natural

O gás natural é composto por hidrocarbonetos que permanecem no estado gasoso nas condições da CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão). Em sua maioria é composta por metano (CH_4), teores acima de 70%, etano (C_2H_6), em menores proporções, e o propano (C_3H_8), com teores abaixo de 2%. No Brasil o gás natural produzido é predominantemente de origem associada ao petróleo e se destina a diversos mercados de consumo, tendo como as principais, geração de energia termoeleétrica e seguimentos industriais. Podem ser distribuído entre diversos setores de consumo, tanto para fins energéticos quanto não energéticos, e também utilizados como matéria-prima em indústrias petroquímicas e de fertilizantes, veicular, comércio, serviço, entre outros (ANP, 2018).

O gás natural é um combustível com abundância nas reservas de petróleo, e é uma alternativa energética muito eficiente devido as suas características combustíveis e sua queima mais limpa. Esta queima mais limpa pode ser explicada pelo fato do seu sistema de combustível ser completamente fechado, tornando as emissões evaporativas não significativas (ABIANEH et al., 2009).

Uma relevante característica do gás natural como combustível é por apresentar uma ampla faixa de inflamabilidade e um alto número de octano. Com esta faixa de inflamabilidade, permite que o motor trabalhe com misturas mais pobres do que a condição

estequiométrica. Com este modo de trabalho o combustível apresenta uma maior resistência à detonação, o que permite a aplicação em motores com maiores taxas de compressão. Nas aplicações veiculares, motores MCI, é fundamental o entendimento das propriedades do gás para a otimização do projeto (CARVALHO, 2011).

2.2.4 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

O GLP é uma mistura formada, essencialmente, por hidrocarbonetos de três e quatro átomos de carbono, parafínicos e oleofínicos, que apresentam forma gasosa nas CNTP, podendo ser liquefeita por compressão. Os hidrocarbonetos presentes no GLP podem ser comercializados separadamente como propano, propeno, butanos e butenos. A utilização do GLP é principalmente para a cocção de alimentos, mas também pode ser utilizado como: combustível para indústrias siderúrgicas, indústrias de vidros, indústrias de cerâmicos e alimentícios, também como na agricultura e a avicultura; combustível automotivo (empilhadeiras); matéria-prima para a produção de gasolina de alta octanagem; matéria-prima petroquímica (QUELHAS et al., 2017).

O GLP possui a queima considerada limpa, com baixo nível de emissões. Pode ser produzido em refinarias ou em plantas de processamentos de gás natural. A comercialização do GLP no Brasil deve seguir o que estabelece a Resolução ANP nº 18/2004.

À temperatura ambiente e submetidos à pressão próximas de 4 kgf/cm² a 15 kgf/cm², o GLP está na forma líquida (densidade de 570 kg/m³) e é relativamente estável. Quando mantido a temperatura e pressão ambientes, apresenta-se na fase gasosa (LIQUIGAS, 2018). A composição do GLP pode sofrer variações de acordo com a fonte e qualidade do petróleo. Como parâmetros de referência o GLP utilizado em botijões residenciais devem apresentar uma mistura de aproximadamente 50% do volume de propano e 50% do volume de butano (ANP, 2004). Segundo a LIQUIGAS (2018) o consumo médio de uma boca de fogão doméstico é de cerca de 0,2 kg/h a 0,25 kg/h (0,0000555 a 0,0000694 kg/s), e a densidade do gás liquefeito (GLP em estado líquido) de 0,570 kg/L.

2.2.5 Gás Natural Veicular (GNV)

O GNV é uma mistura combustível gasosa, que pode ser produzida a partir do gás natural ou do biometano, destinada ao uso em veículos tendo como principal componente o metano. Os cilindros de armazenamento de GNV são projetados para suportar até 22,0 MPa de pressão máxima. Sua qualidade é a mesma conferida ao gás natural, estabelecida pela

Resolução ANP nº 16/2008. O uso do GNV é uma alternativa sustentável do ponto de vista ambiental, social e econômico, pois traz uma redução direta na emissão de gases de efeito estufa e emissões regulamentadas usando quase os mesmos tipos de veículos da estrada (ANP, 2018).

A composição do GNV é uma mistura de metano, propano, etano, n-butano, dióxido de carbono e nitrogênio. Cerca de 93% é metano, é um gás não tóxico, sem cheiro e incolor em seu estado natural. Para evitar acidentes o gás é odorizado com etil mercaptano para permitir a detecção de vazamentos. Apresenta uma densidade menor que a do ar, portanto mais leve. O GNV possui um custo menor que o da gasolina, porém o consumo é maior para manter a mesma potência e autonomia do veículo à gasolina (HALDERMAN, 2012).

Na sua utilização o GNV geralmente é comprimido a cerca de 20 MPa, de modo que o peso e o custo do reservatório de armazenamento seja um fator a ser considerado quando preparar o veículo para o uso do GNV. Os tanques são geralmente de alumínio de 3 mm de espessura reforçado com fibra de vidro.

Quanto ao funcionamento como o GNV está no estado de vapor, não precisa de calor para se vaporizar antes da queima, o que melhora a partida a frio e resulta em menores emissões durante a operação a frio. No entanto, como já está em estado gasoso, ele substitui de parte da carga de ar que está no coletor de admissão que seria admitida pelo motor. Isso leva a uma redução de cerca de 10% na potência do motor em comparação a um motor que opera com gasolina. O gás natural também queima mais lentamente que a gasolina, portanto, tem-se que o tempo de ignição deve ser avançado quando o veículo opera com gás natural. A relação ar/combustível, é de 16,5:1 comparado a 14,7:1 para a gasolina. Isso significa que é necessário mais ar para queimar um quilo de gás natural do que o necessário para queimar um quilo de gasolina (HALDERMAN, 2012).

2.3 Utilização dos diferentes tipos de combustíveis

Como o número de pessoas no mundo vem crescendo, há também um aumento nos meios de transportes, principalmente veículos automotores que utilizam combustão como processo de geração de energia para a locomoção. Grande parte dos combustíveis utilizados na combustão são compostos orgânicos derivados de materiais fósseis, principalmente o petróleo, que é considerado uma fonte não renovável de energia. Com isso, tem-se as fontes de energia alternativas como tema de estudos científicos e pesquisas por empresas em todo o mundo.

Outra motivação é em relação ao subproduto gerado pela queima de combustíveis fósseis. Estes subprodutos da combustão são a água e gases poluentes provenientes das

reações de oxidação presentes na combustão completa ou incompleta do combustível. A poluição é a principal preocupação da sociedade nos dias de hoje. Com isto, há inúmeros estudos na busca de processos alternativos de produção de energia visando uma diminuição na emissão de poluentes.

2.3.1 Utilização do GNV

A China possui o maior mercado de veículos do mundo. Com um mercado de veículos tão grande e em constante crescimento, a China enfrenta desafios energéticos e ambientais muitos severos e como uma solução para esses desafios, a China vem utilizando veículos movidos a gás natural na última década. Possuindo mais de quatro milhões de veículos a gás natural tem a maior frota deste tipo de carro do mundo, sendo cerca de 17,8% do total. E as estações de abastecimento representam 24,4% do total mundial (HAO et al., 2016).

Ainda segundo Hao et al (2016), o uso de gás natural como combustível para veículos é impulsionado por três fatores. O primeiro é o de encontrar alternativas para os combustíveis convencionais derivados do petróleo. Em 2014, cerca de 59,6% do petróleo utilizado era importado, e acredita-se que até o ano de 2030 seja superior a 70%. Por ser um recurso não é renovável e existir uma grande possibilidade da variação do preço, podendo atingir valores altos, inviabilizando a importação. Além de, que de acordo com o Ministério de Proteção Ambiental (MEP), a poluição gerada por estes tipos combustíveis é altíssima e grandes cidades da China passaram por tempos nebulosos devido à grande quantidade de poluição no ar.

O Segundo motivo, a capacidade de fornecimento de gás natural da China tem grande potencial de crescimento. O suprimento de gás natural da China é apoiado tanto pela produção doméstica quanto pela importação. Terceiro motivo, o uso do gás natural em veículos contando com benefícios como: redução na emissão de gases nocivos nos escapes dos veículos, o que impacta diretamente no ambiente urbano e na saúde humana e não pensando apenas como um substituto para o óleo diesel. Com essas considerações, o uso de gás natural veicular foi classificado como uma aplicação de alta prioridade na China.

Em Madri até o ano de 2016, cerca de 50% da frota de ônibus já era movida por gás natural. A capital espanhola utiliza de veículos movidos a gás natural desde 1994, quando o primeiro ônibus alimentado por este combustível foi incorporado. Desde então, a frota aumentou para quase 500 unidades em 2016. Certamente, é uma ótima notícia para uma cidade que enfrenta sérios problemas de poluição, e que resultou na implementação de medidas extraordinárias para evitar que a situação da qualidade do ar se agrave. A poluição

do ar que existe nas cidades vem principalmente de veículos particulares e de frotas de transporte, cerca de 70-80%. Nos últimos anos, o número de ônibus de gás natural aumentou muito nas principais cidades espanholas, como Barcelona, Valência, Sevilha e Burgos, que têm uma ampla rede de transporte público que usa esse combustível limpo (GVR, 2016).

A tabela apresentada no Anexo I mostra a estatística mundial da utilização do GNV, dos postos para reabastecimento e do consumo de gás pelos países, segundo a GVR (2016). E na tabela 2.4, apresenta a estatística dos dez países que mais utilizam veículos movidos a GNV segundo a IANGV (International Association for Natural Gas Vehicles).

Tabela 2.4 – Estatística dos 10 países que mais utilizam veículos movidos a GNV (Adaptado de IANGV, 2018)

País	Veículos à Gás Natural	Postos de reabastecimento	Ano	Mês
China	5.350.000	8.300	2017	Dezembro
Iran	4.502.000	2.400	2017	Outubro
Índia	3.078.799	1.349	2018	Março
Paquistão	3.000.000	3.416	2016	Novembro
Argentina	2.295.000	2.014	2016	Outubro
Brasil	1.781.102	1.805	2015	Novembro
Itália	1.004.982	1.186	2017	Dezembro
Colômbia	571.668	801	2018	Março
Tailândia	474.486	502	2016	Julho
Uzbequistão	450.00	213	2013	Junho

Para atender a necessidade às normas de segurança quanto ao uso do GNV em frotas de veículos no Brasil, o INMETRO, segundo a Portaria nº 49, de 24 de fevereiro de 2010, impôs que os veículos só podem trafegar após a comprovação de atendimento aos requisitos e condições de segurança estabelecido no Código de Trânsito Brasileiro (CTB), nas Resoluções do Conselho Nacional de Trânsito (Contram) e nas Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama).

Segundo a Gifel, empresa que comercializa cilindros de GNV, o cilindro não pode ser abastecido com uma pressão superior a 220 bar (22 Mpa), esta é a pressão de serviço do cilindro à 21°C, na qual o gás fica estabilizado. Estes dados seguindo as recomendações da ANP (Agência Nacional do Petróleo) pela Portaria nº 32 de 06/03/01. A tabela 2.5 apresenta dados do fabricante quanto à capacidade, dimensão e peso dos cilindros comercializados.

Tabela 2.5 – Cilindros comercializados pela Gifel (GIFEL, 2018)

Capacidade [L]	Dimensão [mm]	Peso [kg]	Pressão de serv. [bar]	Norma
23	235.x700	30	200	ISO 9809-1
28	235x830	36	200	ISO 9809-1
30	235x840	36	200	ISO 9809-1
30	235x840	36	200	ISO 9809-1
38	244x990	45	200	ISO 9809-1
38	273x830	45	200	ISO 9809-1
40	273x880	54	200	ISO 9809-1
50	273x1150	62	200	ISO 9809-1
57	323x890	70	200	ISO 9809-1
60	232x910	72	200	ISO 9809-1
85	323x1250	96	200	ISO 9809-1
100	232x1480	110	200	ISO 9809-1



Figura 2.2 – Exemplo de um veículo com utilização de cilindros de GNV

2.3.2 Utilização do GLP

De acordo com o Ministério de Recursos Naturais e Meio Ambiente do Vietnã, o principal motivo da poluição do ar nas grandes cidades é do tráfego de veículos, contribuindo com 85% da quantidade de monóxido de carbono (CO) no meio ambiente. Por este motivo Duc e Duy (2018), realizaram um estudo, com simulação e experimento, sobre a

utilização do GLP em motocicletas, monitorando o desempenho e a redução a emissão de poluentes.

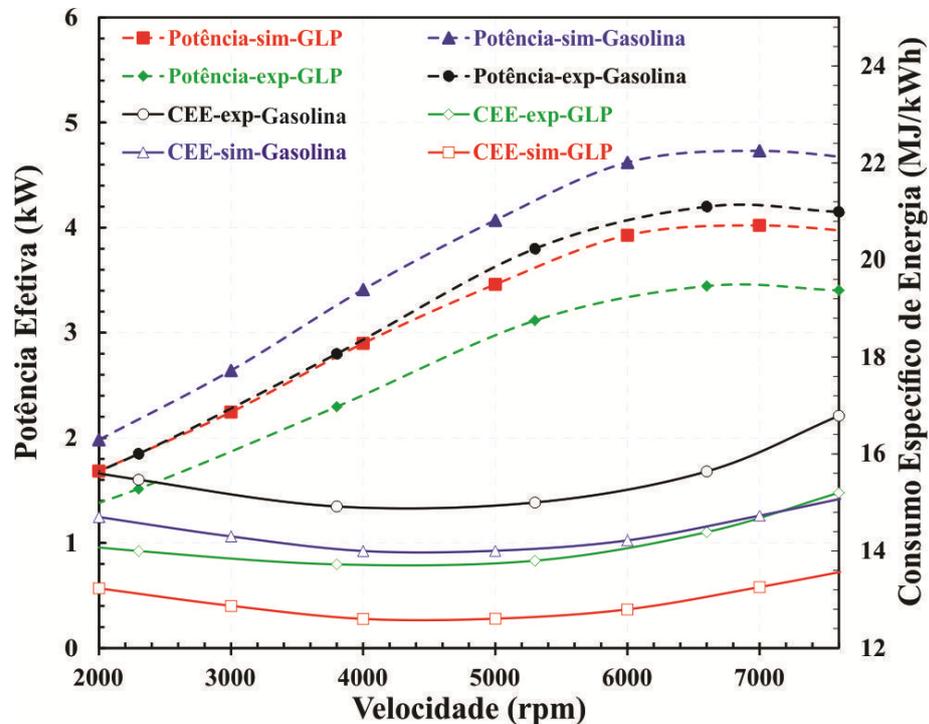


Figura 2.3 – Comparação do desempenho com gasolina e GLP (Adaptado de DUC; DUY, 2018)

A Figura 2.3 mostra a comparação entre a simulação e o experimento das curvas de desempenho do motor em função da velocidade do motor da motocicleta ao operar com gasolina e com GLP. Pode-se observar que há uma grande diferença entre os resultados experimentais e de simulação, devido aos pressupostos utilizados na simulação, que não podem ser controlados no experimento. No entanto, os resultados experimentais e de simulação têm as mesmas tendências. A potência efetiva da motocicleta de teste diminuiu cerca de 15 a 18% em média quando se utiliza GLP devido ao menor valor de aquecimento e redução da mistura de entrada causada pelo GLP que ocorre no coletor de admissão. No entanto, a média do consumo específico de energia (CEE) da motocicleta usando GLP foi reduzida em até 10% em comparação com o da gasolina, devido ao GLP estar no estado gasoso, proporcionando uma mistura mais homogênea que contribuiu para uma combustão mais completa.

Tabela 2.6 – Consumo do veículo com gasolina e GLP (Adaptado de DUC; DUY, 2018)

Nº de ensaios	Gasolina		GLP	
	g/km	MJ/km	g/km	MJ/km
1	5,01	220,44	4,51	207,46
2	5,11	224,84	4,60	211,60
3	5,08	223,52	4,58	210,68
Média	5,07	22,93	4,56	209,91
Redução			-9,93%	-5,84%

O consumo de combustível do veículo de teste abastecido com gasolina e GLP foram avaliados em operação real na mesma velocidade e percorrendo a mesma distância. Os resultados das três medições e das correspondentes médias para cada tipo de combustível é apresentado pela Tabela 2.6. O resultado mostra que o uso de GLP reduz o consumo de combustível em até 9,33% em g/km e 5,84% em MJ/km.

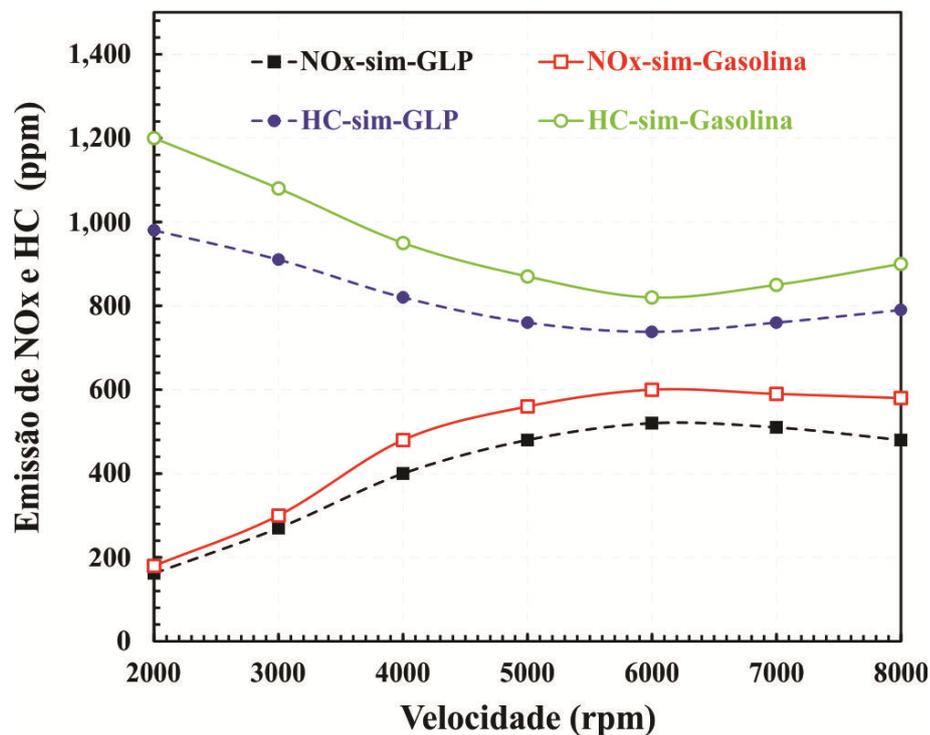


Figura 2.4 – Comparação da emissão de NO_x e HC com gasolina e GLP (Adaptado de DUC; DUY, 2018)

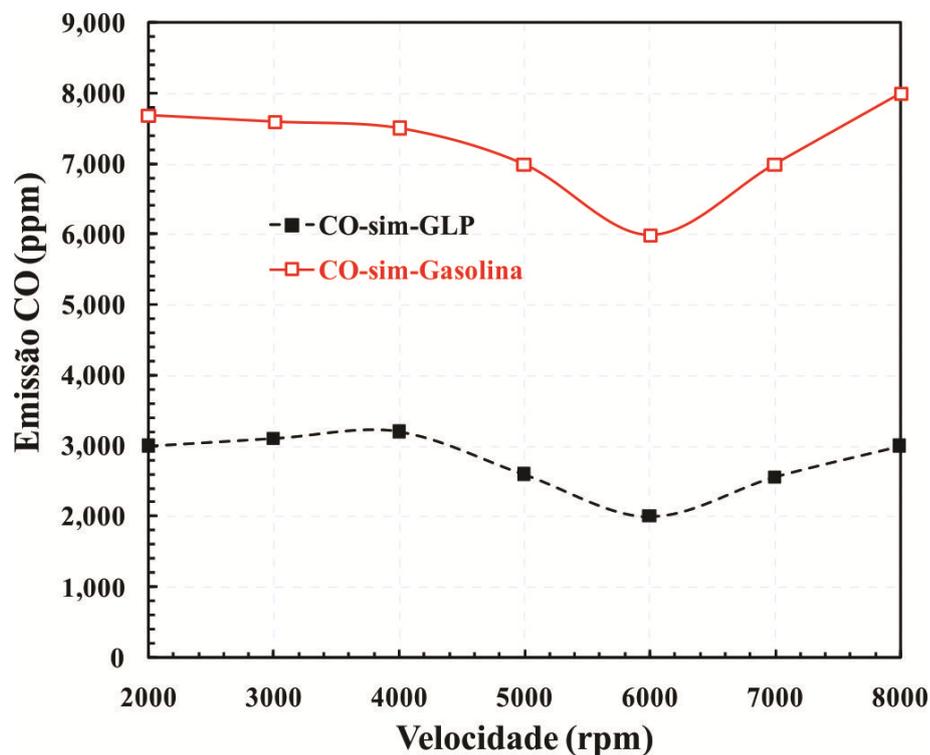


Figura 2.5 – Comparação da emissão de CO com gasolina e GLP (Adaptado de DUC; DUY, 2018)

As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam que todas as emissões foram reduzidas significativamente no uso do GLP como combustível. Por sua vez, as emissões de CO reduziram 61,9%, as emissões de HC reduziram 13,3% e as emissões de NO_x reduziram 14,9%. Isso pode ser explicado pelo fato de ocorrer uma melhor formação de mistura de GLP com o ar, o que melhora o processo de combustão.

Os resultados mostraram que o uso de GLP ao invés de gasolina proporciona melhorias nas emissões de gases nocivos. Além disso, há uma melhora na eficiência do motor de cerca de 10% (DUC; DUY, 2018).

2.4 Gasogênio Veicular

O gasogênio é o equipamento que converte, utilizando calor, biomassa sólida ou líquida em gases combustíveis que, idealmente, converte toda a energia originalmente presente na biomassa. Na prática, a gaseificação converte 60% a 90% da energia da biomassa em energia na forma de gás. Através da gaseificação, pode-se converter praticamente qualquer matéria orgânica sólida em um combustível gasoso, neutro em carbono e limpo (SERI, 1988).

O funcionamento parte do princípio de uma combustão/oxidação incompleta da queima de biomassa (lenha, carvão ou resíduos agrícolas), através do controle do fornecimento de ar, que gera uma mistura de gases combustíveis cuja composição média é de: 23% monóxido de carbono (CO), 15% de hidrogênio (H₂), 2% de metano (CH₄), 10% de dióxido de carbono (CO₂) e 50% de nitrogênio (N₂). Destes gases, somente CO, H₂ e o CH₄ são combustíveis, cerca de 40% da mistura (SHUNK, 1983).

Os processos de gaseificação podem ser diretos (usando ar ou oxigênio para gerar calor através de reações exotérmicas) ou indiretos (transferindo calor para o reator).

Na gaseificação direta os processos de pirólise e gaseificação são endotérmicos, portanto, o calor deve ser fornecido para que os processos ocorram. O calor necessário para realizar a pirólise é de aproximadamente 600°C, representa cerca de 6% a 10% do calor de combustão da biomassa seca, este calor é fornecido diretamente pela combustão parcial da biomassa. Essa combustão dilui o gás produzido com CO₂ e H₂O se utilizado apenas oxigênio para a combustão. No caso da utilização do ar, também tem a adição de 50% de nitrogênio (SERI, 1988).

A gaseificação indireta é realizada quando uma porção de combustível sólido é queimada em um recipiente externo com o ar, e o calor é utilizado para fornecer a energia necessária para a pirólise da biomassa. A principal vantagem deste processo é que o gás considerado de média energia é produzido sem o uso de oxigênio. A desvantagem é a quantidade alcatrão gerada além da maior dificuldade da fabricação do dispositivo (SERI, 1988).

A gaseificação foi descoberta na França e na Inglaterra em 1798, e em 1850 a tecnologia foi desenvolvida a ponto de ser possível manter aceso grande parte de Londres com gás manufaturado. O gás manufaturado logo cruzou o Atlântico para os Estados Unidos e, em 1920, a maioria das cidades americanas fornecia gás para os moradores para cozinhar e iluminar através das "fábricas de gás" locais.

Na época da Primeira Guerra Mundial, pequenos gaseificadores (gasogênios) foram desenvolvidos em torno das matérias-primas de carvão e biomassa para operar veículos, barcos, trens e pequenos geradores elétricos. Em 1939, o bloqueio alemão suspendeu todo o transporte de petróleo para a Europa. O uso militar da gasolina recebeu prioridade máxima, e as populações civis tiveram que encontrar sozinhos combustíveis alternativos para o transporte. Aproximadamente um milhão de gasogênios foram utilizados em veículos em todo o mundo durante os anos de guerra (SERI, 1988).

A figura 2.6 representa um modelo de um gaseificador simples de conversão de biomassa, com ciclone. Utilizados em pequenas fazendas.



Figura 2.6 – Exemplo de um gaseificador para biomassa (INSTRUCTABLES, 2009)

A figura 2.7 mostra um típico reator gaseificador da segunda guerra mundial, e serviu como ponto de partida para a geração de gás com baixa produção de alcatrão para alimentar motores de combustão interna (INSTRUCTABLES, 2009).

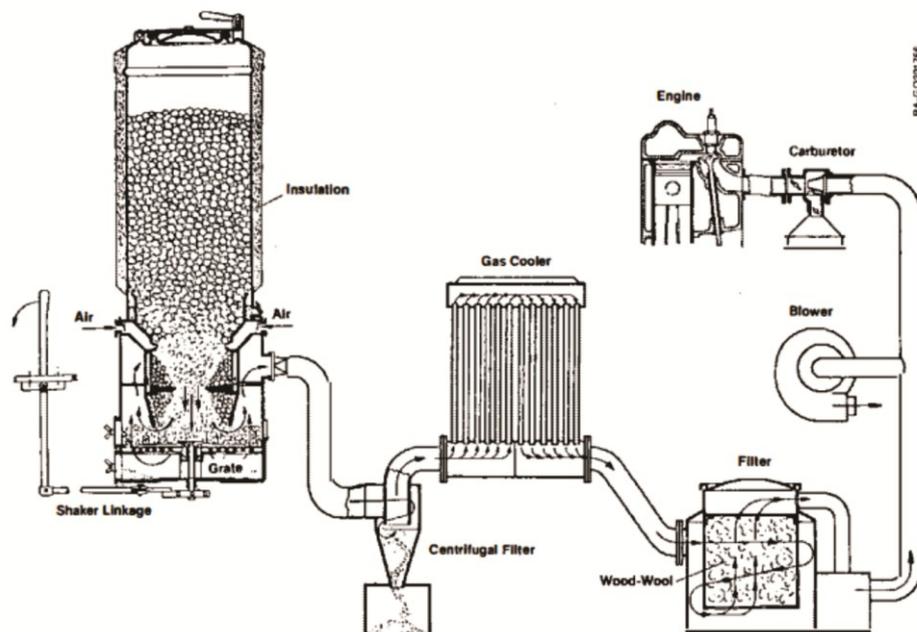


Figura 2.7 - Esquema de um sistema típico de um gasogênio veicular com ciclone e resfriador de gás (SERI, 1988)

A figura 2.8 representa um projeto de uma montagem de um gaseificador de biomassa em um Honda Accord.



Figura 2.8 – Exemplo de utilização de um gasogênio veicular em um Honda Accord (INSTRUCTABLES, 2009)

A mistura dos gases ocorre no coletor de admissão logo na entrada do ar, antes da válvula borboleta, esta mistura segue pelo duto até ser misturado com a gasolina que sai do carburador e então esta mistura de gases segue para a câmara de combustão, como exemplificado na figura 2.9.

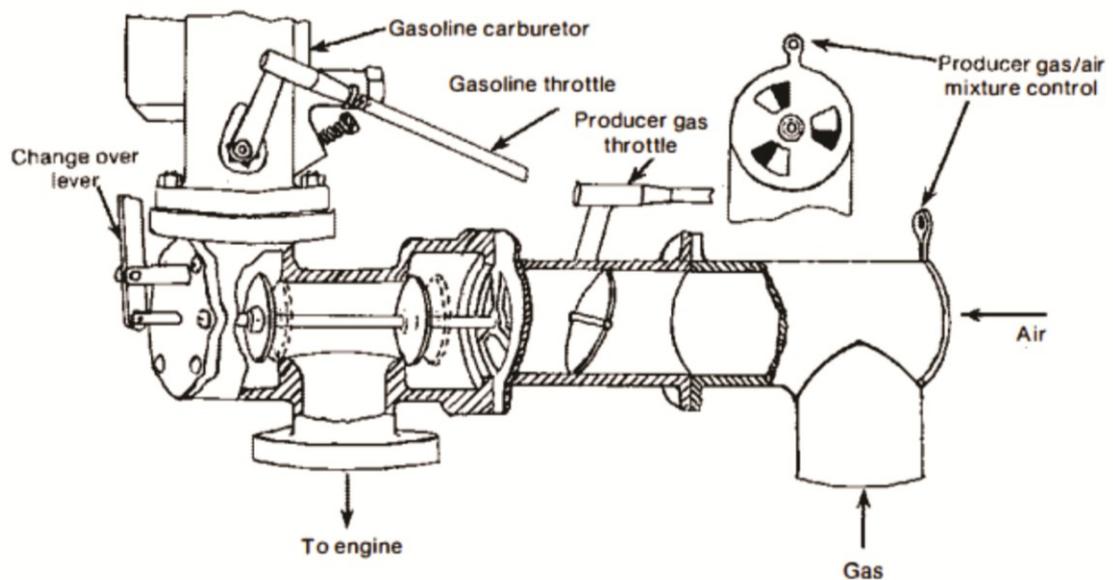


Figura 2.9 – Esquema do sistema de mistura entre o gás, ar e o combustível (SERI, 1988)

2.5 Processo de pirólise

A pirólise é um tipo de gaseificação indireta na qual a degradação térmica de materiais orgânicos é realizada sem a presença de oxigênio. Neste processo térmico ocorre a decomposição física e química da matéria orgânica sem o ar ou oxigênio. Ele provoca a quebra das moléculas mais pesadas em outras moléculas com massa molecular mais baixa. A pirólise pode produzir compostos gasosos, líquidos e sólidos, que depende do método e dos parâmetros utilizados, como a pressão e a temperatura (COSTA, 2006).

As moléculas que fazem parte da matéria possuem ligações com uma energia específica que as mantém unidas. Mas, se a estas forem fornecidas uma quantidade de energia superior à de dissociação das suas ligações, quebra-se a ligação existente entre elas, o que caracteriza o princípio base do processo de pirólise e por esta razão é classificado como um processo endotérmico. Essa quebra provoca a formação de fragmentos de moléculas menores e com radicais livres. Se a pressão do ensaio é baixa, os radicais podem voltar ao processo de pirólise até formarem radicais menores até o hidrogênio. Estes radicais podem combinar com hidrogênio formando hidrocarbonetos gasosos como: metano, etano, eteno, propano entre outros. (COSTA, 2006; SAIOTE, 2012).

Existem dois tipos de pirólise, a chamada de lenta, que ocorre a baixas temperaturas por uma reação lenta, maximizando a porcentagem de sólido contendo carbono e a chamada de rápida, onde são gerados produtos gasosos e líquidos. Neste último tipo de pirólise, o gás produzido possui um poder calorífico médio de 13 a 21 MJ/Nm³. Os líquidos são denominados óleo de pirólise que contém uma mistura complexa de hidrocarbonetos (COSTA, 2006).

Tabela 2.7 - Utilização dos produtos de pirólise (HENRIQUES, 2012)

Produtos da Pirólise	Utilização
Compostos Gasosos (Gás de Síntese)	H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ e hidrocarbonetos gasosos, que podem ser usados como combustível.
Compostos líquidos (Bio óleo)	Utilizados como matéria-prima de indústria ou como combustível, de um modo direto ou por conversão.
Compostos sólidos (Resíduo com presença de carbono, Carvão Vegetal ou Ativado)	Usado na indústria do aço

O processo de pirólise ocorre no interior de um reator, do qual resulta um gás rico em hidrogênio e hidrocarbonetos gasosos, e uma mistura de carbonetos líquidos. Os gases resultantes podem ser utilizados para alimentar o reator na forma de energia térmica, para a produção de combustíveis, ou ainda produção de energia quando queimado num motor (SAIOTE, 2012).

A partir destas informações, torna-se interessante estudar a viabilidade da utilização de resíduos plásticos como uma fonte renovável de energia em um processo de pirólise de forma a obter um gás com alto poder calorífico.

2.5.1 Utilização de plásticos na pirólise

Os plásticos estão cada vez mais presentes na nossa vida cotidiana, incluindo roupas, artigos esportivos, edificações, automóveis, aviões, aplicações médicas, entre muitos outros. Isto devido a sua enorme diversidade e versatilidade, características estas que proporcionam uma variedade enorme de produtos, avanços tecnológicos, economia de energia, comodidade, entre outros benefícios para a sociedade (OLIVEIRA, 2012).

As substâncias utilizadas como matéria-prima na preparação de plásticos são oriundas principalmente do petróleo e são conhecidas como monômeros. O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, principalmente de hidrocarbonetos. Nas refinarias, a partir do processo de destilação fracionada do óleo cru, obtêm as várias frações: como o gás liquefeito, gasolina, nafta, querosene, óleo diesel, óleo lubrificantes entre outros. Os monômeros são obtidos através da nafta, que é submetida a um processo de craqueamento térmico (aquecimento com a presença de catalisadores), e dão origem a várias substâncias, como o etileno, butadieno, propileno, buteno, isobutileno, conhecidos como petroquímicos básicos. Estes, por sua vez, são transformados nos petroquímicos finos, como o polietileno, policloreto de vinila, polipropileno, etc (PIATTI; RODRIGUES, 2005).

O petróleo é constituído por uma mistura de compostos químicos, principalmente hidrocarbonetos. Nas refinarias ocorre o processo de destilação fracionada do óleo cru, e são obtidas várias frações, que estão representadas na figura 2.10, são elas: o gás liquefeito, a nafta, a gasolina, o querosene, o óleo diesel, as graxas parafínicas, os óleos lubrificante e o piche (PIATTI; RODRIGUES, 2005).

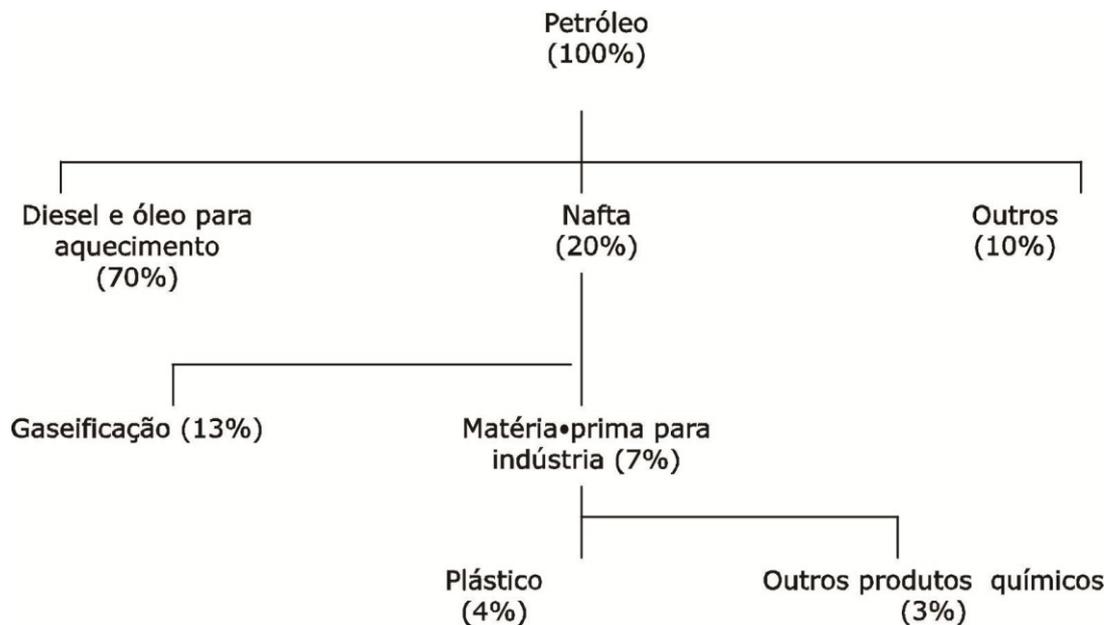


Figura 2.10 – Esquema de obtenção de plásticos a partir do petróleo (PIATTI; RODRIGUES, 2005)

De acordo com o comportamento térmico durante o processamento, os polímeros plásticos podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos. Os termoplásticos possuem a característica de serem moldáveis, pois amolecem quando aquecidos. Esse processo pode ser repetido inúmeras vezes e a degradação do polímero é mínima. Os termofixos não se moldam tão facilmente com aquecimento. Durante o processamento, esses polímeros ainda são moldáveis, tornam-se rígidos ao final do processo e resistentes ao aumento de temperatura (OLIVEIRA, 2012).

Os principais polímeros termoplásticos são: acrílicos, celulósicos, cloreto de polivinila (PVC), etil vinil acetato (EVA), poliamidas (nylons), polietileno (PE), polietileno tereftálico (PET), policarbonato e polipropileno (PP). Os principais termofixos são: aminoplásticos, epóxis, fenólicos (fenol formaldeído), poliésteres e silicones (OLIVEIRA, 2012).

A tabela 2.9 apresenta dados sobre o poder calorífico de diversos materiais quando são incinerados. A incineração é um processo que converte resíduos combustíveis em cinzas e resíduos não combustíveis, utiliza de altas temperaturas, na faixa de 600 a 1100°C, diminuindo significativamente o volume e massa do material original em até 90% e garante a destruição de todos os microorganismos patogênicos. Formam-se produtos gasosos e líquidos neste processo. Os gasosos são constituídos essencialmente por vapor de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio e azoto e os sólidos cinzas, carbono fixo e escórias (COSTA, 2006).

Tabela 2.8 – Poder Calorífico de diversos materiais (COSTA, 2006)

Material	Poder Calorífico [kJ/kg]
Polietileno	46286
Polipropileno	46169
Poliestireno	41401
Mistura de plástico	32795
Pneus	32097
Borracha	25352
Papel de jornais	18607
Cabedal	17746
Caixas de cartão	16281
Têxteis	16049
Madeira	15584
Média para RSU (Resíduos Sólidos Urbanos)	10447 a 11164
Resíduos de jardim	6978
Resíduos de alimentos	6047
Óleo combustível	48611
Carvão	22329

Pela tabela 2.8 nota-se que os plásticos possuem um poder calorífico muito alto (comparáveis com combustíveis comuns), devido a sua composição. Por este motivo a busca por um melhor reaproveitamento destes materiais é na utilização como combustível, o que torna uma boa alternativa para tratar a questão de resíduos gerados pela utilização dos plásticos.

No Brasil se consome por ano cerca de 35 kg/pessoa de plástico, enquanto a média mundial consome 40 kg/pessoa, segundo dados da Abiplast. Nos países desenvolvidos, como EUA e Japão, o consumo chega a quase 100 kg/pessoa, o que gera preocupação com relação aos efeitos nocivos do crescimento do consumo de plásticos sem uma correta destinação para os resíduos.

Os polímeros são identificados através de códigos como mostra a figura 2.11. Esta figura apresenta também a principal utilização e a estrutura de cada um dos polímeros. A tabela 2.9 apresenta a densidade dos polímeros em comparação com a da água.

Código de identificação de plásticos	Principais usos	Polímero
 01 PET	Garrafas de refrigerantes, de óleos de cozinha e boiões de plástico.	$-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-$ Politereftalato de etila (PET)
 02 PE-HD	Garrafas de detergentes, pacotes de leite e garrafas de compressão.	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ High density polyethylene - Polietileno de alta densidade
 03 PVC	Tubos de canalização, vedações, capas impermeáveis, discos de vinil.	$-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$ Policloreto de vinila (PVC)
 04 PE-LD	Sacos de plástico, contentores, capas impermeáveis	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ Low density polyethylene - Polietileno de baixa densidade (pode conter algumas ramificações)
 05 PP	Tampas de garrafas de água, palhas de beber, fibras industriais, recipientes usados no forno microondas.	$-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ Polipropileno (PP)
 06 PS	Brinquedos, copos de bebidas, cassetes VHS, embalagens e tabuleiros de comida <i>take-away</i> .	$-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$ Poliestireno (PS)
 07 O	Recipientes de comida como <i>tupperwares</i> , recipientes de ketchup.	Outros tipos de resinas de plásticos (exemplos, Poliuretano, Poliamida)

Figura 2.11 – Código de classificação de polímeros, aplicações e estrutura (Adaptado KATZ, 1998)

Tabela 2.9 - Densidade da água e de plásticos mais comuns (Adaptado KATZ, 1998)

Substância	Densidade [g/cm ³]
Água	1,0
PET	1,38 – 1,39
PEAD / PE-HD	0,95 – 0,97
PVC	1,16 – 1,35
PEBD / PE-LD	0,92 – 0,94
PP	0,90 – 0,91
OS	1,05 – 1,07

A pirólise mostra-se um processo vantajoso à medida que permite a reciclagem de plásticos ou compósitos que não possam ser eficientemente reciclados através de outros meios, como por exemplo, por reciclagem mecânica. Este é um processo que admite um grau relativamente elevado de contaminantes presentes nos resíduos plásticos, e que possuem uma grande flexibilidade nas suas condições de operação. A gama de temperaturas utilizadas pode ir desde valores inferiores a 400°C até valores acima de 600°C, e o tempo de resistência dos produtos no interior do reator varia desde frações de segundo até horas (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006).

A degradação térmica de polímeros pode também ser realizada na presença de catalisadores, denominados zeólitas, visando aumento do grau de conversão e seletividade dos produtos obtidos. Uma grande vantagem da pirólise em relação à combustão é a redução de 5 a 20 vezes em volume do produto gasoso, conduzindo a uma considerável economia na purificação do gás obtido. Adicionalmente é possível obter hidrocarbonetos e, em alguns casos, produtos químicos brutos com alto valor comercial (SPINACÉ E PAOLI, 2005).

A figura 2.12 representa esquematicamente e simplificado um reator para a realização da pirólise. Onde os plásticos são adicionados no reator, após há a retirada do oxigênio, então é fechado e as serpentinas aquecem o reator a ponto de fornecer energia para o começo do processo de pirólise. Assim que começa a produção dos gases, estes são transportados pela tubulação e podem ser armazenados ou já passam para um processo de queima. Após a produção dos gases, os rejeitos continuam no reator que deve ser limpo para a realização de um novo processo.



Figura 2.12 – Exemplo simplificado de um reator

Honus et al. (2018) realizaram um experimento de pirólise com diferentes plásticos, PET, PP, PE, PVC, PS e mistura de plásticos. Amostras contendo 500 mg de cada, colocadas em um reator, isento de ar, e aquecido por uma espiral de aquecimento elétrico a temperaturas de 500, 700 e 900 °C, durante uma hora (60 minutos).

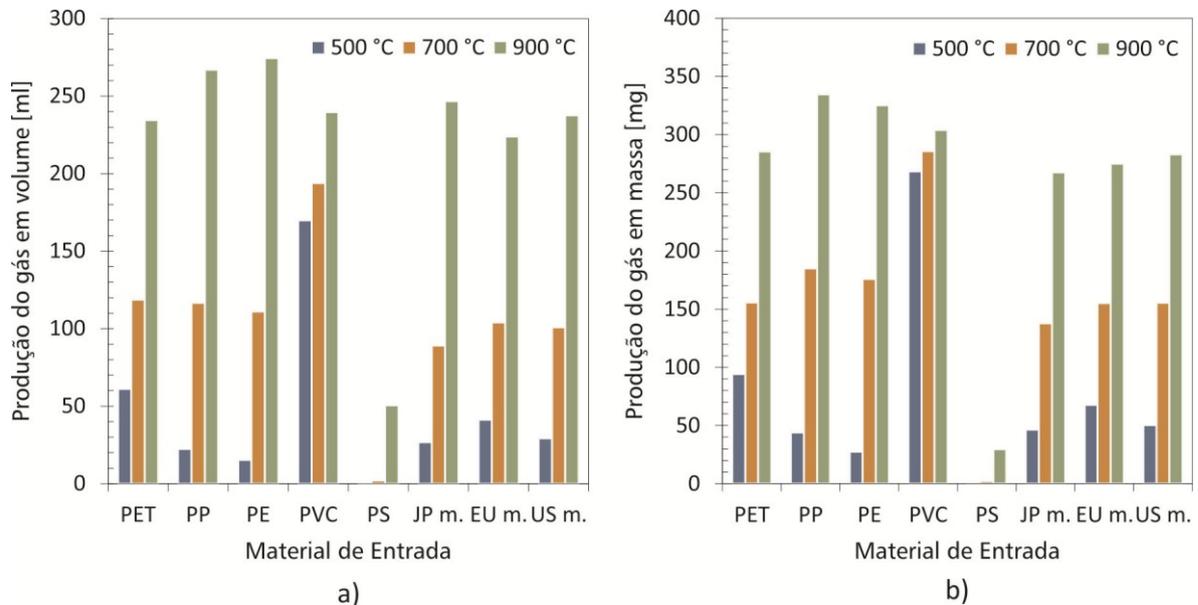


Figura 2.13 – Produção de gases em a) volume e b) massa (Adaptado de HONUS et al., 2018)

Na Figura 2.13 mostra a quantidade em: a) volume e b) massa produzidos a cada 500 mg de plástico no reator. JP m. representa a mistura japonesa de plásticos, EU m. representa a mistura europeia, e US m. a mistura dos USA. A tabela 2.10 mostra a porcentagem em massa de cada plástico que compõe as misturas.

Tabela 2.10 - Composição das misturas plásticas (Adaptado de HONUS et al., 2018)

Composição	Mistura de plásticos (% em massa)		
	JP m.	EU m.	US m.
PET	16.90	22.88	15.35
PP	22.83	14.89	17.95
PE	32.57	31.97	48.33
PVC	6.13	14.05	7.16
PS	21.56	16.20	11.21

Através da figura 2.13, pode-se observar que a massa de gás produzido aumenta com o aumento da temperatura do processo. Os rendimentos em massa dos gases produzidos pelas misturas foram muito semelhantes às mesmas temperaturas. Se

incluirmos os materiais de entrada na comparação, assim como as temperaturas dos processos, as combinações mais adequadas de materiais e temperatura para a produção de gás de síntese foram o PP, PE e PVC. O PS sofreu a pirólise apenas a 900°C, as temperaturas de 500 e 700°C não conseguiram realizar o processo de transformação, o que é atribuído a presença de anéis de benzeno muito estáveis na matriz polimérica do PS, que não são facilmente decompostos em gases.

Honus et al. (2018) ainda através de um cromatógrafo compôs uma tabela com a porcentagem em volume dos constituintes do gás de pirólise dos diferentes tipos de plástico e misturas nas três temperaturas de trabalho, 500°C, 700°C e 900°C. Estes dados estão expressos na tabela 2.11 e auxiliam na obtenção dos valores de energéticos que cada gás pode proporcionar.

Tabela 2.11 – Composição volumétrica dos gases de pirólise (Adaptado de HONUS et al., 2018)

Material	Temperatura [°C]	Composição [vol%]													
		CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₈	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₂	CO ₂
PET	500	37.8	6.7	1.2	3.3	0.1	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	49.8
	700	41.2	12.7	7.5	4.4	0.3	0.4	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0
	900	34.5	19.5	9.7	2.5	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.6
PP	500	0.0	14.2	4.4	1.0	6.7	36.2	2.1	6.3	0.0	22.0	0.7	0.0	6.5	0.0
	700	0.0	9.1	13.7	12.0	8.2	36.5	1.4	16.4	0.5	0.9	1.2	0.0	0.1	0.0
	900	0.0	15.1	27.5	20.8	4.3	18.0	1.0	8.7	0.4	1.5	2.1	0.6	0.0	0.0
PE	500	0.0	17.9	9.3	7.8	8.0	10.0	9.9	10.4	8.9	4.2	5.5	0.0	8.1	0.0
	700	0.0	7.7	15.6	29.7	7.0	15.1	1.9	10.8	1.7	1.1	4.7	1.1	3.7	0.0
	900	0.0	14.2	23.6	37.5	4.0	10.5	0.6	5.9	0.5	0.3	1.8	0.6	0.5	0.0
PVC	500	0.0	40.4	32.5	4.6	11.2	2.4	4.0	1.0	1.7	1.4	0.4	0.4	0.0	0.0
	700	0.0	52.5	24.4	6.7	6.7	4.7	1.5	2.1	0.9	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0
	900	0.0	67.9	20.6	7.8	0.9	1.5	0.0	0.6	0.0	0.2	0.3	0.1	0.0	0.0
PS	500	0.0	0.0	27.4	25.0	0.0	22.5	0.0	25.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	700	0.0	0.0	38.8	43.3	2.1	11.4	0.0	3.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	900	0.0	45.4	28.3	23.7	1.3	1.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
JP m.	500	35.0	0.0	5.3	3.8	3.2	9.3	2.3	2.1	1.2	8.2	1.1	0.0	2.8	25.6
	700	15.1	7.4	14.0	15.7	6.7	16.7	1.4	8.5	0.8	2.5	2.1	0.7	2.2	6.1
	900	11.3	19.2	25.0	22.7	4.0	9.1	0.6	4.1	0.3	0.5	0.5	0.4	0.0	2.4
EU m.	500	41.3	0.0	5.5	4.0	2.6	5.5	1.9	1.5	1.1	4.2	0.4	0.0	1.2	30.9
	700	19.5	8.4	13.8	14.4	6.8	13.1	1.6	5.6	0.8	1.8	1.4	0.6	1.6	10.0
	900	13.8	13.5	22.8	22.5	4.0	9.2	0.3	4.2	0.3	0.6	0.6	0.4	0.2	7.6
US m.	500	33.0	0.0	5.9	5.0	3.8	8.8	3.1	2.9	1.9	6.5	1.4	0.0	2.2	25.5
	700	13.4	6.8	14.5	18.6	7.1	15.6	1.6	8.7	1.0	2.1	2.8	0.9	1.3	5.1
	900	10.2	14.6	22.7	27.1	3.5	10.0	0.4	4.9	0.4	0.7	0.7	0.4	0.2	4.3

2.6 Justificativa para o desenvolvimento deste trabalho

Com base nos dados apresentados, este trabalho busca-se estudar a viabilidade da aplicação de um gás de pirólise, proveniente de plásticos, na mistura com o ar em um motor com ciclo tipo Otto buscando uma diminuição no consumo de combustível com a adição de

uma vazão constante do gás. Estuda-se também a possível produção do gás de pirólise no próprio veículo com o calor produzido pela combustão que é liberada nos gases de escape, por meio da construção de um pequeno reator acoplado no escapamento do veículo. E proporcionar uma alternativa quanto ao descarte de resíduos plásticos, buscando um melhor aproveitamento.

Nos capítulos seguintes serão apresentados: a metodologia do experimento, a discussão dos resultados e a conclusão do trabalho. Na metodologia serão apresentados o memorial de cálculos, os pontos abordados para a realização da simulação e como seria a possível implementação do sistema em um veículo. Nos resultados será apresentada a validação da simulação comparando com os dados da literatura e também tabelas e gráficos quantificando os resultados obtidos, e com estes dados realizar uma análise e discutir sobre os valores encontrados. Na conclusão verificar a viabilidade ou não do experimento realizado.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3.1 Modelagem e simulação do problema

O modelo foi desenvolvido sobre a plataforma EES (Engineering Equation Solver), este software utiliza o método de Newton-Raphson para solucionar sistemas lineares. O EES identifica e agrupa as equações que devem ser resolvidas simultaneamente, além de fornecer funções de propriedade matemática e termofísicas já incorporadas, úteis para cálculos de problemas de engenharia.

Os sistemas de equações serão obtidos através dos balanços de massa, propriedades dos gases, por equações de energia, primeira lei da termodinâmica, equações para o consumo.

As propriedades termodinâmicas dos gases, como: massa molar, densidade e entalpia, serão utilizadas as disponibilizadas pelo EES.

Algumas considerações simplificadoras foram adotadas para a modelagem do sistema, como: não é considerada a mudança de fase das substâncias quanto ao balanço de energia, consideradas gases secos, ou seja, sem a presença de umidade, a princípio a reação de combustão é estequiométrica, onde todo o combustível é queimado.

A combustão será realizada admitindo o ar seco com, aproximadamente, 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio em moles. Para efeito de simplificar os cálculos, o nitrogênio se comporta como um gás inerte e não reage com outros elementos. Na combustão, os componentes que existem antes da reação acontecer são os reagentes e os que existem após a reação são os produtos.

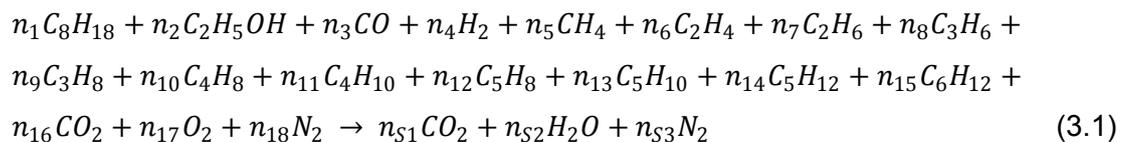
A figura 3.1 representa um esquema de um processo de combustão em regime permanente, onde apresenta os reagentes, a câmara de combustão e os produtos.



Figura 3.1 – Esquema do processo de combustão em regime permanente

3.2 Dados de referência

Como objeto de estudo a aplicação do gás de síntese em um motor de ciclo Otto, deve-se adicionar o gás junto à combustão da gasolina (80% de C_8H_{18} e 20% de C_2H_5OH) e do ar, em um primeiro momento buscando uma mistura estequiométrica, esta combustão fica no formato da equação (3.1):



Pela equação considerando que todo o combustível é queimado então tem-se a produção apenas de CO_2 , H_2O e N_2 , na saída do motor.

Com a análise dos gráficos apresentados na figura 3.2 por Honus et al. (2018) foi elaborada a tabela 3.1, quanto a produção de gases dos diferentes plásticos e misturas a cada 500 mg, em diferentes temperaturas do reator durante o período de uma hora.

Tabela 3.1 – Produção de gases em volume e massa

Material	500 °C		700 °C		900 °C	
	Massa [mg]	Volume [ml]	Massa [mg]	Volume [ml]	Massa [mg]	Volume [ml]
PET	95 (18,8%)	61	157 (31,4%)	119	285 (57%)	234
PP	43 (8,8%)	23	185 (37%)	117	334 (66,8%)	268
PE	28 (5,5%)	16	176 (35,2%)	111	325 (65%)	273
PVC	268 (53,6%)	170	286 (57,2%)	194	304 (60,8%)	240
OS	0 (0%)	0	1 (0%)	1	30 (6%)	51
JP m.	47 (9,3%)	27	138 (27,6%)	89	268 (53,6%)	247
EU m.	68 (13,4%)	41	156 (31,2%)	104	275 (55%)	223
US m.	50 (10%)	29	156 (31,2%)	101	282 (56,4%)	238

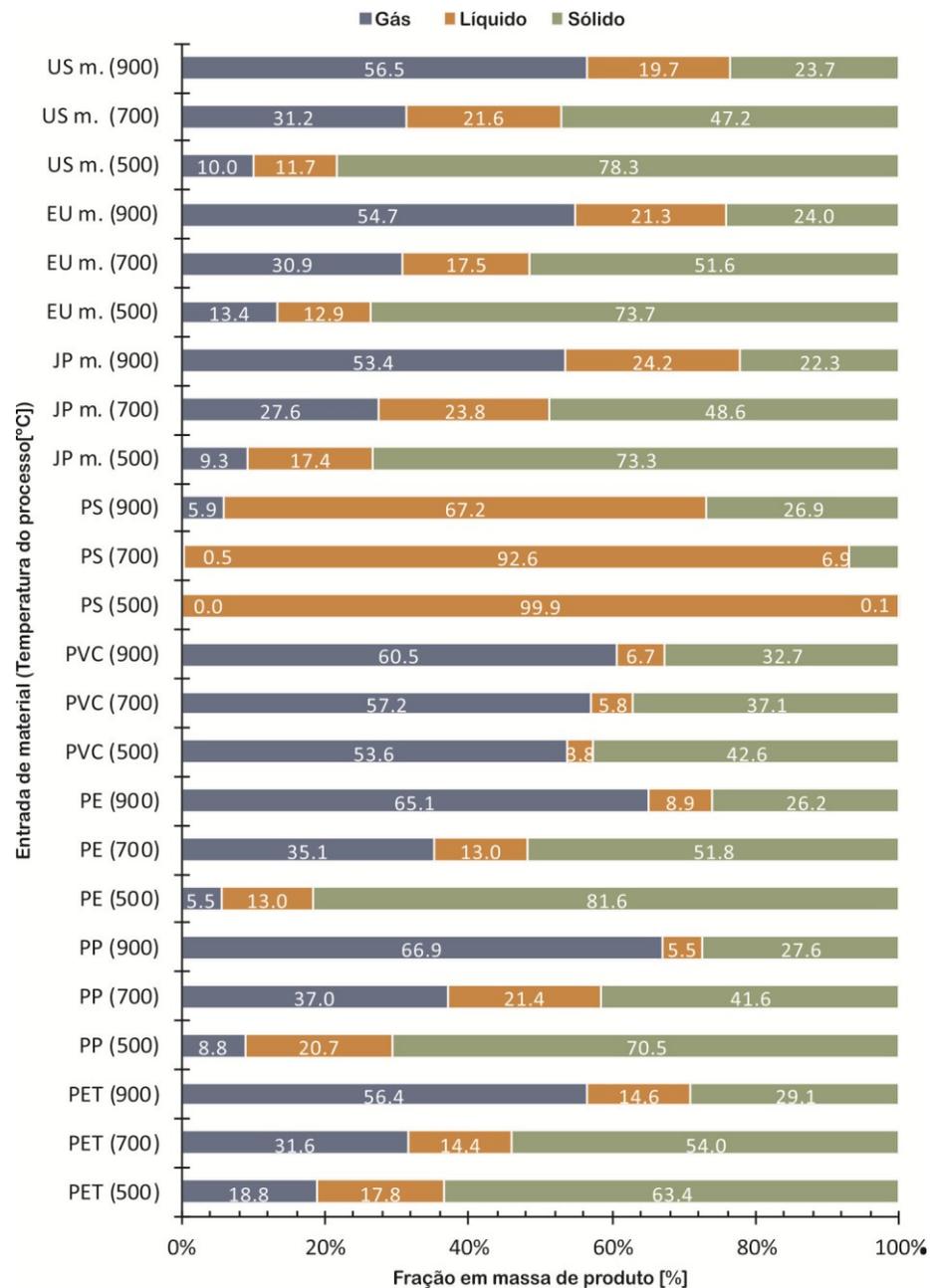


Figura 3.2 – Percentual em massa de gás, líquido e sólido produzido pelos gases de pirólise (Adaptado de Honus et al., 2018)

Dogan et al. (2017), fizeram um estudo com diversas misturas de gasolina e etanol, avaliando potência, consumo, eficiência e emissão de gases na exaustão em um motor Ford VSG 413, com potência máxima de 43 kW a 5000 rpm.

Os gráficos da Figura 3.3 apresentam os dados de potência e consumo específico de combustível com a rotação do motor. Nos gráficos a sigla E30 representa uma mistura de combustível contendo 30% de etanol e 70% gasolina, E20 20% de etanol e 80% de gasolina, E10 10% de etanol e 90% de gasolina e E0 a gasolina sem adição de etanol.

Com uma análise nos gráficos notamos que quanto maior o teor de etanol misturado com a gasolina, maiores são os consumos específicos e também há um pequeno aumento na potência do motor, devido as propriedades do etanol.

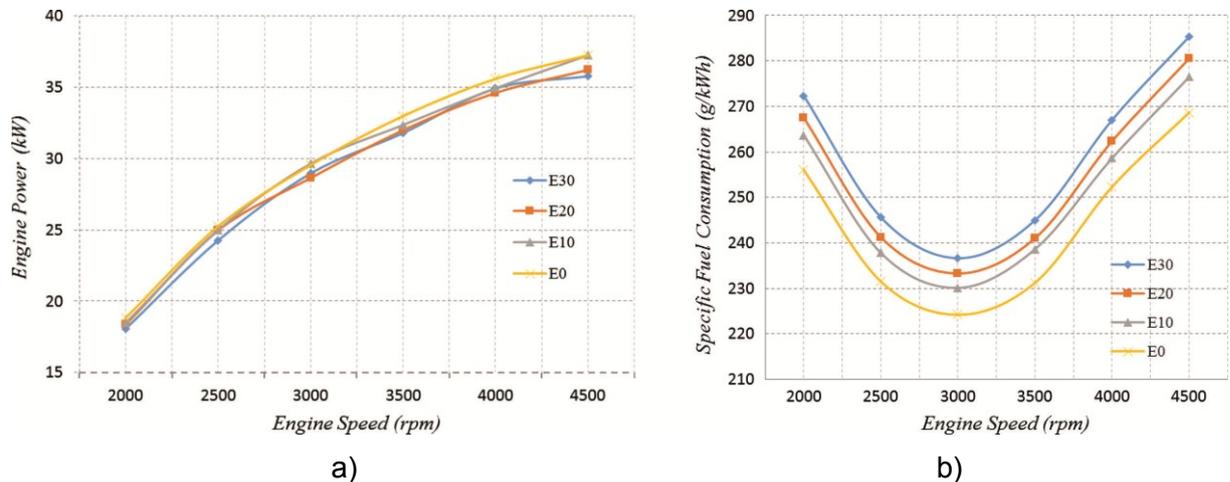


Figura 3.3 – Curvas características do motor a) Rotação x Potência e b) Rotação x Consumo específico de combustível (DOGAN et al., 2017)

A figura 3.3 apresenta dois gráficos: a) Potência x Velocidade do motor (rpm) e b) Consumo específico x Velocidade do motor (RPM), dados de Dogan et al. (2017). A partir destes gráficos construiu a tabela 3.2 para a mistura de gasolina e etanol E20 (apresenta 20% de etanol e 80% de gasolina na mistura), por apresentar uma concentração muito utilizada na literatura, obtendo o consumo em [kg/h] de combustível.

Tabela 3.2 - Dados de potencia, consumo específico e consumo da mistura E20

Rotação [rpm]	Potência [kW]	Consumo específico [g/kWh]	Consumo [kg/h]
2000	18,3	267,8	4,901
2500	24,9	241,3	6,008
3000	28,8	233,3	6,719
3500	32,0	241,0	7,712
4000	34,6	262,2	9,072
4500	36,3	280,3	10,175

A tabela 3.3 apresenta os dados, segundo CHOI et al. (2017), da temperatura dos gases de escape de acordo com o consumo de combustível e a relação ar/combustível.

Tabela 3.3 – Temperatura dos gases de exaustão (Adaptado de CHOI et al., 2017)

Consumo de Combustível [kg/h]	$R_{A/C}$	Temperatura [°C]
1,665	18,8	388
2,487	19,0	469
3,721	20,1	518
4,335	21,6	521
5,478	24,4	516
11,157	20,0	678

$R_{A/C}$: Relação ar/combustível

Segundo Choi et al. (2017) os testes foram realizados com um motor de combustão interna da Hyundai, com a variação do consumo de combustível e da relação de ar/combustível no experimento. Com estes dados, os valores para as temperaturas do escape foram medidas. Estas temperaturas foram aferidas logo após a saída do motor.

A Figura 3.4 mostra um gráfico do tempo médio que uma pessoa da cidade de São Paulo passa no trânsito. Com estas informações e as referentes ao consumo de combustível por hora, tem-se condição de estimar quanto de combustível pode ser gasto por uma pessoa em um dia em uma grande cidade.



Figura 3.4 - Infográfico de quanto tempo uma pessoa passa no trânsito em São Paulo (ESTADÃO, 2016)

Com os dados da tabela 3.2 tem-se que para a vazão de combustível utilizada por Dogan et al, (2017), e comparando com dados da tabela 3.3 de Choi et al., (2017) tem-se que a temperatura aproximada dos gases de escape para estas vazões, estão entre 516 °C e 521 °C, estes dados são indicativos de utilizar das tabelas de Honus et al. (2018), a

composição dos gases a 500 °C e suas respectivas produções em porcentagem, estes dados estão apresentados na tabela 3.1.

3.3 Princípio de conservação de massa

As equações químicas são balanceadas segundo o princípio de conservação de massa, que pode ser enunciado como a massa total de cada elemento se conserva durante a reação química. Em outras palavras, a massa total de cada elemento no lado dos produtos deve ser igual à massa total desse elemento no lado dos reagentes. O número total de átomos de cada elemento é conservado durante uma reação química, embora os elementos existam em compostos diferentes nos reagentes e produtos, este número total de átomos é igual à massa total do elemento dividido por sua massa atômica (ÇENGEL; BOLES, 2006).

$$n_{\text{elemento}} = \frac{m_c}{M_w} \quad (3.2)$$

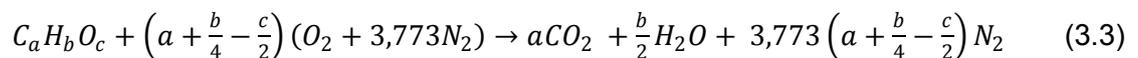
Onde:

n_{elemento} é o número de mol de cada elemento constituinte do combustível;

m_c é a massa do combustível;

M_w é a massa molar de cada elemento constituinte do combustível;

A seguir uma equação que representa a combustão completa de um hidrocarboneto de fórmula geral $C_aH_bO_c$:



Durante a reação química, algumas ligações químicas presentes nas moléculas são quebradas e novas ligações se formam, a energia destas ligações é diferente para os reagentes e produtos. Para o modelo de combustão, admitimos que os átomos de cada reagente permaneça intacto e desprezando variações de energias cinética e potencial, a variação da energia de um sistema durante uma reação química deve-se a uma mudança de estado e a uma alteração na composição química.

$$\Delta E_{\text{sist}} = \Delta E_{\text{estado}} + \Delta E_{\text{quim}} \quad (3.4)$$

Onde:

ΔE_{sist} é a variação de energia do sistema;

ΔE_{estado} é a variação de energia da mudança de estado;

ΔE_{quim} é a variação de energia na composição química;

Portanto, quando os produtos formados durante a reação química saem da câmara de reação no estado de entrada dos reagentes, apresenta $\Delta E_{estado} = 0$ e a variação da energia do sistema neste caso é decorrente apenas das variações de sua composição química.

Partindo deste princípio, considerar uma reação em regime permanente onde não há perda de massa, a variação das massas de entrada e saída seja zero ($\Delta massa = 0$), tem-se:

$$m_{ent} = m_{sai} \quad (3.5)$$

Onde:

m_{ent} é a massa de entrada no reator (reagentes);

m_{sai} é a massa de saída no reator (produtos);

3.4 Balanço de energia

Na reação de combustão, a composição do sistema ao final de um processo não é mais igual aquela do início do processo. Com isto, é preciso ter um estado de referência comum para todas as substâncias. O estado de referência é segundo a CNTP, é de 0°C e 1 atm (101,325 kPa), conhecido também como estado de referência padrão.

Durante o processo de combustão os reagentes entram na câmara de combustão nas condições padrão (0°C e 1atm) e os produtos formados durante este processo também saem às mesmas condições. Por sua vez esta é uma reação exotérmica, no qual toda a energia química é liberada na forma de calor. Este processo não envolve interações de trabalho. Assim da relação de balanço de energia em regime permanente, a transferência de calor durante este processo deve ser igual à diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes.

$$Q = \Delta H_{prod} - \Delta H_{reag} \quad (3.6)$$

Onde:

Q é a quantidade de calor que sai da câmara de combustão;

ΔH_{prod} é a variação da entalpia dos produtos da reação;

ΔH_{reag} é a variação da entalpia dos reagentes da reação;

Como os reagentes e os produtos estão no mesmo estado, a variação de entalpia durante esse processo deve-se exclusivamente às alterações da composição química do sistema. A variação da energia da combustão também é dada em função das entalpias e das massas de entrada e saída.

$$\Delta E = \sum(\dot{m}_s * h_s)_{sai} - \sum(\dot{m}_e * h_e)_{ent} \quad (3.7)$$

Onde:

ΔE é a variação de energia da combustão;

\dot{m}_s é a vazão mássica de saída de cada componente;

h_s é a entalpia de saída de cada componente;

\dot{m}_e é a vazão mássica de entrada de cada componente;

h_e é a entalpia de entrada de cada componente;

3.5 Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível é a quantidade de calor liberada quando um combustível é queimado completamente em um processo em regime permanente e quando os produtos voltam ao estado dos reagentes. E pode ser descrita também como a quantidade de energia por unidade de massa (ou volume) liberada a partir da oxidação de um determinado combustível.

$$PC = \frac{\Delta E}{m_c} \quad (3.8)$$

Onde:

PC é o poder calorífico do combustível;

ΔE é a variação de energia da combustão;

m_c é a massa de combustível da reação;

3.6 Cálculo de consumo

Com um valor de vazão mássica de combustível e sua respectiva densidade em estado líquido, determinam-se os cálculos para o consumo de combustível, o gasto em reais e a autonomia que este combustível irá proporcionar. Com os dados da Figura 3.4 tem-se um parâmetro de referência quanto ao tempo médio de uma pessoa no trânsito. Com base neste valor tem-se a referência para a aquisição dos dados. Primeiro descobrir a massa em quilogramas a partir da vazão do combustível e do tempo de referência.

$$m = \dot{m} * T_{REF} \quad (3.9)$$

Onde:

m é a massa de combustível em quilogramas;

\dot{m} é a vazão mássica do combustível;

T_{REF} é o tempo de referência;

Com o cálculo da massa de combustível e com o valor da densidade encontra-se a massa em litros.

$$m_l = \frac{m}{\rho_c} \quad (3.10)$$

Onde:

m_l é a massa de combustível em litros [L];

m é a massa de combustível em quilograma [kg];

ρ_c é a densidade do combustível [kg/L];

De posse do volume em litros que foi utilizada durante o tempo de referência, encontra-se o valor em reais do consumo de combustível.

$$C_r = m_l * Val_{comb} \quad (3.11)$$

Onde:

C_r é o consumo em reais do combustível.;

m_l é a massa de combustível em litros [L];

Val_{comb} é o valor do combustível em reais por litros;

3.6.1 Consumo do gás de síntese

Após a geração do gás de síntese pode-se determinar o seu consumo para uma determinada massa de plástico no reator, calcular para um tempo determinado a energia da combustão e ainda, qual a economia de gasolina teram com a adição de cada gás.

Primeiramente, deve-se estabelecer quais os parâmetros de entrada, como: tempo de consumo do gás, massa de plástico com base no tamanho do reator e a energia pretendida na combustão. Com estes dados pode-se determinar a vazão de gás e a porcentagem que este gás representa na combustão.

$$m_{reator} = m_{plástico} * \frac{wt}{100} \quad (3.12)$$

Onde:

m_{reator} é a massa de gás no reator;

$m_{plástico}$ é a massa de plástico no reator;

wt é a porcentagem de conversão do plástico em gás de síntese (dados da tabela 3.1);

Com a massa de gás determinar a vazão de gás para um tempo de consumo determinado.

$$\dot{m}_{gas} = \frac{m_{reator}}{T_{REF}} \quad (3.13)$$

Onde:

\dot{m}_{gas} é a vazão mássica de gás;

m_{reator} é a massa de gás no reator;

T_{REF} é o tempo de referência;

Com o cálculo da energia da combustão pretendida com base na combustão apenas da gasolina, adicionou-se uma vazão constante do gás e determinamos o quanto de consumo de gasolina a adição do gás proporcionou.

Primeiramente, com o valor da energia da combustão da gasolina deve-se descobrir qual a vazão mássica de gás é necessária para manter esta energia, aplicando a equação (3.7):

$$\Delta E = \sum(\dot{m}_s * h_s)_{sai} - \sum(\dot{m}_c * h_c)_{ent} - \sum(\dot{m}_{gas} * h_{gas})_{ent} \quad (3.14)$$

Deixando apenas a vazão mássica de gás em evidência tem-se:

$$\sum \dot{m}_{gas}_{ent} = \frac{(\sum(\dot{m}_s * h_s)_{sai} - \sum(\dot{m}_{cnova} * h_c)_{ent}) - \Delta E}{\sum h_{gas}_{ent}} \quad (3.15)$$

Onde:

\dot{m}_{gas}_{ent} é a vazão mássica de gás na entrada;

h_{gas}_{ent} é a entalpia do gás na entrada;

\dot{m}_{cnova} é a vazão mássica de combustível com a adição do gás;

h_c é a entalpia do combustível;

Com o valor da vazão mássica de combustível e de gás pode-se determinar a porcentagem do gás sobre a energia total através da equação (3.16).

$$P = \frac{\dot{m}_{gas}}{\dot{m}_{gas} + \dot{m}_c} \quad (3.16)$$

A partir do valor do combustível pode-se determinar a economia em reais que a adição de gás proporciona.

$$E = (\dot{m}_c - \dot{m}_{cnova}) * \left[\frac{T_{REF} * Val_{comb}}{\rho_c} \right] \quad (3.17)$$

Onde:

E é a economia em reais;

\dot{m}_c é a vazão mássica de combustível de referência [kg/s];

\dot{m}_{cnova} é a vazão mássica de combustível com a adição do gás de síntese [kg/s];

Val_{comb} é o valor do combustível em reais por litro;

T_{REF} é o tempo de referência em segundos [s];

ρ_c é a densidade do combustível [kg/L];

A figura 3.5 representa a lógica da simulação realizada no EES através de um fluxograma simplificado, o código está disponibilizado no anexo II.

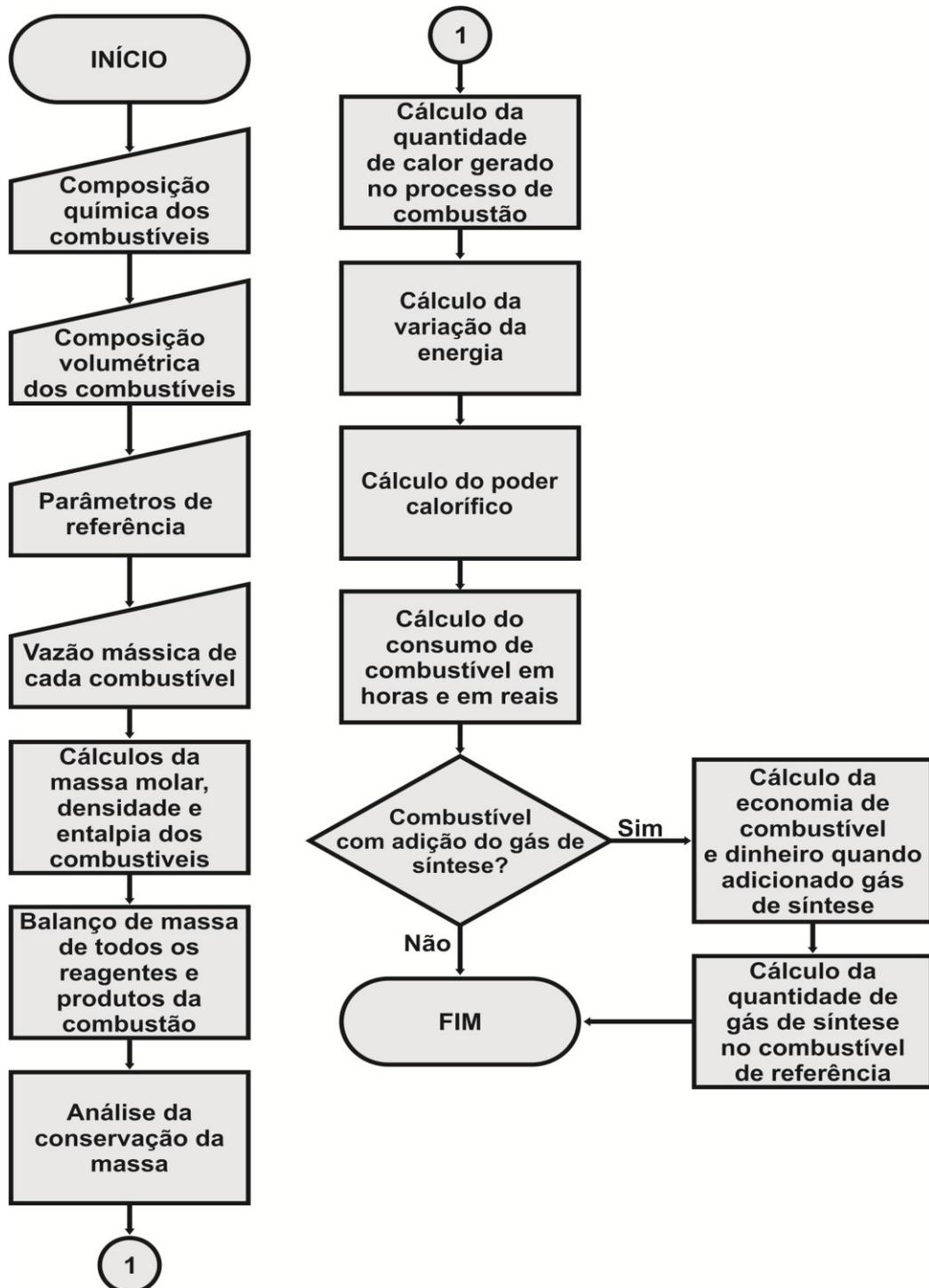


Figura 3.5 – Fluxograma da simulação da combustão

3.7 Aplicação em um motor ciclo Otto

A aplicação do gás no motor é semelhante ao do gasogênio veicular, apresentada no Capítulo II, a mistura do gás ocorre junto com o ar no coletor de admissão antes da entrada na câmara de combustão. A vazão de gás é controlada por válvulas que mantêm a vazão de gás constante durante todo o processo. Quando tem-se a primeira partida do veículo não há a produção imediata do gás, após algum tempo o gás é adicionado e misturado com o ar. Quando o veículo desliga e, ainda contém gás no reator o sistema se mantém fechado mantendo a pressão do sistema, assim que o carro é religado o sistema ainda está pressurizado e o gás é injetado no mesmo momento. Com a adição do gás o controle da quantidade de gasolina que serão injetadas é realizado pela ECU (Unidade de Controle Eletrônico) com os dados obtidos pela sonda lambda.

O reator será instalado após a saída dos gases de escape do motor e antes da sonda lambda para o maior aproveitamento da energia dos gases. Com os plásticos no reator, os gases de escape circularam ao redor do reator mantendo sua temperatura para a realização da pirólise, assim que o gás é produzido e todo o plástico foi transformado, há a necessidade de realimentação do reator para a produção de outra porção de gás.

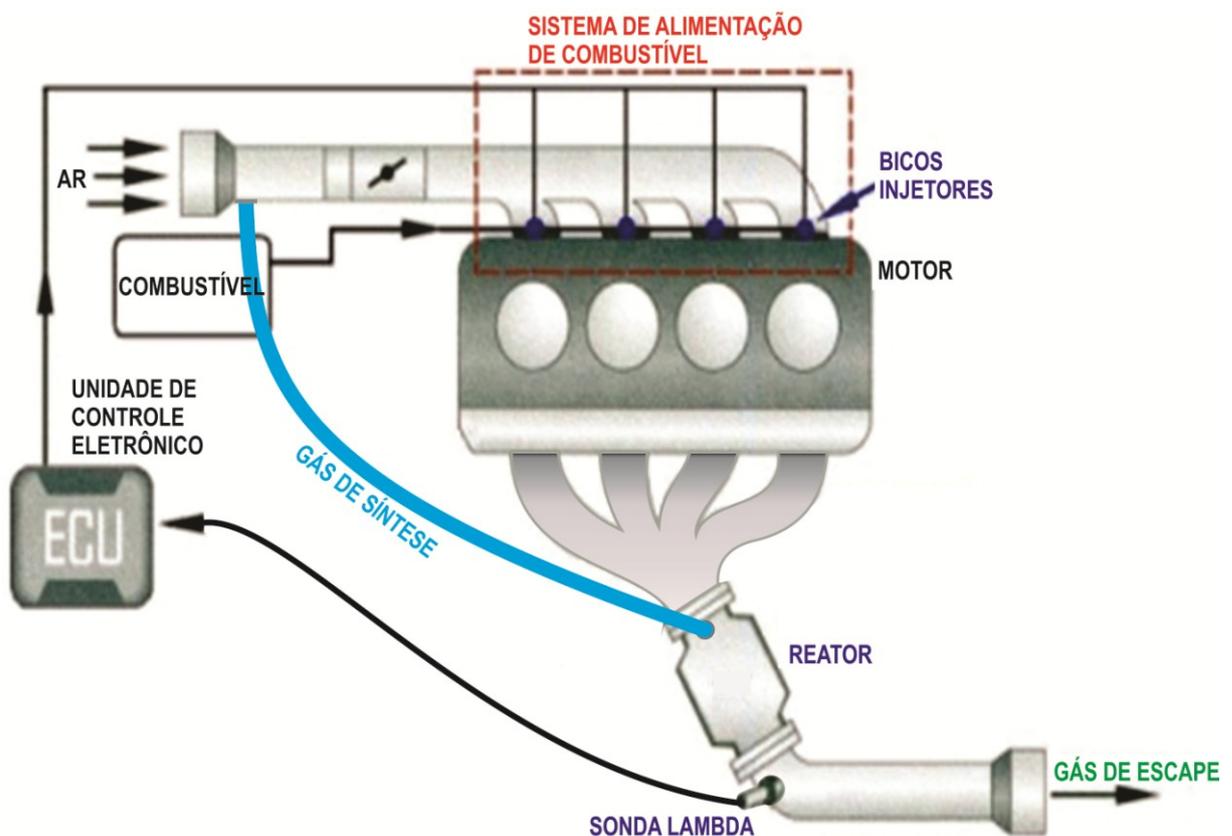


Figura 3.6 – Esquema de instalação do reator e mistura do gás de síntese com o ar

A figura 3.6 mostra um esquema simplificado de como é a instalação do reator e onde será feita a mistura do gás de síntese com o ar. O reator será dimensionado semelhante à dimensão de um catalisador como apresenta a figura 3.7, para que sua instalação seja fácil, não mude as características do veículo e o peso do reator não influencie no peso do veículo.

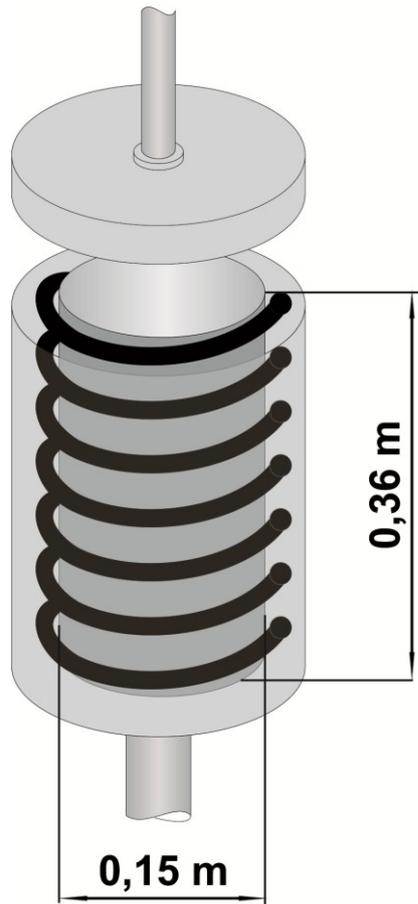


Figura 3.7 – Dimensões do reator considerado na simulação

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Validação do experimento

Como meio de validar a simulação que os autores Honus et al., (2018), disponibiliza em seu trabalho valores para o poder calorífico dos gases de síntese e suas respectivas densidades, dados estes dispostos na tabela 4.1 e nos gráficos das Figura 4.1 e 4.2, comparando os valores da literatura com os valores calculados pela simulação.

Tabela 4.1 – Valores do poder calorífico e densidade para diferentes gases de acordo com o material de entrada

Material	PC _{exp} [kJ/kg]	PC _{teórico} [kJ/kg]	Diferença [%]	Densidade _{exp} [kg/m ³]	Densidade _{teórico} [kg/m ³]	Diferença [%]
PET	5429	5800	6,39	1,514	1,52	0,39
PP	45387	40050	13,32	1,96	2,02	2,97
PE	46139	47000	1,83	1,765	1,82	3,02
PVC	51117	54300	5,86	0,7376	0,75	1,65
PS	46401	49700	6,64	1,56	1,59	1,89
JP m.	23562	21800	8,08	1,761	1,79	1,62
EU m.	17545	16300	7,64	1,639	1,66	1,26
US m.	23984	21300	12,6	1,741	1,78	2,19

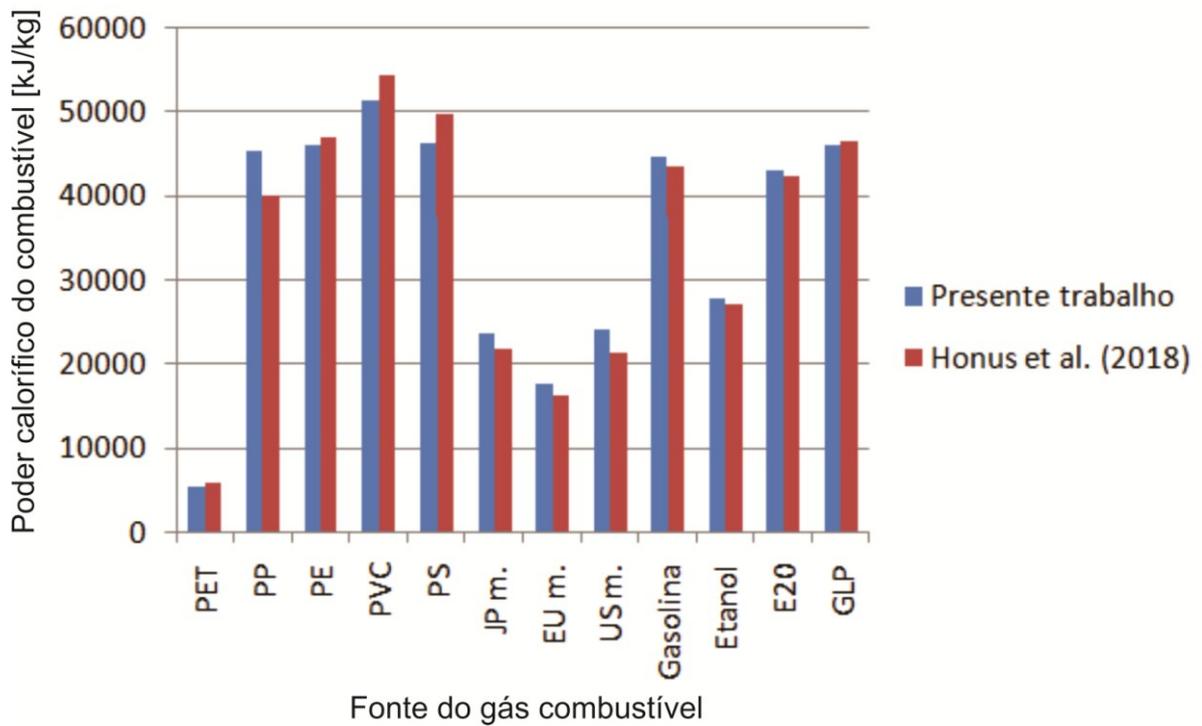


Figura 4.1 – Gráfico do poder calórico dos gases combustíveis

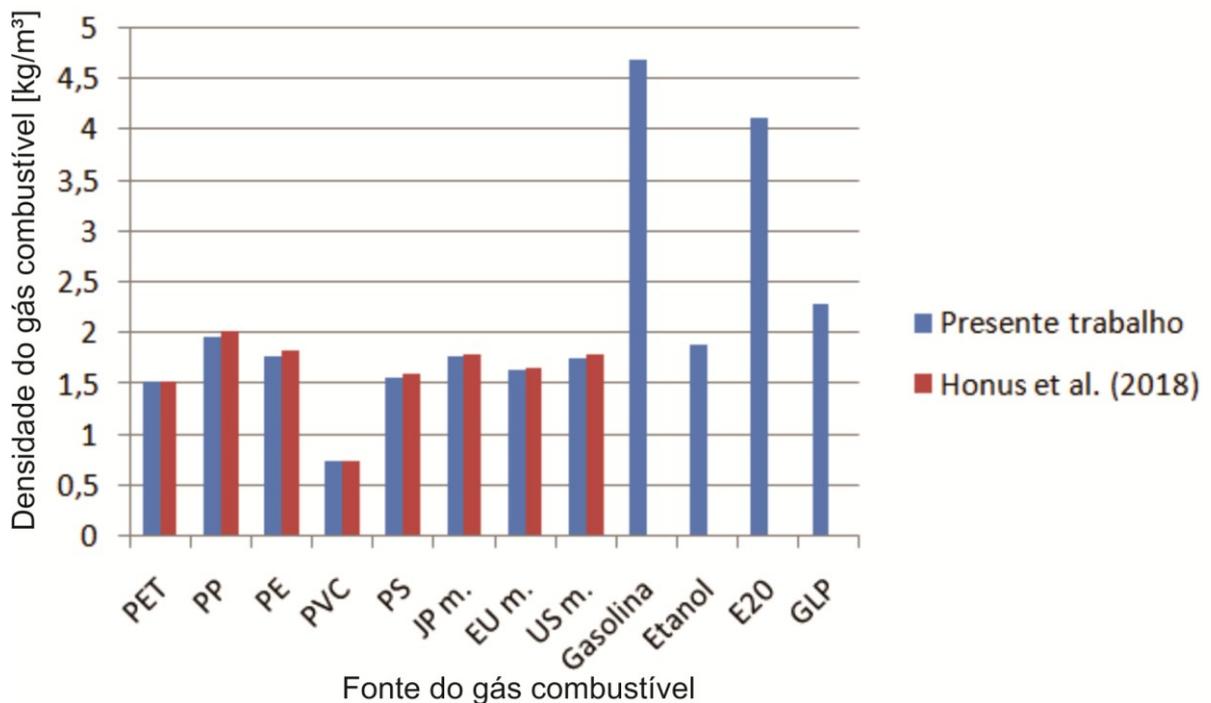


Figura 4.2 – Gráfico da densidade dos gases combustíveis

Nos gráficos das Figuras 4.1 e 4.2, tem-se a comparação do poder calorífico e da densidade dos combustíveis utilizados no experimento, gasolina (C_8H_{18}), etanol (C_2H_5OH), E20 que é o combustível com 80% de gasolina e 20% de etanol (em volume) e o GLP.

Pode-se notar que os valores dos poderes caloríficos dos combustíveis comuns e dos gases de síntese, tirando o gás proveniente do PET, possuem valores muito próximos. Já suas densidades possuem maior diferença quanto a mesma comparação, exceto para o Etanol e o GLP que possuem as densidades mais baixas.

Outra forma para a validação dos dados se dá através dos gráficos da figura 4.3, onde apresenta a energia da combustão pela fonte do gás combustível, fazendo à comparação dos gráficos a 500°C tem-se que apesar dos valores estarem distintos, tem-se a mesma tendência dos dados, onde o PET é o de menor energia e o PP e PE com maiores energias associadas.

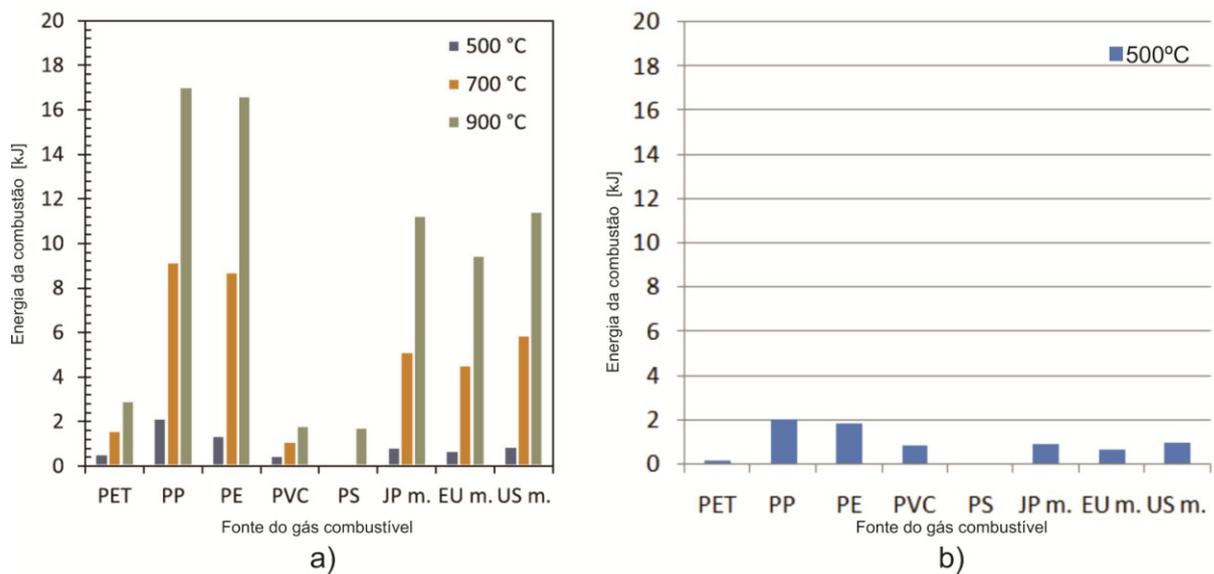


Figura 4.3 – Gráficos da energia da combustão pela fonte do gás combustível utilizado a) Segundo Honus et al., (2018) e b) Presente trabalho

4.2 Resultados obtidos

Após a validação da simulação, vários dados foram coletados para determinar a viabilidade ou não da utilização dos gases de síntese em conjunto com a gasolina para a combustão em um motor ciclo Otto.

A tabela 4.2 representa a variação da energia para um consumo de constante de gás de 0,001866 kg/s por 1 hora de operação resultando em um massa de 6,719 quilos de gás. A quantidade de plástico que é utilizada varia de acordo com a porcentagem de gás que é gerado para cada tipo de plástico ou mistura.

Tabela 4.2 – Energia da combustão e massa de plástico de plástico para uma vazão de 0,001866 kg/s de gás.

Material	Energia da combustão [kW]	Massa de plástico [kg]	Porcentagem em massa de gás para cada quilo de plástico [%]
PET	15,34	35,36	18,8
PP	166	78,11	8,8
PE	152	120	5,5
PVC	70,35	12,53	53,6
PS	0	0	0
JP m.	77,42	71,46	9,3
EU m.	53,66	49,39	13,4
US m.	77,91	67,17	10

A porcentagem de gás gerado também pode ser observada segundo Honus et al. (2018), pelo gráfico da figura 4.4. O gráfico mostra para a temperatura de 500°C de pirólise, a porcentagem em massa de gás, líquido e sólido gerado durante o processo.

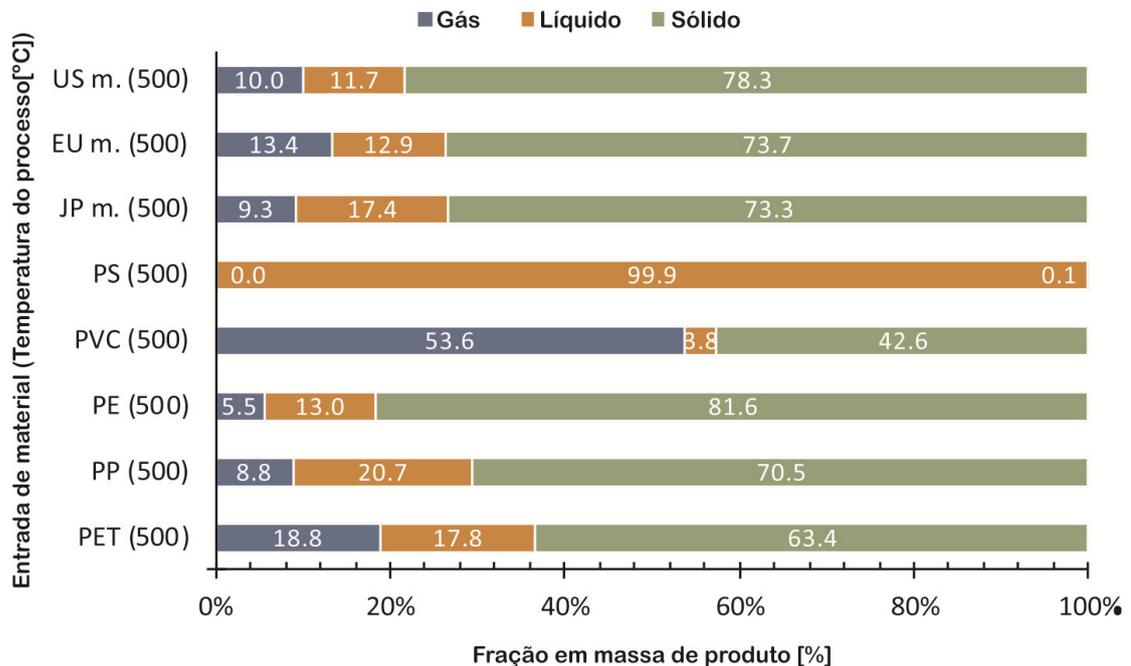


Figura 4.4 - Fração em massa de produto para a temperatura de 500°C (Adaptado Honus et al. (2018))

O gráfico da figura 4.5 representa a energia da combustão e a massa para os dados da tabela 4.2 em conjunto com os dados para a gasolina, etanol, E20 e GLP. Todos os dados estão com a mesma massa de gás combustível (6,719 quilos em 1 hora de

operação). Este gráfico representa a diferença da energia e da massa para os gases da pirólise com os combustíveis mais utilizados.

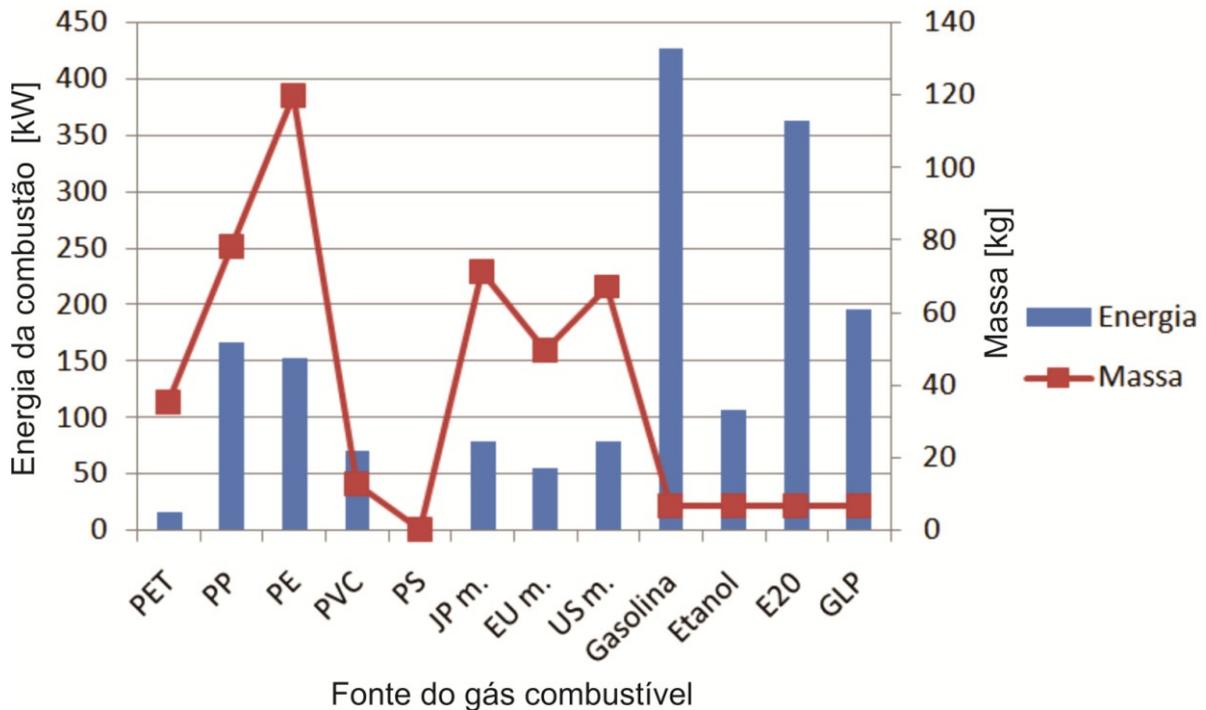


Figura 4.5 – Gráfico da variação da energia pelo combustível utilizado

Pode-se notar que a energia da combustão dos gases de síntese é bem próxima a do etanol e cerca de um terço do valor apresentado pela gasolina, vemos que apesar do alto poder calorífico dos gases combustíveis, a sua energia na combustão é relativamente baixa, isso releva que há a necessidade de uma vazão muito maior de combustível para atingir a mesma energia. O mesmo se dá para o GLP que possui alto poder calorífico, mas sua densidade e energia na combustão são baixas em relação à gasolina e a mistura E20.

Em relação à massa deve-se observar que a gasolina, etanol, mistura E20 e o GLP já são gases combustíveis, ou seja, 100% da sua massa é combustível não havendo a necessidade de conversão. Já nos plásticos a conversão deve ser feita conforme mostra a tabela 4.2 e o gráfico da figura 4.4.

O reator considerado no experimento têm uma dimensão de 0,15m de diâmetro x 0,36m de comprimento resultando em um volume de $6,185 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ e considerando uma densidade dos plásticos de 1103 kg/m^3 , que é a média das densidades apresentadas na tabela 2.10 tem-se que o reator comporta uma massa de 7,017 kg de plástico.

A partir dos dados coletados, a simulação realizada calculou a energia da combustão da mistura de E20 sem adição de gás e obteve um valor para a energia de combustão de

331,6 kW, para uma vazão de 0,001866 kg/s, durante uma hora de operação. A simulação utilizou uma massa de 7 kg de cada plástico e calculou qual a porção em massa de gás de síntese a ser adicionada na gasolina durante 1 hora de operação para alcançar a mesma energia de combustão apresentada pela mistura E20, e também pode-se observar a economia de combustível. O valor do combustível utilizado foi de R\$ 4,65 por litro e a densidade da gasolina em estado líquido é de 0,75 [kg/L]. Os resultados estão representados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Massa de gás e de gasolina na combustão com os dados de referência

Material	Massa de gás [kg]	Massa de Gasolina [kg - L]	% de massa de gás de síntese na combustão	Economia [L]	% de economia em litros
PET	1,330	6,66 – 8,880	16,6	0,36	0,86
PP	0,602	6,44 – 8,587	8,5	1,72	4,13
PE	0,392	6,552 – 8,736	5,6	1,03	2,46
PVC	3,752	5,987 – 7,983	38,5	4,53	10,87
PS	0	6,718 – 8,957	0	0	0
JP m.	0,658	6,577 – 8,769	9,1	0,87	2,10
EU m.	0,952	6,577 – 8,769	12,6	0,87	2,10
US m.	0,700	6,566 – 8,755	9,6	0,94	2,25

O gráfico da figura 4.6 apresenta um comparativo da massa de gás e de gasolina para atingir a energia de referência e também a economia em porcentagem que cada gás proporcionou, dados da tabela 4.3. Pode-se notar que a maior economia se dá com o gás de PVC que é de 10,88%, enquanto as misturas de plástico JP m., EU m., US m. e o PE ficaram entre 2,09% e 2,46%. O PS por não produzir gás a 500°C não interferiu na reação de combustão. O PET representou a menor economia de combustível 0,86%.

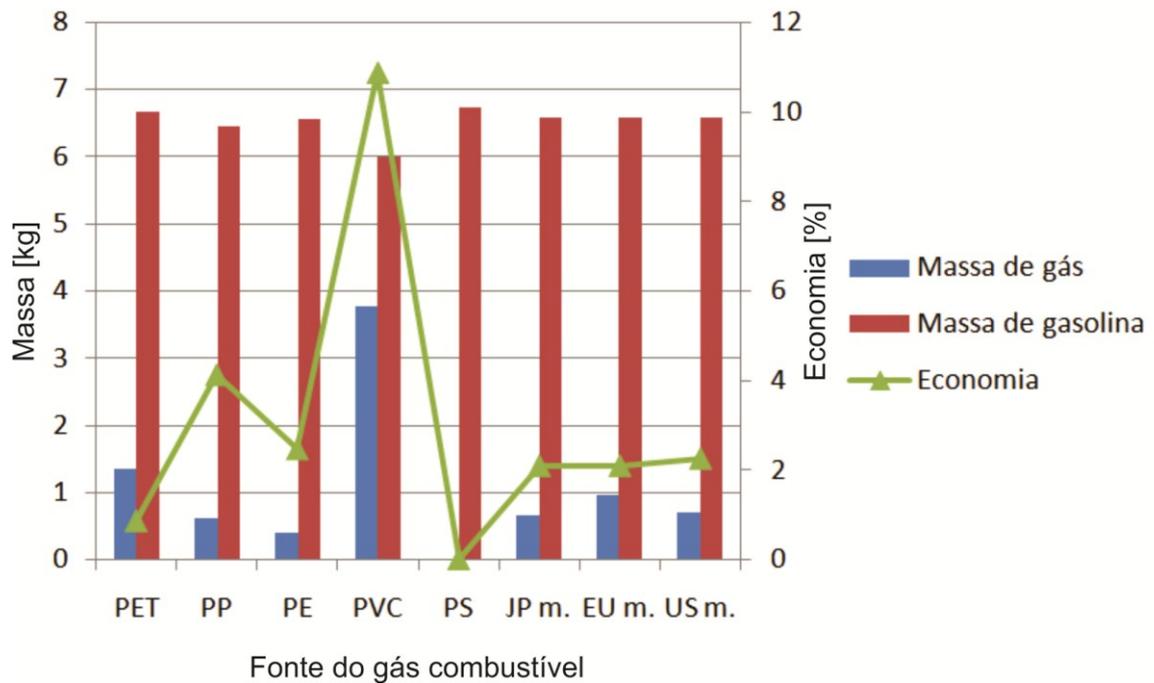


Figura 4.6 – Gráfico da massa de gás e gasolina com a economia em porcentagem para cada gás

A tabela 4.4 apresenta o quanto em massa de plástico e de combustível juntamente com a vazão de gás que é necessária para alcançar a energia de combustão de referência (331,6 kW) em uma hora de operação.

Tabela 4.4 – Quantidade em massa de combustível e vazão para a energia de combustão de 331,6 KW, para 1 hora de operação.

Material	Massa [kg]	Vazão [kg/s]
PET	834,8	0,04406
PP	170,4	0,004071
PE	285,8	0,00446
PVC	64,5	0,009604
PS	0	0
JP m.	334,3	0,008728
EU m.	333,3	0,01259
US m.	312,2	0,008672
Gasolina	5,7096	0,001586
Etanol	22,86	0,00635
E20	6,7176	0,001866
GLP	12,42	0,003452

Essas diferenças se dão pela quantidade de energia que cada gás combustível consegue fornecer a combustão. Notamos que o PET exige valores para a massa muito elevados tornando inviável para a aplicação em um veículo. O PS não apresenta vazão e nem massa, pois a 500°C não ocorre a pirólise e não há produção de gás. O valor mais próximo seria o do gás de PVC, porém seu consumo de plástico ainda é alto cerca de 64,5 quilos para conseguir suprir as necessidades, quanto que o etanol possui o consumo mais elevado dos combustíveis que é de 22,86 quilos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Com a análise dos dados tem-se que os gases provenientes da pirólise dos plásticos possuem alto poder calorífico comparável com a dos combustíveis mais utilizados em motores. Nota-se também que à medida que a temperatura do processo de pirólise aumenta a produção em massa e em volume dos gases também aumenta. A pirólise a 500°C possui a menor produção gás quando comparado a produção a 700°C e 900°C.

Em relação à energia produzida tem-se que o gás proveniente do PVC, possui o maior poder calorífico, entretanto sua energia na combustão é baixa, conseqüentemente necessita de uma massa maior de gás para uma mesma energia. O PET possui o menor poder calorífico e a menor energia na combustão. As misturas de plástico possuem valores intermediários, enquanto o PP é o que apresenta melhor energia na combustão.

No estudo os gases da pirólise a 500°C foram o que melhor representavam a aplicação, pois é o valor mais próximo para as temperaturas registradas dos gases de exaustão do motor.

Com isto, tem-se que para a aplicação em um veículo utilizando apenas a temperatura dos gases de escape para aquecer o reator, o projeto de aplicação do gás é inviável, considerando que os benefícios são baixos, devido a pouca produção do gás de síntese.

Tendo em vista na revisão que o consumo médio de plástico por brasileiro durante um ano é de 35 kg/pessoa, então por dia tem-se 0,096 kg de plástico, que resulta em uma economia considerada irrisória.

Com isto, busca-se a viabilidade por meio da compra de plásticos prensados que usualmente no mercado são vendidos a preços que variam de R\$ 0,39 a R\$ 0,70 o quilo, porém, consistem em uma mistura de vários tipos de plásticos não sendo especificada qual a porcentagem de cada tipo plástico na composição. Nos testes o consumo considerado foi de 7 quilogramas de plástico por dia, com isso o valor para a compra fica entre R\$ 2,73 a R\$ 4,90 por dia.

Se compararmos com a economia que uma mistura de plásticos (JP m. ou EU m. ou US m.) proporciona, a redução foi de 2,10% a 2,25% no consumo por litro representando uma economia de R\$ 0,0084 a R\$ 0,0093 por litro de combustível, avaliando o preço da gasolina de R\$ 4,65. Conclui-se que a compra destes plásticos prensados também não compensariam.

A proposta para projetos futuros é de aplicação dos gases de síntese para grandes escalas, visto que possuem alto poder calorífico, podendo ser utilizados como combustível, e que apesar da sua energia na combustão ser baixa pode ser compensada com uma massa grande de resíduo plástico.

Ainda pode-se estudar a produção dos gases de síntese nas temperaturas de 700°C e 900°C, visto que a produção de gás aumenta com o aumento da temperatura do processo.

E olhando do ponto de vista ambiental, o melhor aproveitamento relacionado ao descarte deste resíduo, a pirólise é um processo que produz pouco resíduo sólido quando a temperaturas mais elevadas. Com este conceito, pode-se considerar a pirólise como uma alternativa visando à diminuição da quantidade de resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIANEH, O. S., MIRSALIM, M., OMMI, F., **Combustion Development of a Bi-fuel Engine**. International Journal of Automotive Technology, v. 10, No. 1, pp. 17-25, 2009.

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2016**. Edição Especial 50 anos. São Paulo, 2016, 43p. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em 25 maio 2018.

AFONSO, D. C. B. R. S., **Pirólise Térmica e Catalítica de resíduos Plásticos**. 2013. 120 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

ANDRADE, G. S. da, **Avaliação Experimental da Duração de Combustão para Diferentes Combustíveis, em um Motor Padrão Ciclo Otto ASTM-CFR**, 2007. 154 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso 20 maio 2018.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **Resolução ANP Nº 18**, de 2.9.2004 – DOU 6.9.2004.

BARAKAT, Y., EZIS N. AWAD E IBRAHIM, V., Fuel Consumption of gasoline ethanol blends at different engine rotational speeds. **Egyptian Journal of Petroleum**. Egypt, Egyptian Petroleum Research Intitute (EPRI), v. 25, 309-315, maio 2016.

BOUNDY, B., DIEGEL, S. W., WRIGHT, L., DAVIS, S. C., **Biomass Energy Data Book**. Tennessee, Oak Ridge National Laboratory, 4 ed., 2011, 254p. Disponível em: <<https://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub33120.pdf>>. Acesso em: 18 maio 2018.

CARVALHO, M. A. S. de, **Avaliação de um Motor de Combustão Interna Ciclo Otto Utilizando Diferentes Tipos de Combustíveis**, 2011, 144 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

ÇENGEL, Y. A., BOLES, M. A., **Termodinâmica**. São Paulo, McGraw-Hill, 5 ed., 2006, 963p.

CHOI, S., BAE, J., LEE J., CHA, J., **Exhaust gas fuel reforming for hydrogen production with CGO-based precious metal catalysts**, Republic of Korea, Chemical Engineering Science 163, 206-214, Elsevier Ltd, 2017.

COSTA, P. A. da C., **Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos**, 2006, 424f. Dissertação de Mestrado – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

DOGAN, B., EROL, D., YAMAN, H., KODANLI, E., **The effect of ethanol-gasoline blends on performance and exhaust emissions of a spark ignition engine through exergy analysis**, Kirikkale, Applied Thermal Engineering 120, 433-443, Elsevier Ltd, 2017.

DUC, K. N., DUY, V. N., Study on performance enhancement and emission reduction of used fuel-injected motorcycles using bi-fuel gasoline-LPG. **Energy for Sustainable Development**. International Energy Initiative. Vietnã, v. 43, 60-67, Jan. 2018.

GIFEL, Cilindros & Sistemas. **Cilindro GNV**. Disponível em: <<http://www.gifel.com.br/cilindros-de-alta-pressao/cilindro-gnv/>>. Acesso em: 24 maio 2018.

GVR. "By 2016, Madrid will have 85% of its new buses running on natural gas." **Gas Vehicles Report**, v. 15, n. 168, Jan. 2016. Disponível em: <<http://www.ngvjournals.com/wp-content/uploads/2016/02/GVR168eneroWeb.pdf>> Acesso em: 24 maio 2018.

HALDERMAN, J. D., Automotive **Fuel and Emissions Control Systems**. Boston, Pearson Education, 3 ed., 2012, 462p.

HAO, H., LIU, Z., ZHAO, F., LI, W., **Natural Gas as Vehicle Fuel in China: A review**. China. Renewable and Sustainable Energy Reviews 62, 521-533, Elsevier Ltd, 2016.

HENRIQUES, A. J. A., **Produção de Combustíveis Líquidos por Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e Óleos Vegetais**, 2012, 99 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

HEYWOOD, J. B., **Internal Combustion Engine Fundamentals**. New York, McGraw-Hill, 1988, 917p.

HONUS, S., KUMAGAI, S., MOLNÁR, V., FEDORKO, G., YOSHIOKA, T., **Pyrolysis Gases Produced From Individual and Mixed PE, PP, PS, PVC, and PET – Part I and II: Fuel Characteristics**. República Checa. Fuel 221, 361-373, Elsevier Ltd, 2018.

HUANG, Z. et al., **Experimental Study on Engine Performance and Emissions for an Engine Fueled with Natural gas-Hydrogen Mixtures**. Engine & Fuels, 2006, 20, 2131 – 2136.

LANGV, International Association for Natural Gas Vehicles. **Current Natural Gas Vehicle Statistics**, 2018, Disponível em: <www.ngvglobal.org>. Acesso em 24 maio 2018.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Portaria nº 49, de 24 de fevereiro de 2010**.

INSTRUCTABLES, **Convert your Honda Accord to run on trash**. 2009. Disponível em: <<http://www.instructables.com/id/Convert-your-Honda-Accord-to-run-on-trash/>>, Acesso em 10 jun 2018.

KATZ, D. A., **Identification of Polymers**. 1998.

LIQUIGAS, Distribuidora. GLP – Questionamentos Técnicos. Disponível em: <www.liquigas.com.br/>. Acesso em 30 maio 2018.

MARTYR, A. J., PLINT M. A., **Engine Testing**. Theory and Practice, Amsterdam, Elsevier, 3 ed., 2007, 442p.

MORAN, M. J., SHAPIRO, H. N., BOETTNER, D. D., BAILEY, M. B., **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. United States of America, John Wiley & Sons, 7 ed., 2011, 1004p.

OLIVEIRA, M. C. B. R. de, **Gestão de Resíduos Plásticos Pós-consumo: Perspectivas para a Reciclagem no Brasil**, 2012. 104f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PETROBRAS, Gasolina Comum. Disponível em: < <http://www.br.com.br>> Acesso em: 20 maio 2018.

PIATTI, T. M., RODRIGUES, R. A. F., **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**, Maceió, EDUFAL, 2005, 51p.

QUELHAS, A. D., PASSOS, C. N., LAGE, D. F. da S., ABADIE, E., [et al]. **Processamentos de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**, Rio de Janeiro, LTC, 2º Ed, 2017, 274p.

SAIOTE, R. M. L., **Estudo da Pirólise Catalítica de Resíduos Plásticos**, 2012. 175f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

SCHEIRS, J. E KAMINSKY, W.. Feedstock Recycling and Pyrolysis os Waste Plastics: **Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels**. 2006, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex. ISBN: 0-470-02152-7.

SCHUNK, S. P., **Gasogênio; energia alternativa na agricultura**, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo, Sete Lagoas, 1983. 29f.

SERI, Solar Energy Research Institute. **Handbok of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems**. Colorado, 1988, 148p.

SPINACÉ, M. A. DA S., E DE PAOLI, M. A., **A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Campinas – SP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa., Vol.28, No. 1, 65-72, 2005.

ANEXO I

20

January 2016  Gas Vehicles Report

Worldwide NGV statistics

Country	Natural Gas Vehicles						Refuelling stations					VRA	Monthly gas consumption (M Nm3)			Last update	
	Total	Cars/LDVs	MD/HD Buses	MD/HD Trucks	Others	% of total NGVs in the world	Total	Public	Private	Plan ned	% of total fuelling stations in the world		Average consumption (actual report)	The consumption in theory	Reported consumption		
Iran	4,000,000	3,993,948	6,036	16		17.91%	2,220	2,185	35	800	8.34%	9	7300.00	737.03	990.5%	July 2014	
China	3,994,350	2,587,288	1,025,531	331,531	50,000	17.88%	6,502	6,302	200	2,913	24.42%			3810.03	0.0%	October 2014	
Pakistan	3,700,000	3,520,000			180,000	16.57%	2,997	2,997			11.25%			642.60	0.0%	August 2014	
Argentina	2,487,349	2,487,349				11.14%	1,939	1,939			7.28%	32	239.80	447.72	53.6%	July 2014	
India	1,800,000	500,000	300,000	200,000	800,000	8.05%	936	936			3.51%			163.21	0.0%	December 2013	
Brazil	1,781,102	1,781,102				7.97%	1,805	1,805			6.78%	7	144.53	320.60	45.1%	June 2014	
Italy	885,300	880,000	2,300	3,000		3.95%	1,060	1,010	50		3.98%	100	80.00	167.70	47.7%	December 2015	
Colombia	500,000	462,871	27,469	9,660		2.24%	800	800			3.00%	3	45.00	173.45	25.9%	October 2014	
Thailand	462,454	393,057	13,367	54,268	1,762	2.07%	497	471	26		1.87%			154.58	0.0%	September 2014	
Uzbekistan	450,000	450,000				2.01%	213	213			0.80%			81.00	0.0%	June 2013	
Bolivia	300,000	300,000				1.34%	178	178			0.67%	46	26.28	54.00	48.7%	August 2014	
Armenia	244,000	192,000	17,300	34,700		1.09%	345	9	336		1.30%		26.53	114.22	23.2%	December 2011	
Bangladesh	220,000	145,304	10,000	27,000	37,696	0.95%	585	585			2.20%	13	91.55	79.64	115.0%	April 2013	
Egypt	207,617	205,000	2,270		347	0.93%	181	177	4		0.68%		57.11	43.73	130.6%	September 2014	
Peru	183,786	183,775	11			0.82%	237	237			0.89%			18.56	33.11	56.1%	June 2014
Ukraine	170,000	8,036	102,216	59,748		0.76%	325	133	192		1.22%	8	52.00	355.89	14.6%	March 2014	
USA	150,000	83,000	44,300	22,700		0.67%	1,615	873	742	239	6.05%	4,747	77.52	166.00	46.7%	January 2015	
Germany	98,172	95,708	1735	176	553	0.44%	921	849	72	1	3.46%	804	18.00	22.60	79.6%	May 2014	
Russia	90,050	65,000	10,000	15,000	50	0.40%	253	211	42	15	0.95%	4	33.75	53.71	62.8%	July 2013	
Venezuela	90,000	90,000				0.40%	166	166			0.62%	80	8.15	16.20	50.3%	June 2011	
Georgia	80,600	51,000	6,000	5,000	18,600	0.36%	100	100		25	0.38%			32.11	0.0%	November 2013	
Bulgaria	61,320	61,197	105	11	7	0.27%	110	109	1	7	0.41%		15.00	11.34	132.3%	June 2014	
Malaysia	55,999	55,345	594		60	0.25%	184	182	2		0.69%	10	14.80	11.75	126.0%	October 2013	
Sweden	46,715	43,795	755	2,163	2	0.21%	213	147	66		0.80%	21	12.00	11.88	101.0%	September 2014	
Japan	42,590	16,564	1,560	22,516	1,950	0.19%	314	274	40		1.18%	612	25.77	0.0%	March 2013		
South Korea	40,532	8,203	31,069	1,257	3	0.18%	201	101	100		0.75%		93.00	95.69	97.2%	November 2014	
Myanmar	27,137	23,658	3,475	4		0.12%	45	45			0.17%			14.69	0.0%	September 2014	
Canada	14,205	11,800	199	6	2,200	0.05%	89	86	3		0.33%	500	6.00	2.84	0.0%	May 2013	
France	13,550	10,050	2,400	1,100	0	0.05%	311	40	271	11	1.17%	200	9.89	60.7%	September 2014		
Switzerland	11,640	11,278	173	129	60	0.05%	167	134	33	3	0.63%	117	1.61	2.66	60.6%	August 2014	
Dominican Republic	10,909	10,909				0.05%	15	15			0.05%		0.09	1.96	4.7%	June 2013	
Tajikistan	10,600	10,600				0.05%	53	53			0.20%		4.13	1.91	216.5%	December 2007	
Austria	8,332	8,100	176	54	2	0.04%	180	175	5		0.68%	12	13.50	2.03	665.3%	June 2013	
Chile	8,164	8,055	109			0.04%	15	15		70	0.05%	1	3.20	1.78	180.1%	December 2011	
Netherlands	7,573	6,498	686	386	3	0.03%	147	140	7	31	0.55%	558	16.80	3.54	475.0%	June 2014	
Czech Republic	8,817	7,950	527	85	255	0.04%	101	75	26	30	0.38%	130	2.49	3.09	80.6%	December 2014	
Kyrgyzstan	6,000	6,000				0.03%	6	6			0.02%		0.60	1.08	55.6%	December 2007	
Indonesia	5,690	4,850	570	20	250	0.03%	11	11		4	0.04%		2.61	2.01	0.0%	November 2013	
Hungary	5,118	5,000	86	32	0	0.02%	19	4	15	10	0.07%	1,500	0.30	1.18	25.3%	June 2014	
Singapore	4,638	4,618	20			0.02%	3	2	1		0.01%		1.03	0.891241	155693192	October 2013	
Belarus	4,600	4,600				0.02%	42	42			0.16%		1.03	0.83	124.4%	September 2011	
United Arab Emirates	4,179	4,129	50			0.02%	18	17	1	54	0.07%	1	1.05	0.89	117.6%	December 2014	
Spain	3,990	905	1,609	1,322	154	0.02%	86	38	48	12	0.32%	21	7.84	6.06	129.5%	December 2013	
Turkey	3,850	1,850	2,000			0.02%	14	8	6		0.05%	35	4.20	6.33	66.3%	December 2011	
Nigeria	3,798	3,452	25	287	34	0.02%	8	8		10	0.03%		0.93	0.0%	March 2014		
Poland	3,590	3,050	400	40	100	0.02%	88	26	62	52	0.33%	40	1.60	1.79	89.6%	September 2014	
Trinidad & Tobago	3,535	3,500	35			0.02%	11	11		22	0.04%		1.80	0.74	244.9%	January 2015	
Australia	3,110	25	2,060	275	750	0.01%	52	5	47	10	0.20%	130	5.99	0.0%	June 2012		
Mexico	2,620	2,569	51			0.01%	8	8			0.03%	22	1.37	0.62	222.6%	May 2012	
Moldova	2,200	2,200				0.01%	24	24			0.09%		0.40	0.40	101.0%	September 2011	
Iceland	2,016	2,000				0.01%	6	5	1		0.02%	1	0.17	0.38	44.5%	September 2014	
Finland	1,800	1,675	75	26	24	0.01%	26	25	1	1	0.10%	10	0.42	0.55	75.6%	August 2014	
Afghanistan	1,701	300	1		1,400	0.01%	2	2			0.01%					August 2013	
Mozambique	1,380	1,216	153	3	37	0.01%	5	5		2	0.02%		0.24	0.68	35.4%	November 2014	
Belgium	1,053	1,000	3		13	0.00%	20	16	4	21	0.08%	17	0.22	0.22	0.0%	July 2014	
Greece	1,000	280	618	102	0	0.00%	7	7		7	0.03%		1.33	1.99	67.0%	September 2014	
South Africa	937	800	136		1	0.00%	3	3		5	0.01%		0.55	0.55	0.0%	September 2014	
Serbia	878	792	58	28	4	0.00%	10	8	2	2	0.04%	3	0.93	0.34	274.4%	June 2014	
Norway	667	124	538	4	1	0.00%	22	14	8	4	0.08%		2.15	1.64	131.1%	June 2014	
United Kingdom	663	20	3	600	40	0.00%	22	5	17	5	0.08%	10	3.00	0.49	606.6%	July 2014	
Portugal	586	46	354	86	100	0.00%	5	1	4	1	0.02%		1.16	1.14	101.4%	December 2011	
Vietnam	462	400	50	12		0.00%	7	7			0.03%					July 2012	
Slovakia	426	100	261	65	0	0.00%	14	10	4	4	0.05%	20	0.80	0.85	93.8%	September 2014	
Lithuania	380	80	300			0.00%	5	3	2	4	0.02%	5	0.20	0.91	21.9%	September 2014	
Estonia	340	300	30	10	0	0.00%	5	5		1	0.02%	1	0.15	0.15	98.7%	September 2014	
Croatia	329	219	78	18	14	0.00%	3	2	1	1	0.01%		0.16	0.29	55.5%	September 2014	
Luxembourg	270	230	39	1		0.00%	7	6	1	2	0.03%		0.06	0.16	37.7%	July 2014	
Algeria	215	115	100			0.00%	4	4			0.02%			0.32	0.0%	September 2014	
New Zealand	201	19	61	84	37	0.00%	14	14		14	0.05%			0.26	0.0%	December 2010	
Lichtenstein	143	64	61	18		0.00%	2	1	1	1	0.01%		0.10	0.21	47.9%	December 2011	
Denmark	104	61	26	17	0	0.00%	7	7		3	0.03%					July 2014	
Qatar	76	1	75			0.00%	1	1		1	0.00%			0.23	0.0%	September 2013	
Slovenia	58	29	24	5		0.00%	7	2	5	1	0.03%	5	0.090	0.08	110.8%	June 2014	
Tanzania	55	55				0.00%	1	1		2	0.00%			0.01	0.0%	August 2013	
Macedonia	54	7	47			0.00%	1	1		1	0.00%		0.02	0.14	14.8%	January 2011	
Ecuador	40	40				0.00%	1	1		1	0.00%			0.01	0.0%	May 2009	
Bosnia & Herzegovina	35	34	1			0.00%	3	2	1		0.01%	2		0.01	0.0%	September 2014	
Tunisia	34	32	2			0.00%	1	1		1	0.00%			0.01	0.0%	December 2007	
Latvia	29	29				0.00%	2	0	2		0.01%	1	0.003	0.01	49.2%	September 2014	
Philippines	20		20			0.00%	1	1		1	0.00%			0.06	0.0%	November 2013	
Kazakhstan	20		20			0.00%	1	1		90	0.00%					November 2013	
Panama	15	15				0.00%					0.00%					November 2008	
Ireland	3	3				0.00%				9	0.00%	3		0.00	0.0%	June 2013	
Romania	2			2		0.00%	2	2			0.01%					February 2014	
Turkmenistan						0.00%	1	1			0.00%					November 2009	
Montenegro						0.00%	1		1		0.00%			0.00		March 2006	
Total	22,335,773	18,825,274	1,620,405	793,615	1,096,479	100%	26,629	24,111	2,518	4,938	100%	9,841	8,597	8,939	96.2%	February 2015	

Notes: The column 'theoretical monthly consumption' is calculating total monthly consumption if cars consume

ANEXO II

{Trabalho de conclusão de curso}
 {Análise Termodinâmica de Gás de Síntese no Processo de Combustão em Ciclo Otto}
 {Vitor Petrucci Santos} 11111EMC051}

{Composição volumétrica da gasolina [%]}
 {Gasolina}{C8H18}
 {Etanol}{C2H5OH}

V[1]=80
 V[2]=20

{Composição do gás de síntese [%] (PET)}

{monóxido de carbono}{CO}
 {hidrogênio}{H2}
 {metano}{CH4}
 {etileno}{C2H4}
 {etano}{C2H6}
 {Propileno}{C3H6}
 {propano}{C3H8}
 {1-Buteno}{C4H8}
 {iso-butano +n-butano}{C4H10}
 {Isopreno - ciclo penteno}{C5H8}
 {Ciclopentano}{C5H10}
 {iso-pentano +n-pentano}{C5H12}
 {Cicloexano}{C6H12}
 {dióxido de carbono}{CO2}

V[3]=37,8
 V[4]=6,7
 V[5]=1,2
 V[6]=3,3
 V[7]=0,1
 V[8]=0,2
 V[9]=0,0
 V[10]=0,1
 V[11]=0,0
 V[12]=0,0
 V[13]=0,0
 V[14]=0,0
 V[15]=0,0
 V[16]=49,8

Volume_GAS=sum(V[i];i=3;16)

{Valores de Referência}

T_REF=0
 P_REF=101,325
 Valor_Gasolina=4,65
 Tempo=3600
 massa_plastico=7
 wt=19/100
 massa_gasolina_ref=0,001866
 rho_gasolina_l=0,75

{°C}
 {kPa}
 {Reais}
 {3600s = 1h}
 {kg}
 {porcentagem de gás gerado}
 {6,719 kg de gasolina em 1 hora}
 {kg/L} {Densidade da gasolina líquida}

{Massa de Gasolina kg/s}

massa_gasolina=0,00185

{Massa de Gás de síntese kg/s}

massa_GAS=0,0003694

{Densidade da Gasolina em estado gasoso [kg/m³]}

rho[1]=Density(C8H18;T=T_REF;P=P_REF)
 rho[2]=Density(C2H5OH;T=T_REF;P=P_REF)

rho_gasolina=sum(V[i]*rho[i]/100;i=1;2)

{Densidade do Gás de síntese [kg/m³]}

rho[3]=Density(CO;T=T_REF;P=P_REF)
 rho[4]=Density(H2;T=T_REF;P=P_REF)
 rho[5]=Density(CH4;T=T_REF;P=P_REF)
 rho[6]=Density(C2H4;T=T_REF;P=P_REF)
 rho[7]=Density(C2H6;T=T_REF;P=P_REF)
 rho[8]=Density('C3H6,propylene';T=T_REF;P=P_REF)
 rho[9]=Density(C3H8;T=T_REF;P=P_REF)

```
rho[10]=Density('C4H8,1-butene';T=T_REF;P=P_REF)
rho[11]=Density(C4H10;T=T_REF;P=P_REF)
rho[12]=Density('C5H8,cyclo-';T=T_REF;P=P_REF)
rho[13]=Density('C5H10,cyclo-';T=T_REF;P=P_REF)
rho[14]=Density(C5H12;T=T_REF;P=P_REF)
rho[15]=Density('C6H12,cyclo-';T=T_REF;P=P_REF)
rho[16]=Density(CO2;T=T_REF;P=P_REF)
```

```
rho_GAS=sum(V[i]*rho[i]/100;i=3;16)
```

{Massa Molar [kg/kmol]}

```
MWe[1]=MolarMass(C8H18)
MWe[2]=MolarMass(C2H5OH)
MWe[3]=MolarMass(CO)
MWe[4]=MolarMass(H2)
MWe[5]=MolarMass(CH4)
MWe[6]=MolarMass(C2H4)
MWe[7]=MolarMass(C2H6)
MWe[8]=MolarMass('C3H6,propylene')
MWe[9]=MolarMass(C3H8)
MWe[10]=MolarMass('C4H8,1-butene')
MWe[11]=MolarMass(C4H10)
MWe[12]=MolarMass('C5H8,cyclo-')
MWe[13]=MolarMass('C5H10,cyclo-')
MWe[14]=MolarMass(C5H12)
MWe[15]=MolarMass('C6H12,cyclo-')
MWe[16]=MolarMass(CO2)
```

```
MWe[17]=MolarMass(O2)
MWe[18]=MolarMass(N2)
```

```
MWs[1]=MolarMass(CO2)
MWs[2]=MolarMass(H2O)
MWs[3]=MolarMass(N2)
```

{[kmol/s]} {kg/s * [%m³] * kg/m³}=[é a porcentagem em massa de gás] / kg/kmol = kmol/s

```
ne[1]=massa_gasolina*(V[1]/100)*rho[1]/MWe[1]
ne[2]=massa_gasolina*(V[2]/100)*rho[2]/MWe[2]
```

```
ne[3]=massa_GAS*(V[3]/100)*rho[3]/MWe[3]
ne[4]=massa_GAS*(V[4]/100)*rho[4]/MWe[4]
ne[5]=massa_GAS*(V[5]/100)*rho[5]/MWe[5]
ne[6]=massa_GAS*(V[6]/100)*rho[6]/MWe[6]
ne[7]=massa_GAS*(V[7]/100)*rho[7]/MWe[7]
ne[8]=massa_GAS*(V[8]/100)*rho[8]/MWe[8]
ne[9]=massa_GAS*(V[9]/100)*rho[9]/MWe[9]
ne[10]=massa_GAS*(V[10]/100)*rho[10]/MWe[10]
ne[11]=massa_GAS*(V[11]/100)*rho[11]/MWe[11]
ne[12]=massa_GAS*(V[12]/100)*rho[12]/MWe[12]
ne[13]=massa_GAS*(V[13]/100)*rho[13]/MWe[13]
ne[14]=massa_GAS*(V[14]/100)*rho[14]/MWe[14]
ne[15]=massa_GAS*(V[15]/100)*rho[15]/MWe[15]
ne[16]=massa_GAS*(V[16]/100)*rho[16]/MWe[16]
```

{CALCULO ESTEQUIOMÉTRICO}

$\{ne[1] C_8H_{18} + ne[2] C_2H_5OH + ne[3] CO + ne[4] H_2 + ne[5] CH_4 + ne[6] C_2H_4 + ne[7] C_2H_6 + ne[8] C_3H_6 + ne[9] C_3H_8 + ne[10] C_4H_8 + ne[11] C_4H_{10} + ne[12] C_5H_8 + ne[13] C_5H_{10} + ne[14] C_5H_{12} + ne[15] C_6H_{12} + ne[16] CO_2 + ne[17] O_2 + ne[18] N_2 \rightarrow ns[1] CO_2 + ns[2] H_2O + ns[3] N_2\}$

{Balanço Estequiométrico}**{Carbono}**

$8*ne[1]+2*ne[2]+ne[3]+ne[5]+2*ne[6]+2*ne[7]+3*ne[8]+3*ne[9]+4*ne[10]+4*ne[11]+5*ne[12]+5*ne[13]+5*ne[14]+6*ne[15]+ne[16] = ns[1]$

{Hidrogenio}

$18*ne[1] +$

$6*ne[2]+2*ne[4]+4*ne[5]+4*ne[6]+6*ne[7]+6*ne[8]+8*ne[9]+8*ne[10]+10*ne[11]+8*ne[12]+10*ne[13]+12*ne[14]+12*ne[15]= 2*ns[2]$

{Oxigenio}

$ne[2]+ne[3]+2*ne[16]+2*ne[17] = 2*ns[1]+ns[2]$

{Nitrogenio}

$ne[18] = 3,76*ne[17]$

$ns[3] = ne[18]$

{Análise da conservação da massa} {kmol/s*kg/kmol = kg/s}

$massa_ent=SUM(ne[i]*MWe[i]; i=1;18)$

$massa_saida=SUM(ns[i]*MWs[i]; i=1;3)$

{Verificação de entrada e saída de massa}

$verif=massa_ent-massa_saida$

{Entalpias dos componentes}**{kJ/kg}**

$he[1]=Enthalpy(C_8H_{18};T=T_REF)$

$he[2]=Enthalpy(C_2H_5OH;T=T_REF)$

$he[3]=Enthalpy(CO;T=T_REF)$

$he[4]=Enthalpy(H_2;T=T_REF)$

$he[5]=Enthalpy(CH_4;T=T_REF)$

$he[6]=Enthalpy(C_2H_4;T=T_REF)$

$he[7]=Enthalpy(C_2H_6;T=T_REF)$

$he[8]=Enthalpy('C_3H_6,propylene';T=T_REF)$

$he[9]=Enthalpy(C_3H_8;T=T_REF)$

$he[10]=Enthalpy('C_4H_8,1-butene';T=T_REF)$

$he[11]=Enthalpy(C_4H_{10};T=T_REF)$

$he[12]=Enthalpy('C_5H_8,cyclo-';T=T_REF)$

$he[13]=Enthalpy('C_5H_{10},cyclo-';T=T_REF)$

$he[14]=Enthalpy(C_5H_{12};T=T_REF)$

$he[15]=Enthalpy('C_6H_{12},cyclo-';T=T_REF)$

$he[16]=Enthalpy(CO_2;T=T_REF)$

$he[17]=Enthalpy(O_2;T=T_REF)$

$he[18]=Enthalpy(N_2;T=T_REF)$

$hs[1]=Enthalpy(CO_2;T=T_REF)$

$hs[2]=Enthalpy(H_2O;T=T_REF)$

$hs[3]=Enthalpy(N_2;T=T_REF)$

{1a Lei da Termodinâmica no processo de combustão, Calculo é realizado na CNTP - T=0°C}**{Q+me*he=ms*hs}**

$Q + SUM(ne[i]*MWe[i]*he[i]; i=1;18) = SUM(ns[i]*MWs[i]*hs[i]; i=1;3)$

{A entalpia padrão de combustão expressa o quanto de energia que o combustível pode proporcionar, pois é o poder calorífico multiplicado pela massa de combustível queimado. É a energia ideal de combustão.}

{kmol/s * kg/kmol * KJ/kg = kJ/s = kw}

$\Delta E = (\text{SUM}(n_{s[i]} \cdot M_{Ws[i]} \cdot h_{s[i]}; i=1;3)) - (\text{SUM}(n_{e[i]} \cdot M_{We[i]} \cdot h_{e[i]}; i=1;18))$

{ $\Delta E = -331,6$ } {Valor de referencia da energia de combustão para a gasolina}

{Cálculo do poder calorífico do combustível}

$\text{PCI} = (\Delta E / (\text{SUM}(n_{e[i]} \cdot M_{We[i]}; i=1;16)))$ {kJ/s / kg/s = kJ/kg}

{Cálculos de consumo}

{Consumo de gasolina em reais}

$\text{Consumo_gasolina} = \text{massa_gasolina} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{Valor_Gasolina} / \rho_{\text{gasolina_l}}$

{Massa de kg gás em 1 horas de operação}

$\text{massa_kg} = \text{massa_GAS} \cdot \text{Tempo}$

{Massa de gás em kg dentro do reator}

$\text{massa_kg_reator} = \text{massa_plastico} \cdot w_t$

{Massa consumida de plástico para a vazão determinada}

$\text{massa_real} = \text{massa_kg} / w_t$

{Massa consumida do reator}

$\text{massa_consumida} = \text{massa_kg} - \text{massa_kg_reator}$

{Porcentagem de gás na combustão}

$\text{Porcentagem} = \text{massa_gas} / (\text{massa_gas} + \text{massa_gasolina})$

{Economia de combustível em reais}

$E = (\text{massa_gasolina_ref} - \text{massa_gasolina}) \cdot ((\text{Tempo} \cdot \text{Valor_Gasolina}) / \rho_{\text{gasolina_l}})$