

JOSÉ SILVIO PESSOA FILHO

**TRATAMENTO TÉRMICO PARA APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS: ANÁLISE
EXPERIMENTAL**



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

2020

JOSÉ SILVIO PESSOA FILHO

**TRATAMENTO TÉRMICO PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO
DE RESÍDUOS PLÁSTICOS: ANÁLISE EXPERIMENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOCTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de concentração: Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Solidônio R. de Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Valério Luiz Borges

UBERLÂNDIA - MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P475t
2020 Pessoa Filho, José Silvio, 1988-
 Tratamento térmico para aproveitamento energético de resíduos
 plásticos [recurso eletrônico] : análise experimental / José Silvio Pessoa
 Filho. - 2020.

Orientador: Solidônio Rodrigues de Carvalho.

Coorientador: Valério Luiz Borges.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.3004>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia mecânica. I. Carvalho, Solidônio Rodrigues de, 1978-,
(Orient.). II. Borges, Valério Luiz, 1979-, (Coorient.). III. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica. IV. Título.

CDU: 621

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4282 - www.posgrad.mecanica.ufu.br - secposmec@mecanica.ufu.br

**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Tese de Doutorado, nº 301, COPEM				
Data:	10/07/2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	12:00
Matrícula do Discente:	11523EMC005				
Nome do Discente:	José Silvio Pessoa Filho				
Título do Trabalho:	Tratamento Térmico para Aproveitamento Energético de Resíduos Plásticos: Análise Experimental				
Área de concentração:	Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos				
Linha de pesquisa:	Geração e Conservação de Energia				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Valério Luiz Borges (coorientador - FEMEC/UFU), Enio Pedone Bandarra Filho (FEMEC/UFU), João Marcelo Vedovoto (FEMEC/UFU), Sandro Metreville Marcondes de Lima e Silva (UNIFEI), Leandro Alcoforado Sphaier (UFF) e Solidônio Rodrigues de Carvalho (FEMEC/UFU), orientador do candidato. Ressalta-se que todos os professores participaram da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Uberlândia/MG, Itajubá/MG e Niterói/RJ, respectivamente, em atendimento a Portaria nº 36, de 19 de março de 2020.

Iniciando os trabalhos o presidente da banca, Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Alcoforado Sphaier, Usuário Externo**, em 10/07/2020, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Enio Pedone Bandarra Filho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/07/2020, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valério Luiz Borges, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/07/2020, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Solidonio Rodrigues de Carvalho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/07/2020, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sandro Metrevelle Marcondes de Lima e Silva, Usuário Externo**, em 10/07/2020, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Marcelo Vedovoto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/07/2020, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2125439** e o código CRC **BA57B917**.

Dedicatória

À minha querida mãe

Ao meu pai in memoriam

Aos meus guerreiros irmãos

À minha esposa Mariane Riceto

À bebê Alice, nossa nova maravilha

*Por mais miserável que seja
a condição em que o homem nasça,
ele poderá sair dela por sua inteligência e trabalho.*

Allan kardec

*Feliz o homem que descobre a sabedoria
e adquire inteligência!
Pois adquiri-la vale mais do que a
prata,
e seu lucro mais que o ouro.*

Provérbios 3, 13s

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar saúde, sabedoria e permitir este caminho.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Mecânica pela oportunidade de realizar este Curso.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao orientador, Solidônio Rodrigues de Carvalho, meu profundo agradecimento e reconhecimento pela valiosa orientação profissional e pessoal, além da paciência, motivação e confiança.

Ao coorientador, Valério Luiz Borges, pelas preciosas contribuições e especial conselho para o ingresso neste curso.

À equipe do Laboratório de Transferência de Calor e Massa pelo espírito de colaboração infinito e estímulo por meio das palavras sinceras e dos momentos de descontração.

Especialmente à Valdislaine Maria da Silva e ao Carlos Alberto Apolinário Júnior pela grande dedicação e contribuição neste trabalho.

Aos demais discentes, docentes e funcionários da FEMEC/UFU, pela formação e colaboração no trabalho.

À minha maravilhosa família por sempre acreditar em mim e ensinar-me a sonhar e a persistir com os desafios da vida.

À Mariane Riceto pelo companheirismo e dedicação a nossa família.

Agradecimentos especiais a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, conscientes ou não, para a realização deste trabalho. De fato, esta tese é o fruto do apoio e da ajuda de muitas pessoas.

PESSOA FILHO, J.S. **TRATAMENTO TÉRMICO PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS: ANÁLISE EXPERIMENTAL**. 2020. 98p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

RESUMO

O atual cenário energético exige estudos e esforços para desenvolver tecnologias inovadoras, de forma sustentável, no que tange aperfeiçoar o uso das fontes de energias renováveis e não renováveis. De forma mais específica, nota-se no dia a dia um exagerado consumo e consequente acúmulo de resíduos plásticos derivados do petróleo. Esses resíduos causam problemas consideráveis no mundo, devido ao seu grande volume e dificuldade de tratamento. Dessa forma, alternativas e estratégias de reciclagem e de valorização de plásticos pós-uso estão sendo desenvolvidas de modo a reduzir o impacto criado por estes. Por esses motivos, este trabalho tem como objetivo analisar experimentalmente o tratamento térmico de pirólise para aproveitamento energético de amostras de resíduos plásticos (ARPs), por meio do desenvolvimento de uma bancada experimental contendo reator e demais equipamentos para a coleta e análise dos gases de pirólise. Buscam-se também informações, por meio de balanços energéticos, para quantificar o gasto energético para realizar a pirólise, ou seja, estudar a sustentabilidade e viabilidade da reciclagem energética. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Transferência de Calor e Massa da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia e consistiram na caracterização das ARPs, realização da pirólise, avaliação dos gases não condensáveis por cromatografia gasosa, determinação da massa específica e do poder calorífico. Os experimentos foram conduzidos conformes normas nacionais e internacionais vigentes, além de portarias específicas destinadas ao tratamento térmico de resíduos sólidos urbanos. Verificou-se que a temperatura e a pressão têm forte influência no processo de pirólise de ARPs. Além disso, constatou-se diferença significativa nas curvas de termodegradação das ARPs quando comparadas a dados disponíveis na literatura científica. A partir dos resultados experimentais foram definidas misturas de ARPs de forma a atender o propósito de geração de energia e redução de impacto ambiental. De forma geral, este trabalho demonstrou que o processo de pirólise pode ser uma alternativa viável que, aliada ao processo de reciclagem, pode contribuir significativamente para agregar valor aos resíduos plásticos e assim evitar seu descarte incorreto no meio ambiente, lixões e aterros.

Palavras-chave: energia, gás de pirólise, poder calorífico, plástico, sustentabilidade.

PESSOA FILHO, J. S. **PLASTIC PYROLYSIS: EXPERIMENTAL THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND GASES ANALYZES.** 2020. 98p. PhD. Thesis, Federal University of Uberlândia, Uberlândia, Brazil.

ABSTRACT

The current energy scenario requires studies and efforts to develop innovative technologies, in a sustainable manner, with respect to optimize the use of renewable and non-renewable energy sources. Specifically, it is noted nowadays an exaggerated consumption and consequent accumulation of plastic residues derived from petroleum. These residues cause considerable problems in the world, due to its large volume and difficulty of treatment. Thus, alternatives and strategies for recycling and recovery of post-consumer plastics are being developed to reduce the impact created by them. For these reasons, this work aims to experimentally analyze the heat treatment of pyrolysis for energy use of plastic residues samples (ARPs, in portuguese), through the development of an experimental apparatus containing a reactor and other equipment for the collection and analysis of pyrolysis gases. Information is also sought, through energy balances, to quantify the energy expenditure to carry out pyrolysis, that is, to study the sustainability and feasibility of energy recycling. The experiments were conducted at the Heat and Mass Transfer Laboratory of the Faculty of Mechanical Engineering at the Federal University of Uberlândia and consisted of characterizing the ARPs, performing pyrolysis, evaluating non-condensable gases by gas chromatography, determining gas density and heating value. The experiments were conducted in accordance with current national and international standards, in addition to specific ordinances for the thermal treatment of municipal solid waste. It was found that temperature and pressure have a strong influence on the pyrolysis process of ARPs. In addition, a significant difference was found in the ARPs thermo-degradation curves when compared to data available in the scientific literature. From the experimental results, blends of ARPs were defined to meet the purpose of generating energy and reducing environmental impact. In general, this work demonstrated that the pyrolysis process can be a viable alternative that, together with the recycling process, can contribute significantly to add value to plastic residues and thus avoid its incorrect disposal in the environment, dumps and landfills.

Keywords: energy, environment, heating value, sustainability, viability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Símbolos de identificação de embalagens plásticas.	20
Figura 2.2 - Calorímetros (bomba calorimétrica).....	24
Figura 2.3 - Análise termogravimétrica de plásticos (PET, PP e PS).	26
Figura 2.4 - Fração mássica de produtos gasosos, líquidos e sólidos da pirólise de resíduos.	32
Figura 2.5 - PCI dos produtos gasosos provenientes da pirólise de resíduos.....	33
Figura 3.1 - Equipamentos para preparação e padronização das amostras.	39
Figura 3.2 - Amostras padronizadas com grãos entre 1,41 mm a 0,125 mm.	40
Figura 3.3 - Amostras de resíduos plásticos coletados para este trabalho.	41
Figura 3.4 - Bancada experimental de pirólise.....	42
Figura 3.5 - Analisador Termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments).	46
Figura 3.6 - Analisador CHNS/O (Perkin Elmer 2400 Series II).....	47
Figura 3.7 - Equipamentos e instrumentos de medida para determinação do poder calorífico.	48
Figura 3.8 - Cromatógrafo FIC/TCD Modelo SHIMADZU GC-2014.	50
Figura 3.9 - Bancada experimental adaptada.	54
Figura 4.1 - TGA de resíduos plásticos e comparação com a literatura.	58
Figura 4.2 - Poder calorífico superior de amostras de resíduos plásticos.	62
Figura 4.3 - Exemplos de armazenamento de gases não condensáveis em <i>bags</i>	64
Figura 4.4 - Subprodutos oriundos da pirólise de amostras de resíduos plásticos.	64
Figura 4.5 - Rendimentos em massa dos subprodutos da pirólise de resíduos plásticos.	65
Figura 4.6 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PET.....	67
Figura 4.7 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PEAD.....	67
Figura 4.8 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PVC.	68
Figura 4.9 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PP.	68
Figura 4.10 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PS.	69
Figura 4.11 - Energia recuperada e consumida pela queima dos GNC.	75
Figura 4.12 - Energia disponível para aplicação térmica.	77
Figura 4.13 - Vazão mássica de plásticos para geração de 28,8 MWh/dia de energia elétrica	78
Figura 4.14 - Cromatogramas dos gases de pirólise de PEAD em situações diferentes.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características e aplicações de plásticos.	20
Tabela 2.2 - Análise imediata de resíduos plásticos.	21
Tabela 2.3 - Análise elementar (composição) de alguns tipos de plásticos.	22
Tabela 2.4 - Poder calorífico de diversos materiais.	25
Tabela 2.5 - Gerenciamento de resíduos sólidos.	27
Tabela 2.6 - Composição volumétrica de gases de pirólise.	34
Tabela 2.7 - Sumário dos estudos relacionados no presente trabalho.	36
Tabela 3.1 - Quadro ilustrativo dos experimentos.	43
Tabela 3.2 - Sequência dos testes por amostra.	43
Tabela 3.3 - Análise para caracterização físico-química.	45
Tabela 3.4 - Síntese de poder calorífico.	48
Tabela 3.5 - Resumo do método analítico utilizado e equipamento.	49
Tabela 3.6 - Método de análise (condições otimizadas para o CG-FID/TCD).	50
Tabela 3.7 - Padrões de referências (cilindros de gases White Martins).	51
Tabela 3.8 - Poder calorífico do gás metano e comparação com a NBR 15213/2018.	53
Tabela 4.1 - Análise imediata de amostras de resíduos plásticos em valores médios.	56
Tabela 4.2 - Análise imediata de ARPs e comparação com a literatura.	56
Tabela 4.3 - Trabalhos científicos sobre análise termogravimétrica de plásticos.	59
Tabela 4.4 - Análise elementar de amostras de resíduos plásticos em valores médios.	60
Tabela 4.5 - Análise elementar de resíduos plásticos e comparação com a literatura.	61
Tabela 4.6 - PCS de amostras de resíduos plásticos e comparação com a literatura.	62
Tabela 4.7 - Análise imediata dos resíduos sólidos “carvão” oriundos da pirólise de plástico.	66
Tabela 4.8 - Quantificação dos gases de pirólise de amostras de resíduos plásticos.	70
Tabela 4.9 - Composição dos gases de pirólise de ARPs e comparação com a literatura.	71
Tabela 4.10 - PCI dos gases de pirólise de amostras de resíduos plásticos.	72
Tabela 4.11 - PCI dos gases de pirólise e comparação com a literatura.	73
Tabela 4.12 - Comparação dos gases de PEAD em situações diferentes.	79
Tabela 4.13 - Quantificação dos gases de pirólise de PEAD em situações diferentes.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ARPs	Amostras de resíduos plásticos
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CDR	Combustível derivado de resíduos
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
CREA-MG	Conselho Regional de Engenharia e Agronomia de Minas Gerais
FEICINTEC	Feira de Ciências e Inovações Tecnológicas
FEMEC	Faculdade de Engenharia Mecânica
FID	<i>Flame ionization detector</i>
GC	Gases condensáveis
GNC	Gases não condensáveis
IUPAC	<i>Internacional Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LTCM	Laboratório de Transferência de Calor e Massa
PNMC	Política Nacional sobre Mudança do Clima
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
RSP	Resíduos sólidos provenientes da pirólise
RSU	Resíduos sólidos urbanos
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i>
TGA	Análise termogravimétrica
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
WTE	<i>Waste to Energy</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	Sustentabilidade	15
2.2	Resíduos Urbanos	16
2.3	Materiais Poliméricos (Plásticos)	18
2.3.1	<i>Conceito, composição e formação de plásticos.....</i>	18
2.3.2	<i>Caracterização físico-química do material.....</i>	21
2.3.3	<i>Carga mineral</i>	23
2.3.4	<i>Poder calorífico</i>	23
2.3.5	<i>Termogravimetria (TG).....</i>	25
2.4	Tratamentos de Resíduos Plásticos	27
2.4.1	<i>Incineração de resíduos plásticos</i>	28
2.4.2	<i>Gaseificação de resíduos plásticos</i>	29
2.4.3	<i>Pirólise de resíduos plásticos</i>	30
2.5	Inovação Tecnológica.....	34
2.6	Cromatografia Gasosa.....	35
2.7	Estado da Arte.....	356
2.8	Objetivos e Metas	36
3	METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
3.1	Introdução	38
3.2	Preparação das Amostras	38
3.3	Pirólise de Resíduos Plásticos	41
3.4	Análise do Processo de Pirólise	43
3.4.1	<i>Balanco de energia aplicado ao processo de pirólise</i>	43
3.4.2	<i>Rendimentos em massa</i>	44
3.5	Análise Imediata, Termogravimétrica e Elementar	45
3.5.1	<i>Análise imediata e termogravimétrica</i>	45
3.5.2	<i>Análise elementar</i>	46
3.6	Poder Calorífico Superior.....	47
3.7	Método Analítico para Análise do Gás de Pirólise	49
3.7.1	<i>Método de análise cromatográfico</i>	50

3.8	Determinação do Poder Calorífico do Gás de Pirólise	51
3.9	Influência da Pressão de Pirólise	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1	Caracterização de Resíduos Plásticos	55
4.2	Pirólise de Resíduos Plásticos	63
4.2.1	<i>Produtos da Pirólise</i>	<i>64</i>
4.3	Composição Volumétrica do Gás de Pirólise	66
4.4	Poder Calorífico dos Gases de Pirólise.....	72
4.5	Potencial Energético de Resíduos Plásticos	74
4.6	Influência da Pressão de Pirólise	78
5	CONCLUSÕES.....	82
	REFERÊNCIAS	89

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Sustentabilidade é um termo usado para definir ações e atividades humanas que visam suprir as necessidades atuais dos seres humanos, sem comprometer o futuro das próximas gerações.

As economias mundiais são impulsionadas por estilos de vida baseados no consumo, em que a produção de resíduos é o subproduto mais evidente e desfavorável de recursos intensivos. A taxa de geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) deverá aumentar para 2,2 bilhões de toneladas por ano até 2025 em todo o mundo. No entanto, nos países em desenvolvimento, a coleta, transporte e disposição de resíduos ainda é um desafio, enquanto nos países desenvolvidos tecnologias emergentes são usadas para produzir diferentes subprodutos, como calor, eletricidade, compostos e biocombustíveis (MOYA et al., 2017).

A elevada produção de resíduos e o seu deficiente reaproveitamento é uma vertente problemática e atual. Em 2018, os brasileiros geraram cerca de 79 milhões de toneladas de RSU e apenas 92% foram coletados (ABRELPE, 2019). Casos específicos desses resíduos são os plásticos, cujo consumo tem aumentado exponencialmente nos últimos anos (PARADELA, 2007). Haja vista que, apenas 1,28% dos resíduos plásticos (ARPs) são recicladas e o Brasil produz aproximadamente 11,3 milhões de toneladas por ano de ARPs (WWF, 2019).

De acordo com Piatti e Rodrigues (2005), a opção de não utilizar os materiais plásticos é considerada inviável por muitos especialistas, que afirmam que a substituição destes por outros materiais tais como papel, madeira, vidro e metais, implicaria no aumento de volume e massa do lixo, e o consequente aumento dos custos como coleta e tratamento.

Ademais, a substituição de embalagens plásticas por papel significa um aumento no consumo de árvores e destruição de florestas.

Além da reciclagem dos resíduos plásticos, torna-se imprescindível adotar novas práticas e técnicas para minimizar a quantidade e o volume produzido diariamente. Como exemplo, destaca-se o aproveitamento energético de resíduos plásticos pós-consumo. (ZUIM, 2013).

Costa (2006) e Moya et al. (2017) comentam que os possíveis destinos para os resíduos sólidos em geral, no qual se incluem os plásticos são: depósito em aterro, reciclagem física e reciclagem termoquímica. Nesta última, inclui-se a incineração, a gaseificação e a pirólise.

Embora o aterro sanitário e a incineração sejam os métodos tradicionais de tratamento destes resíduos, não constituem uma solução atrativa, visto que os depósitos adequados são caros e a incineração estimula a emissão de gases nocivos. Além disso, os resíduos plásticos só podem ser reciclados parcialmente em novos produtos, haja vista a grande preocupação com contaminação (BRÁS, 2011).

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo analisar experimentalmente o tratamento térmico de pirólise para aproveitamento energético de amostras de resíduos plásticos, obter e analisar os gases provenientes da pirólise de resíduos plásticos, desenvolver uma bancada experimental contendo reator e demais equipamentos para a coleta e análise dos gases. Buscam-se também informações, por meio de balanços energéticos, para quantificar o gasto energético para realizar a pirólise, ou seja, estudar a sustentabilidade e viabilidade da reciclagem energética.

De forma a alcançar os objetivos propostos, apresenta-se no Capítulo II deste trabalho uma revisão bibliográfica com abordagem nos resíduos sólidos urbanos, principalmente os resíduos plásticos, como fonte de energia, nos ensaios iniciais e determinantes para a caracterização energética destes produtos e do gás de pirólise. Além disso, dispõe-se sobre alguns tratamentos termoquímicos tais como a incineração, a gaseificação e a pirólise de resíduos plásticos.

No Capítulo III são apresentados os procedimentos experimentais empregados, conforme normas nacionais e internacionais. São apresentados detalhes sobre cada metodologia, preparação de amostras de resíduos plásticos, análise da pirólise de amostras de resíduos plásticos, balanço de energia aplicado a esse processo, determinação da análise imediata, termogravimétrica, elementar, poder calorífico, entre outros. Ainda neste capítulo, abordam-se o método analítico para análise do gás de pirólise para identificar e obter sua composição química por meio de cromatografia gasosa e a metodologia de cálculo para a determinação do seu poder calorífico.

No Capítulo IV são apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização das amostras de resíduos plásticos e dos produtos após pirólise. São apresentadas comparações entre os resultados experimentais e outros disponíveis na literatura científica. A exposição de dados e narrativa contempla informações relativas à composição volumétrica, o poder calorífico do gás de pirólise, o potencial energético dos resíduos plásticos, propostas de *blends* de ARPs e a influência da temperatura e pressão na pirólise de resíduos plásticos. Foram obtidos dados experimentais e informações que complementam a literatura científica na área de aproveitamento energético de resíduos plástico e também validam alguns critérios preconizados por portaria interministerial aprovada em 2019.

Por fim, no Capítulo V são apresentadas as conclusões e as propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sustentabilidade

Etimologicamente, a palavra sustentável tem origem no latim “sustentare”, que significa sustentar, apoiar e conservar. De um modo geral, sustentabilidade é um termo usado para definir ações e atividades humanas que visam suprir as necessidades atuais dos seres humanos, sem comprometer o futuro das próximas gerações.

Segundo a Lei nr-12.187/2009 (institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima – PNMC), o desenvolvimento sustentável é a condição para enfrentar as alterações climáticas e conciliar o atendimento às necessidades comuns e particulares das populações e comunidades que vivem no território nacional.

Já conforme a Lei nr-12.305/2010 (institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS), entende-se por padrões sustentáveis de produção e consumo, a produção e consumo de bens e serviços de forma a atender as necessidades das atuais gerações e permitir melhores condições de vida, sem comprometer a qualidade ambiental e o atendimento das necessidades das gerações futuras.

Dentre as exigências previstas na PNRS, pode-se destacar a eliminação e recuperação de lixões, além de redução, reutilização, reciclagem, entre outras, com vistas a reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos encaminhados para disposição final ambientalmente adequada.

2.2 Resíduos Urbanos

Resíduos sólidos é, conforme a ABNT NBR 10004/2004, resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividade da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição.

Segundo estudo feito pela Abrelpe (2019), os brasileiros geraram em 2018 aproximadamente 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (mais de 1kg de resíduos descartados por pessoa diariamente), resultante de um aumento de 1% em relação ao ano anterior. Desses resíduos, cerca de 6,3 milhões de toneladas, ou 7,97%, não foram objeto de coleta e, conseqüentemente, tiveram destino impróprio.

Em conformidade com Buah et al. (2007) e Mendonça et al. (2017), os resíduos sólidos urbanos (RSU) são uma mistura complexa de diferentes substâncias que podem ser recicladas. Após etapa de separação e classificação, é possível obter uma fração de RSU mais homogênea composta basicamente por materiais plásticos, papeis e papelão, madeira e tecido, denominado de combustível derivado de resíduos (CDR). O papel e o plástico são os itens mais significativos na coleta seletiva. Por possuírem elevado teor de carbono e poder calorífico, são considerados bons CDR para a geração de energia ou para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

A elevada produção de resíduos e o seu deficiente reaproveitamento é uma vertente problemática e atual. Casos específicos destes resíduos são os plásticos, cujo consumo tem aumentado exponencialmente nos últimos anos (PARADELA, 2007).

O plástico tornou-se um símbolo da sociedade de consumo descartável e é atualmente o segundo constituinte mais comum do lixo, após o papel (PIATTI e RODRIGUES, 2005; ABRELPE, 2019).

Segundo os autores Gorni (2004), Piatti e Rodrigues (2005) e Costa (2006), os materiais poliméricos são utilizados em larga escala em todas as áreas de atividade econômica, acompanhando, por vezes todo o ciclo de vida de um produto. O acelerado consumo e descarte de plásticos usados em aplicações efêmeras, tais como embalagens, gera um alarmante acúmulo de resíduos em depósitos de lixo recicláveis e principalmente nos não recicláveis (lixões) o que gera um grande impacto ambiental.

Gorni (2004) aponta como alternativa o processamento desse rejeito na forma de combustível em altos-fornos ou coqueiras, que é uma contribuição promissora e importante para a solução desse problema.

As características típicas dos plásticos, tais como: custo reduzido, baixa densidade, boa resistência mecânica, impermeabilidade, transparência, durabilidade e capacidade de coloração conferiram-lhe trunfos irresistíveis para seu uso massivo na forma de

embalagens, uma aplicação extremamente importante numa sociedade voltada para o consumo (GORNÍ, 2004).

De acordo com Piatti e Rodrigues (2005), a opção de não utilizar os materiais plásticos é considerada inviável por muitos especialistas, que afirmam que a substituição destes por outros materiais tais como papel, madeira, vidro e metais, implicaria no aumento de volume e massa do lixo, e o consequente aumento dos custos com coleta e tratamento. Ademais, a substituição de embalagens plásticas por papel significa um aumento no consumo de árvores e destruição de florestas.

Segundo Brás (2011), os resíduos plásticos causam problemas consideráveis no mundo, devido ao seu grande volume e dificuldade de tratamento. Embora o aterro sanitário e a incineração sejam os métodos tradicionais de tratamento destes resíduos, não constituem uma solução atrativa, visto que os depósitos adequados são caros e a incineração estimula a emissão de gases nocivos. Além disso, os resíduos plásticos só podem ser reciclados parcialmente em novos produtos, haja vista a grande preocupação com contaminação.

Uma alternativa consiste em aplicar o tratamento térmico de pirólise nesses resíduos e realizar o aproveitamento dos GC (Gases Condensáveis) e GNC (Gases Não Condensáveis) como combustíveis (substitutos fósseis) ou produtos químicos (BRÁS, 2011). A pirólise consiste em uma decomposição térmica, na ausência de oxigênio, tipicamente usada em alguns processos industriais, tais como: produção de carvão vegetal e constituição de polímeros. Mas face ao cenário atual, existe um interesse crescente na aplicação deste processo em resíduos, de modo a gerar combustíveis e matérias-primas para indústrias químicas (PARADELA, 2007).

Sharuddin et al. (2016) realizaram uma revisão na literatura sobre a pirólise para cada tipo de plástico e os principais parâmetros do processo (temperatura, tipo de reatores, tempo, pressão, catalisadores, gás de fluidização) que influenciaram o produto final e concluíram que a pirólise é uma das melhores alternativas para aproveitamento energético, devido ao seu potencial para converter o máximo de energia dos resíduos plásticos em valiosos GC, GNC e carvão.

Ainda de acordo com Sharuddin et al. (2016), a sustentabilidade do processo de pirólise é inquestionável, uma vez que a quantidade de resíduos de plásticos disponíveis em cada país está a atingir milhões de toneladas. Com o método de pirólise, a gestão de resíduos se torna mais eficiente, com menor capacidade de aterro necessário, menor poluição e baixo custo. Além disso, com a aplicação da pirólise para se decompor plástico em combustível (energia valiosa), a dependência de combustíveis fósseis como energia não renovável pode ser reduzida e isso pode resolver o aumento da procura de energia.

Segundo Gonçalves (2007), do ponto de vista da conservação das fontes de matéria-prima, qualquer forma de reciclagem é desejável e deve ser incentivada. Na prática, contudo, deve ser considerado o custo da energia usada na reciclagem e os impactos do resíduo no meio ambiente.

2.3 Materiais Poliméricos (Plásticos)

Segundo Saiote (2012), os materiais poliméricos desempenham um papel bastante importante no desenvolvimento da sociedade, mas nunca a humanidade esteve tão dependente destes tipos de materiais como atualmente. Os polímeros são materiais duráveis, de baixo custo e dotados de uma enorme versatilidade de aplicações, pelo que, devido as suas características únicas, são bastante utilizados pelas mais variadas indústrias.

Plásticos são polímeros, mas nem todos os polímeros são plásticos. A forma como os plásticos são feitos é, na verdade, uma maneira de imitar a natureza, a qual criou um grande número de polímeros. A celulose, o componente básico celular das plantas, é um polímero, assim como todas as proteínas produzidas no organismo humano e as proteínas que este ingere. Outro exemplo famoso de polímero é o DNA, cujas moléculas contêm as instruções genéticas de todos os seres vivos. As pessoas vêm utilizando polímeros naturais, incluindo seda, lã, algodão, madeira e couro durante séculos (NOBEL PRIZE, 2007; BRÁS, 2011).

2.3.1 Conceito, composição e formação de plásticos

A palavra “plástico” e seus derivados provêm do adjetivo grego “plastikos”, que significa maleável ou moldável (BRÁS, 2011; SPINACE e PAOLI, 2005). Os plásticos são materiais sintéticos, o que significa que eles são artificiais ou fabricados (NOBEL PRIZE, 2007).

As substâncias utilizadas como matéria-prima na preparação de plásticos são obtidas principalmente a partir do petróleo e são denominadas monômeros. (PIATTI e RODRIGUES, 2005). Aliás, o petróleo é a matéria-prima responsável pela produção de vários confortos relacionados à vida moderna.

O petróleo é constituído por uma mistura de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos. Sabe-se que a partir da destilação fracionada do óleo cru, que ocorre nas refinarias, são obtidas várias frações: o gás liquefeito, a nafta, a gasolina, o querosene, o óleo diesel, as graxas parafínicas, os óleos lubrificantes, o piche. Assim, a fração da qual são obtidos os monômeros é a nafta, que submetida a um processo de craqueamento

térmico (aquecimento na presença de catalisadores), dá origem a várias substâncias, entre elas, etileno, propileno, butadieno, buteno, isobutileno, denominados petroquímicos básicos. Estes, por sua vez, são transformados nos chamados petroquímicos finos, tais como polietileno, polipropileno, policloreto de vinila. Na etapa subsequente, os petroquímicos finos são modificados quimicamente ou transformados em produtos de consumo (PIATTI e RODRIGUES, 2005).

Segundo Piatti e Rodrigues (2005) e Brás (2011), as reações químicas que levam à formação dos plásticos são designadas por polimerizações. Uma polimerização é uma transformação química em que moléculas pequenas, monômeros, juntam-se para formar moléculas gigantes, as macromoléculas.

Os plásticos são um grupo de polímeros que possuem propriedades mecânicas intermediárias entre aquelas apresentadas pelos elastômeros e pelas fibras. No que diz respeito ao processo tecnológico de preparação e ao comportamento durante o aquecimento, os plásticos são divididos em dois grupos:

i) **Termoplástico**: material polimérico que possui capacidade de amolecer e fluir quando aquecido, podendo ser moldado no formato desejado. Esta alteração é uma transformação física e reversível. Ex.: polietileno, policloreto de vinila, poliestireno.

ii) **Termorrígido**: são produtos de polimerização em que ocorre formação de ligações cruzadas entre cadeias, tornando-se rígidos, fenômeno conhecido como “cura”. Após a “cura”, tornam-se infusíveis, insolúveis e não recicláveis. Ex.: poliuretano, resina epóxi, baquelite (PIATTI e RODRIGUES, 2005).

Existem diversas classes de polímeros compostos, unicamente, por carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos). O polipropileno (PP), o polibutileno (PB) e o poliestireno (PS) são alguns exemplos. Todavia, podem constar outros elementos da composição básica dos polímeros (cloro no policloreto de vinila (PVC), azoto (nitrogênio) e oxigênio no nylon, flúor no teflon) (BRÁS, 2011).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da norma técnica NBR 13230/2008, estabeleceu uma simbologia para identificação de embalagens plásticas (Fig. 2.1). Por meio desta norma, é possível orientar os programas de coleta seletiva, especialmente catadores e sucateiros que atuam na triagem de materiais destinados à reciclagem.

Figura 2.1 - Símbolos de identificação de embalagens plásticas.










1. Polietileno tereftalato; 2. Polietileno de alta densidade; 3. Policloreto de vinila;
4. Polietileno de baixa densidade; 5. Polipropileno; 6. Poliestireno; 7. Outros.

Fonte: ABNT NBR 13230/2008.

Na Tabela 2.1 são apresentados os símbolos de reciclagem, as principais características e algumas aplicações de embalagens termoplásticas.

Tabela 2.1 - Características e aplicações de plásticos.

Símbolo	Principais Características	Algumas Aplicações
 PET	Transparente; muito resistente; impermeável; polímeros de alta densidade (afundam na água); amolece a baixa temperatura (80°C).	Garrafas de água e refrigerante; embalagens de produtos alimentícios, de limpeza, cosméticos e farmacêuticos.
 PEAD	Amolece a baixa temperatura (120°C); impermeável; rígido e com resistência química; polímeros de baixa densidade (flutuam na água); queima como vela, liberando cheiro de parafina; superfície lisa e "cerosa".	Embalagens para alimentos, produtos têxteis, cosméticos, tampas de refrigerantes, brinquedos, fitas adesivas.
 V ou PVC	Rigidez; impermeabilidade; polímeros de alta densidade (afundam na água); amolecem a baixa temperatura (80°C); queima com grande dificuldade, liberando um cheiro acre de cloro; é solubilizado com solventes.	Brinquedos, chinelos, cartões de crédito, tubos, conexões, cabos elétricos, materiais de construção como janelas, portas, e cabos de energia.
 PEBD	Flexível; transparente e impermeável; polímeros de baixa densidade (flutuam na água); amolece a baixa temperatura (85°C); queima como vela, liberando cheiro de parafina; superfície lisa e "cerosa".	Produção de filmes termocontroláveis fios e cabos para TVs e telefones, sacaria industrial, embalagens flexíveis.
 PP	Não altera o aroma do alimento; brilhante, rígido e inquebrável; amolece a baixa temperatura (150°C); queima como vela, liberando cheiro de parafina; baixa densidade (flutuam na água).	Tampas de refrigerantes, tubos para água quente, autopeças, fibras para tapetes, fraldas e absorventes.
 PS	Impermeabilidade; polímeros de baixa densidade (flutuam na água); quebradiço; amolece a baixa temperatura (80°C a 100°C); queima relativamente fácil, liberando fumaça preta com cheiro de "estireno".	Copos descartáveis, eletrodomésticos, potes, frascos, bandejas, pratos, tampas brinquedos.
 OUTROS	Boas propriedades mecânicas a baixas temperaturas, flexibilidade, leveza, resistência à abrasão.	Calçados; colas e adesivos; pneus, acessórios esportivos e náuticos, peças técnicas; fios e cabos.

Fonte: Plascamil (2016); Abiquim (2016).

2.3.2 Caracterização físico-química do material

Na caracterização de um combustível, diversos testes estão disponíveis, mas na investigação de um novo material os iniciais e determinantes ensaios a serem realizados são: análise imediata, análise elementar e poder calorífico. Ensaios esses de suma importância para comprovar a viabilidade econômica e energética de determinado combustível (CIAMPI, 1992).

A análise imediata permite determinar os teores de umidade, de materiais voláteis, de cinzas e de carbono fixo. Já a análise elementar, os percentuais mássicos dos elementos: carbono, cloro, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre contidos numa amostra. E o poder calorífico, como a energia disponível por unidade de massa de combustível.

Na Tabela 2.2 é apresentado a análise imediata de diferentes tipos de resíduos plásticos.

Tabela 2.2 - Análise imediata de resíduos plásticos.

Tipos de Plásticos		Umidade TU [%]	Carbono Fixo CF [%]	Materiais Voláteis MV [%]	Cinzas CZ [%]
PET		0,46	7,77	91,75	0,02
		0,61	13,17	86,83	0,00
PEAD		0,00	0,01	99,81	0,18
		0,00	0,03	98,57	1,40
PVC		0,80	6,30	93,70	0,00
		0,74	5,19	94,82	0,00
PEBD		0,30	0,00	99,70	0,00
		0,00	0,00	99,60	0,40
PP		0,15	1,22	95,08	3,55
		0,18	0,16	97,85	1,99
PS		0,25	0,12	99,63	0,00
		0,30	0,20	99,50	0,00
OUTROS	PE	0,10	0,04	98,87	0,99
	ABS	0,00	1,12	97,88	1,01
	PA (nylons)	0,00	0,69	99,78	1,01
	PBT	0,16	2,88	97,12	0,00

Fonte: Adaptada de Sharuddin et al. (2016).

Baseado nessa tabela, é possível observar que o teor de materiais voláteis para todos os plásticos é alto, enquanto o teor de cinzas é considerado baixo (SHARUDDIN et al., 2016).

Segundo Zuim (2013), a composição elementar é característica fundamental e de extrema importância do combustível e constitui a base para a análise de processos como a combustão e a gaseificação. A quantidade de ar necessária para alimentar o processo, o volume de saída e sua composição e o poder calorífico podem ser determinados e calculados a partir desse conceito.

Brás (2011) utilizou a análise imediata e a elementar para a caracterização físico-química de resíduos plásticos provenientes de automóveis.

No caso da análise elementar, Brás (2011) argumenta que a composição de resíduos plásticos, é essencialmente, carbono (85,20%) e hidrogênio (13,89%), o que evidencia o seu interesse como matéria-prima para a produção de combustível líquido, com elevado teor de carbono. Por meio da análise imediata, demonstrou a adequação da matéria à produção de combustível líquido por pirólise, uma vez que apresentou baixos teores de umidade (0,14%) e de cinzas (1,62%), sendo constituído, por matéria volátil (97,00%), que é a fração disponível para conversão em combustível líquido ou gasoso.

Na Tabela 2.3 é apresentada a análise elementar de alguns tipos de plásticos. Observa-se que os plásticos possuem basicamente em média 87% de carbono e 10% de hidrogênio.

Tabela 2.3 - Análise elementar (composição) de alguns tipos de plásticos.

Plásticos	Autores	Carbono C [%]	Hidrogênio H [%]	Nitrogênio N [%]	Enxofre S [%]	Oxigênio O [%]	Cloro Cl [%]
PET	(1)	62,10	4,21	0,00	0,00	33,69	0,00
	(2)	62,93	4,26	0,00	0,00	32,81	0,00
	(3)	63,94	4,52	0,01	0,04	31,49	0,00
PEAD	(3)	86,99	12,12	0,27	0,07	0,56	0,00
PVC	(1)	37,94	4,80	0,00	0,00	0,00	56,45
	(2)	39,66	5,24	0,00	0,00	0,00	55,04
	(3)	37,24	4,99	0,08	0,08	0,00	57,61
PEBD	(3)	85,60	13,40	0,26	0,00	0,74	0,00
PP	(1)	85,61	14,38	0,00	0,00	0,00	0,00
	(4)	84,10	14,57	0,19	0,09	1,20	0,00
	(2)	85,71	14,29	0,00	0,00	0,00	0,00
	(3)	86,88	12,50	0,28	0,03	0,32	0,00
PS	(1)	92,32	7,73	0,00	0,00	0,00	0,00
	(4)	91,60	8,21	0,19	0,09	0,19	0,00
	(3)	91,57	7,80	0,15	0,04	0,45	0,00

(1) Honus et al. (2016); (2) Chen et al. (2017); (3) Sharuddin et al. (2017); (4) Mendonça et al. (2017).

2.3.3 Carga mineral

Em conformidade com Diprofiber (2016), os plásticos, quando puros, podem apresentar propriedades que muitas vezes não atendem as especificações técnicas que as peças finais fabricadas a partir deles devem possuir. Propriedades como resistências a tração, compressão, abrasão e a deformação ao calor, entre outras, são aprimoradas através da adição de cargas minerais (minerais ou rochas), tratadas superficialmente e em quantidades adequadas.

Além do objetivo econômico, as cargas minerais agregam melhorias nas características físicas e químicas dos produtos fabricados, tais como: redução do empenamento e contração da peça, aumento da dureza superficial, aumento das propriedades físico-mecânicas, aumento da estabilidade térmica, aumento da aderência ao substrato, aumento da viscosidade, melhora a resistência a abrasão. Alguns exemplos de cargas minerais são carbonato de cálcio, pó de mármore, talco mineral e argila.

2.3.4 Poder calorífico

Na prática, de acordo com Pessoa Filho (2013) e Honus et al. (2018), o parâmetro mais importante de um combustível que determina a sua qualidade energética é o poder calorífico. Ele é indicador da energia química acumulada em uma unidade de matéria ou de volume de um dado combustível. Geralmente, os gases de pirólise de resíduos plásticos são fontes alternativas de combustível para uso em equipamentos de combustão a gás, pois os seus valores de poder calorífico tendem a ser relativamente altos (HONUS et al., 2018).

O poder calorífico (PC) pode ser definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão de um determinado combustível. Energia esta que varia conforme as propriedades químicas e o teor de umidade do combustível (ZUIM, 2013). Ainda de acordo com este trabalho, o poder calorífico é separado em dois valores, superior e inferior. O poder calorífico superior (PCS) considera que a água presente no combustível não evapora junto aos gases de combustão, enquanto o poder calorífico inferior (PCI) considera que a água presente no combustível seja toda vaporizada junto a tais gases. É importante ressaltar que para vaporizar a água presente no material necessita-se de energia (entalpia de condensação da água), o que justifica o PCS ser maior que o PCI.

O poder calorífico superior pode ser obtido experimentalmente por meio de um equipamento chamado calorímetro ou bomba calorimétrica.

Segundo a empresa brasileira Panambra (2016a, 2016b) existem basicamente dois calorímetros que são: o calorímetro de Junkers-Boys (Fig. 2.2a), utilizado para determinar o

poder calorífico de combustíveis gasosos e o calorímetro de bomba de Mahler (Fig. 2.2b), para combustíveis líquidos e/ou sólidos.

Calorímetro de Junkers-Boys (Modelo: T136D): utilizado na determinação do valor calorífico de diferentes tipos de combustíveis utilizados na indústria como: butano, propano, metano. A medição é obtida pela utilização de um trocador de calor onde o gás transfere o calor liberado durante a combustão num fluxo de água contínuo. Possui um jogo de bocais intercambiáveis para os diferentes tipos de gases.

Calorímetro de Bomba de Mahler (Modelo: T151D): utilizado na determinação do calor de combustão de uma variedade de substâncias, particularmente em combustíveis de hidrocarbonetos líquidos e sólidos com baixa e alta volatilidade.

Figura 2.2 - Calorímetros (bomba calorimétrica).



a) Calorímetro de Junkers-Boys



b) Calorímetro de Bomba de Mahler

Fonte: Panambra (2016a, 2016b).

Na Tabela 2.4 são apresentadas comparações entre o poder calorífico de resíduos plásticos e outros combustíveis, tais como o carvão mineral.

Tabela 2.4 - Poder calorífico de diversos materiais.

Material	Autores	Poder Calorífico [kJ/kg]
Plásticos		
PET	Sharuddin et al. (2016)	28.200
	Chen et al. (2017)	21.250
PEAD	Sharuddin et al. (2016)	40.500
PVC	Sharuddin et al. (2016)	21.100
	Chen et al. (2017)	20.380
PEBD	Sharuddin et al. (2016)	39.500
PP	Sharuddin et al. (2016)	40.800
	Chen et al. (2017)	45.340
	Costa (2006)	46.169
PS	Sharuddin et al. (2016)	43.000
	Costa (2006)	41.401
Mistura de plásticos	Costa (2006)	32.795
Pneus	Costa (2006)	32.097
Borracha	Costa (2006)	25.352
Madeira	Costa (2006)	15.584
	Chen et al. (2017)	17.820
Média para RSU	Costa (2006)	10.447 a 11.164
CDR	Buah (2007)	18.900
Mais Comuns		
Gasolina	Sharuddin et al. (2016)	42.500
Diesel	Sharuddin et al. (2016)	43.000
Óleo Combustível	Costa (2006)	48.611
Carvão mineral	Costa (2006)	22.329

Avaliando o poder calorífico das amostras de resíduos plásticos (ARPs) apresentados na Tab. 2.4 verificam-se, conforme esperado, valores equivalentes àqueles encontrados em derivados de petróleo.

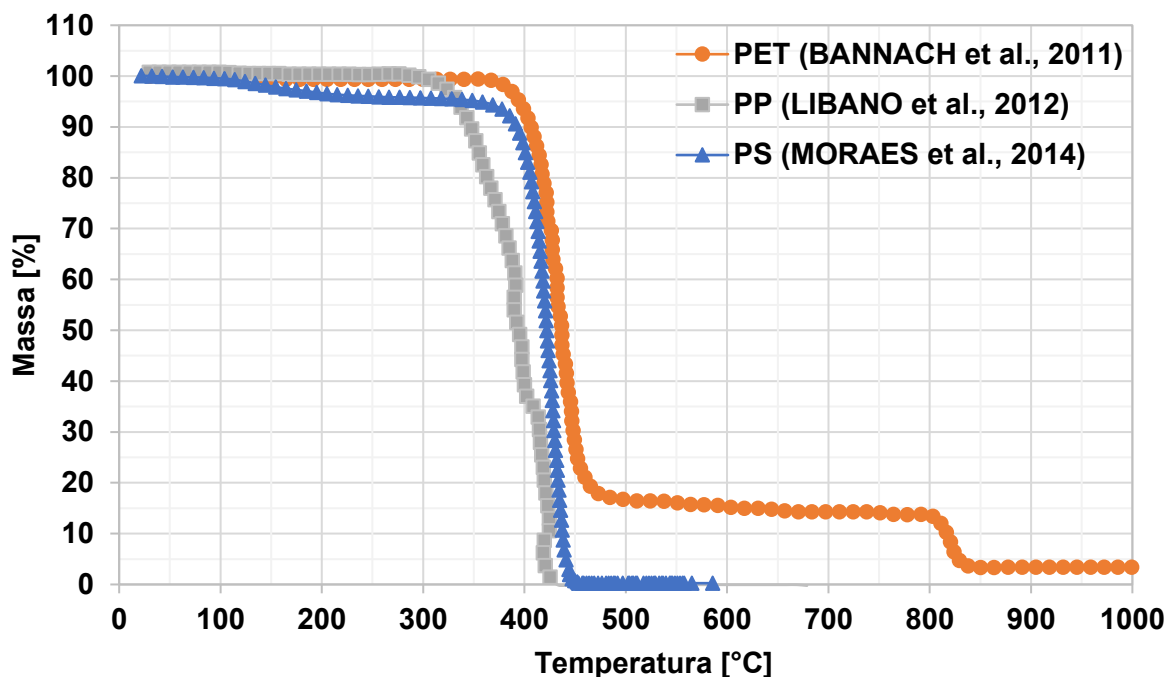
2.3.5 Termogravimetria (TG)

Segundo os autores Bannach et al. (2011), Líbano et al. (2012) e Moraes et al. (2014), a termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA) é a técnica termoanalítica na qual as alterações na massa da amostra (perda) são determinadas em função da

temperatura e/ou tempo. Ainda, por meio desta técnica é possível observar a caracterização térmica do material em relação à sua estabilidade térmica.

Na Figura 2.3 mostram-se as curvas de TG obtidas para o polietileno tereftalato (PET) (BANNACH et al., 2011), o polipropileno (PP) puro (LÍBANO et al., 2012) e o poliestireno (PS) puro (MORAES et al., 2014).

Figura 2.3 - Análise termogravimétrica de plásticos (PET, PP e PS).



Fonte: Adaptado de Bannach et al. (2011); Líbano et al. (2012); Moraes et al. (2014).

De acordo com a Figura 2.3, a curva TG para amostras de PET, obtidas a partir de garrafas de água ou de refrigerante, não mostra variação de massa até 350°C, quando se inicia uma perda de massa entre 350 e 510°C, na qual 88% da massa inicial é convertida em materiais voláteis e o restante 12% são cinzas. (BANNACH et al., 2011).

LÍBANO et al. (2012) realizou medidas de TG para o PP puro em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA 2050, com atmosfera inerte (gás argônio). Foi observado que a temperatura inicial de degradação térmica foi de 363°C e a temperatura máxima de degradação foi de 411°C, quando praticamente toda massa de PP é convertida em materiais voláteis (Fig. 2.3).

Para verificar o perfil térmico do PS, MORAES et al. (2014) realizaram análises termogravimétricas (Fig. 2.3). O PS puro tem uma leve perda de massa até 360°C, a partir deste ponto, ocorre a degradação das cadeias poliméricas até aproximadamente 443°C,

temperatura na qual praticamente todo o material é convertido em voláteis (MORAES et al., 2014).

As análises termogravimétricas mostraram que diferentes tipos de plásticos tendem a apresentar estabilidade térmica (degradação térmica) similares. Por exemplo, os estudos realizados por Chen et al. (2017) com PET, PP e PVC; Sharuddin et al. (2017) com PET, PEAD, PVC, PEBD, PP e PS; DAS e TIWARI (2018) com PEAD, PEBD e PP. Dessa forma, é possível concluir que para a reciclagem termoquímica de resíduos plásticos por meio da pirólise, faz-se necessário o uso de um reator com temperaturas superiores a 450°C. Ressalta-se que os testes termogravimétricos são normatizados e ocorrem à pressão atmosférica.

Conhecidas as características físicas e termoquímicas dos resíduos plásticos, a próxima etapa consiste em apresentar tratamentos térmicos para tais resíduos.

2.4 Tratamentos de Resíduos Plásticos

Segundo a Lei nr-12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), o gerenciamento de resíduos sólidos é um conjunto de ações exercidas, direta ou indiretamente, nas etapas descritas na Tab. 2.5. Além do mais, na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Tabela 2.5 - Gerenciamento de resíduos sólidos.

GERENCIAMENTO	Coleta	
	Transporte	
	Transbordo	
	Tratamento	
	Destinação Final Ambientalmente Adequada	Reutilização
		Reciclagem
		Compostagem
		Recuperação
		Aproveitamento Energético
		Disposição Final (rejeitos)

Fonte: Adaptação da Lei nr-12.305/2010.

Em análise à Tabela 2.5 e a PNRS, um resíduo passa a ser chamado de rejeito quando se esgotarem todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos

tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, de modo que não haja alternativa que não seja a disposição final ambientalmente adequada.

Segundo Costa (2006) e Moya et al. (2017), os possíveis destinos para os resíduos sólidos em geral, no qual se incluem os plásticos são: depósito em aterro, reciclagem física e reciclagem termoquímica. Nesta última, inclui-se a incineração, a gaseificação e a pirólise

2.4.1 Incineração de resíduos plásticos

A valorização energética através da incineração é o principal destino dos resíduos utilizados atualmente, a seguir à deposição em aterros. Trata-se de um processo de oxidação térmica que ocorre a altas temperaturas (600 a 1100°C) com excedente de oxigênio e que converte resíduos combustíveis em resíduos não combustíveis e cinzas, reduzindo significativamente a massa e o volume do material original (até 90%) e garantindo ao mesmo tempo a destruição de todos os micro-organismos patogênicos (LOPES, 2014; PARADELA, 2007).

Segundo Mendonça et al. (2017) e Pedroza et al. (2017), a incineração é uma tecnologia amplamente difundida no mundo, recupera calor e reduz a quantidade de resíduos em aterro sanitário. Mesmo assim, possui vários fatores que impedem de ser difundida no Brasil, tais como: adequação à PNRS, alto custo quando comparado ao aterro sanitário, desmitificação do processo e vantagens quanto a sua utilização.

Behrend e Krishnamoorthy (2017) argumentam que a incineração é o método mais utilizado em países desenvolvidos e ganhou sua popularidade desde a década de 1960, por ser um processo barato e rápido para redução de resíduos.

Makarichi; Jutidamrongphan; Techato (2018) destacaram que a Dinamarca, Suécia, Estônia e Finlândia são líderes mundiais na indústria *Waste to Energy* (WTE), incinerando pelo menos 50% do RSU produzido.

O fato é que a incineração consiste em uma combustão direta e incompleta, que exige equipamentos e filtros especiais para conter o alto volume de fuligem, bem como a liberação de gases e substâncias tóxicas, tais como: óxidos de enxofre e de nitrogênio, dioxinas e furanos.

Lopes (2014) e Assunção e Pesquero (1999) comentam sobre a necessidade de aprimoramentos adicionais no queimador para permitir um bom rendimento, além de pós tratamento para as cinzas que contém em sua composição metais pesados (KUMAR e SAMADDER, 2017).

Astrup et al. (2015) analisaram inúmeros estudos de casos envolvendo processos termoquímicos de tecnologia WTE, dos quais aproximadamente 82% focaram em

incineração, significativamente menos atenção foi dada a outras tecnologias, como pirólise e gaseificação. Dessa forma, isso sugere a necessidade de mais estudos com foco em outras tecnologias além da incineração.

2.4.2 Gaseificação de resíduos plásticos

Um processo de tratamento de resíduos, tal como a gaseificação, não propicia apenas o benefício energético, mas integra uma das possíveis medidas capazes de desenvolver plenamente um sistema de gestão ambiental empresarial. Este sistema, ao considerar a destinação correta dos resíduos em vez da simples disposição final, contemplaria aspectos econômicos e ambientais. Ao mesmo tempo, a organização fortificaria sua imagem e projetar-se-ia competitivamente no mercado, minimizando o risco de eventuais prejuízos financeiros (ZUIM, 2013). Ainda segundo este pesquisador, a gaseificação pode ser definida como um processo de conversão termoquímica de um material sólido ou líquido, que contém carbono em sua composição, em um combustível gasoso, através da oxidação parcial a temperaturas elevadas, na faixa de 400°C a 1100°C, e em pressões atmosféricas ou superiores.

Já conforme Belgiorio (2003) e Saft (2007), a gaseificação é um processo de conversão térmica para produzir, a partir de combustíveis fósseis, biomassa e resíduos, um gás combustível ou um gás de síntese para posterior utilização.

MAYA et al. (2016) a partir de uma revisão na literatura sobre o processamento termoquímico de resíduos sólidos urbanos como disposição final no Brasil, conclui que a gaseificação é uma opção tecnicamente viável para a conversão termoquímica de resíduos sólidos urbanos e posterior geração de energia, além de ser uma tecnologia que atende limites de emissão aplicáveis. Algumas das principais vantagens da gaseificação de resíduos sólidos urbanos são: a redução acentuada na massa de resíduos (cerca de 70 a 80%) e volume (aproximadamente 80 a 90%); a drástica redução no uso da terra; destruição de poluentes orgânicos e outros hidrocarbonetos halogêneos; concentração e imobilização de contaminantes inorgânicos de modo a que pode ser usado de forma eficaz e removido com segurança; usar materiais recicláveis, como metais ferrosos, cinza ferrosa e materiais de escória; redução de emissões de gases de efeito estufa por decomposição anaeróbica de resíduos orgânicos e geração de energia. No entanto, ainda enfrenta alguns desafios técnicos e econômicos, principalmente relacionados à natureza altamente heterogênea do RSU e altos custos envolvidos.

Seo et al. (2018) comentam que com relação às emissões, o processo de gaseificação apresenta vantagens significativas sobre processos de incineração: CO é

produzido ao invés de CO₂, H₂ ao invés de H₂O, H₂S ao invés de SO_x e HCN ao invés de NO_x. No mais, os baixos níveis de oxigênio inibem fortemente a formação de dioxinas e furanos.

Monteiro (2019) comenta que a gaseificação já é utilizada na gestão e aproveitamento de RSU como a indústria *Mutsu Waste Gasification* – instalada na cidade de Mutsu, no Japão, que opera desde 2003 processando 140 t/dia de RSU e produzindo 7 MWe. Outro exemplo citado pelo autor é a indústria de gaseificação a plasma para esterilização de resíduos nocivos, localizada em Pune, na Índia, da *Maharashtra Enviro Power Limited*, que opera desde 2008. A gaseificação a plasma é uma tecnologia relativamente nova, em que uma tocha plasma é utilizada para o fornecimento de calor para a matéria-prima.

2.4.3 Pirólise de resíduos plásticos

De acordo com os autores Honus et al. (2018), Moya et al. (2017), Paradela (2007) e Costa (2006), o termo pirólise (do grego: *pur* = fogo; *luo* = soltar) consiste na degradação térmica de materiais na ausência de oxigênio. Este processo quando aplicado em resíduos plásticos gera gases combustíveis, ou seja, uma fonte alternativa de energia. Além disso, pode contribuir para minimização dos impactos ambientais causados por tais resíduos (MARTIN GULLON, 2001).

O processo de pirólise pode ser genericamente definido como a decomposição termoquímica de um determinado material, na ausência total ou parcial de oxigênio (MOYA et al., 2017), apresentando, ainda, um balanço energético positivo, ou seja, produz mais energia do que consome. Do ponto de vista ambiental, quando este processo é aplicado em resíduos em substituição às práticas padrão (disposição em lixões e aterros), ele também se torna uma opção ecologicamente correta. (ZUIM, 2013).

Segundo Sipra et al. (2018), os produtos produzidos a partir da pirólise se diferem no rendimento e composição devido a parâmetros como o tipo de matéria-prima, o reator, tempo de residência do gás, taxa de aquecimento, temperatura, faixas de pressão, efeito de catalisadores e presença de hidrogênio. O processo de pirólise pode ser dividido em pirólise lenta e rápida:

Pirólise lenta: maior tempo de residência, menores taxa de aquecimento, menores quantidades de alcatrão e maior quantidade de gás, produto primário é o carvão, faixa de temperatura de 227 a 677°C.

Pirólise rápida: menor tempo de residência, maiores taxas de aquecimento, resfriamento rápido de vapores para formar óleo líquido, produtos primários são bio-óleo e gás, faixa de temperatura de 577 a 977°C.

A técnica de pirólise é comumente utilizada na produção industrial de carvão vegetal a partir da madeira. E é especialmente adequada para a reciclagem química de misturas de resíduos plásticos uma vez que, contraponto a reciclagem física, é mais flexível em relação à presença de impurezas e contaminantes ou mesmo de vários tipos de plástico no fluxo de reciclagem (PARADELA, 2007).

Panepinto et al. (2015) argumentaram que a pirólise constitui uma alternativa mais conveniente para materiais específicos, como resíduos industriais, que não apresentem grandes variações de composição.

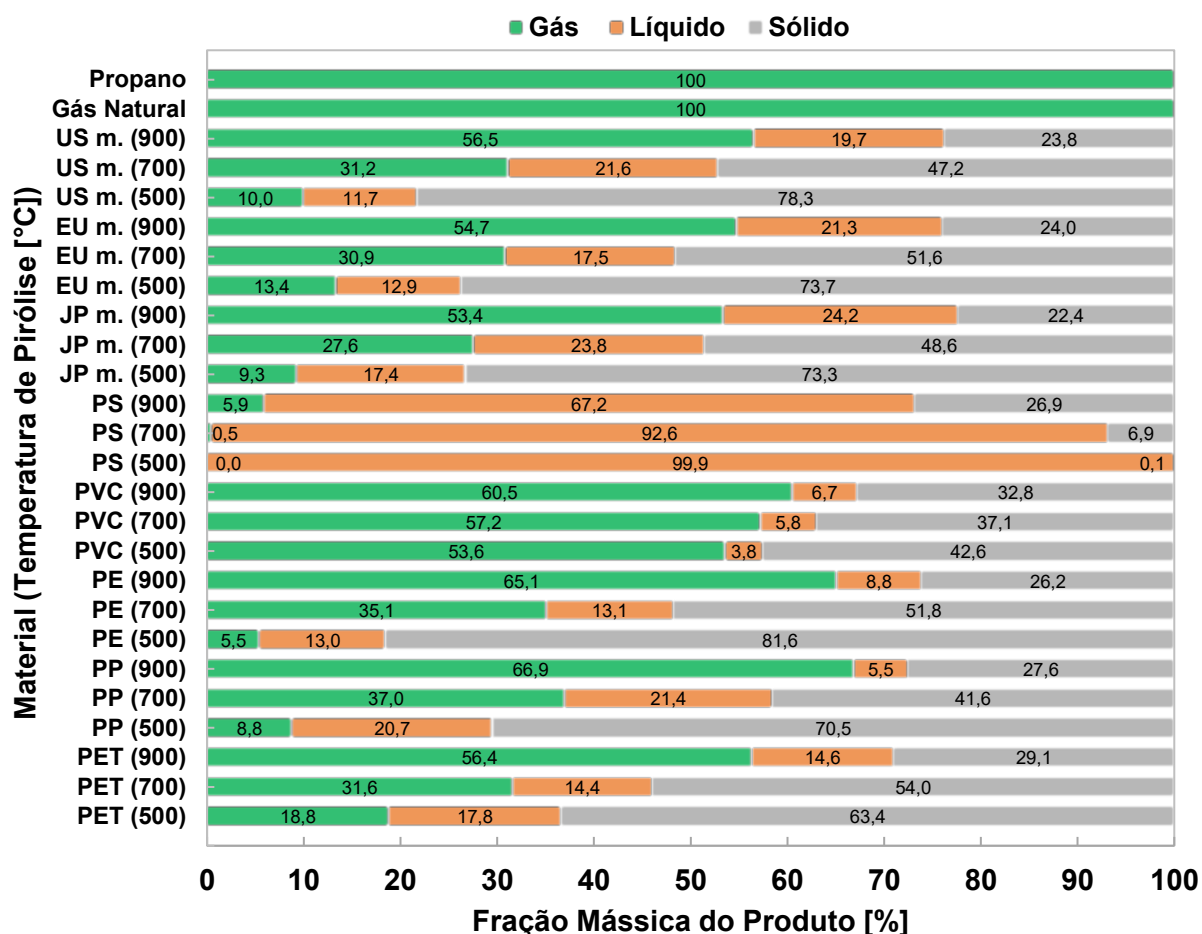
Segundo Spinace e Paoli (2005), na pirólise à baixa temperatura ocorre a despolimerização e formação de pequena quantidade de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição, como ceras e materiais para produção de poliolefinas. Na pirólise à alta temperatura obtêm-se óleos e gases que, posteriormente, serão purificados por métodos petroquímicos padrões. Em poucos casos é possível recuperar os monômeros como produto principal. A pirólise é uma reação endotérmica, portanto é necessária a adição de calor. Dessa forma, os polímeros com altos teores de impurezas podem ser reciclados por pirólise.

Stinghen et al. (2007), ao mostrar o panorama favorável à aplicação da pirólise na finalização de resíduos poliméricos, provenientes de sistemas de pintura, processos de manufaturas da indústria metal mecânica, calçadistas, têxtil e automotiva, concluiu que, do ponto de vista global, para cada 1000 kg de resíduo tem-se: 50% de gás combustível, 47% de líquidos inflamáveis e 3% de resíduos minerais.

Honus et al. (2018) avaliou o percentual de produtos gasosos, líquidos e sólidos da pirólise de resíduos plásticos. Foram analisadas amostras de PE, PP, PS, PVC, PET, e suas misturas (JP m., EU m., US m.), submetidas às temperaturas de 500°C, 700°C e 900°C. O objetivo geral era caracterizar os gases em termos de produção e propriedades físicas, e comparar os dados obtidos com aqueles provenientes de alguns combustíveis gasosos comerciais, tais como: gás natural e propano.

As frações mássicas em função do material e da temperatura de pirólise, incluindo gases, líquidos e sólidos, são resumidas na Fig. 2.4.

Figura 2.4 - Fração mássica de produtos gasosos, líquidos e sólidos da pirólise de resíduos.



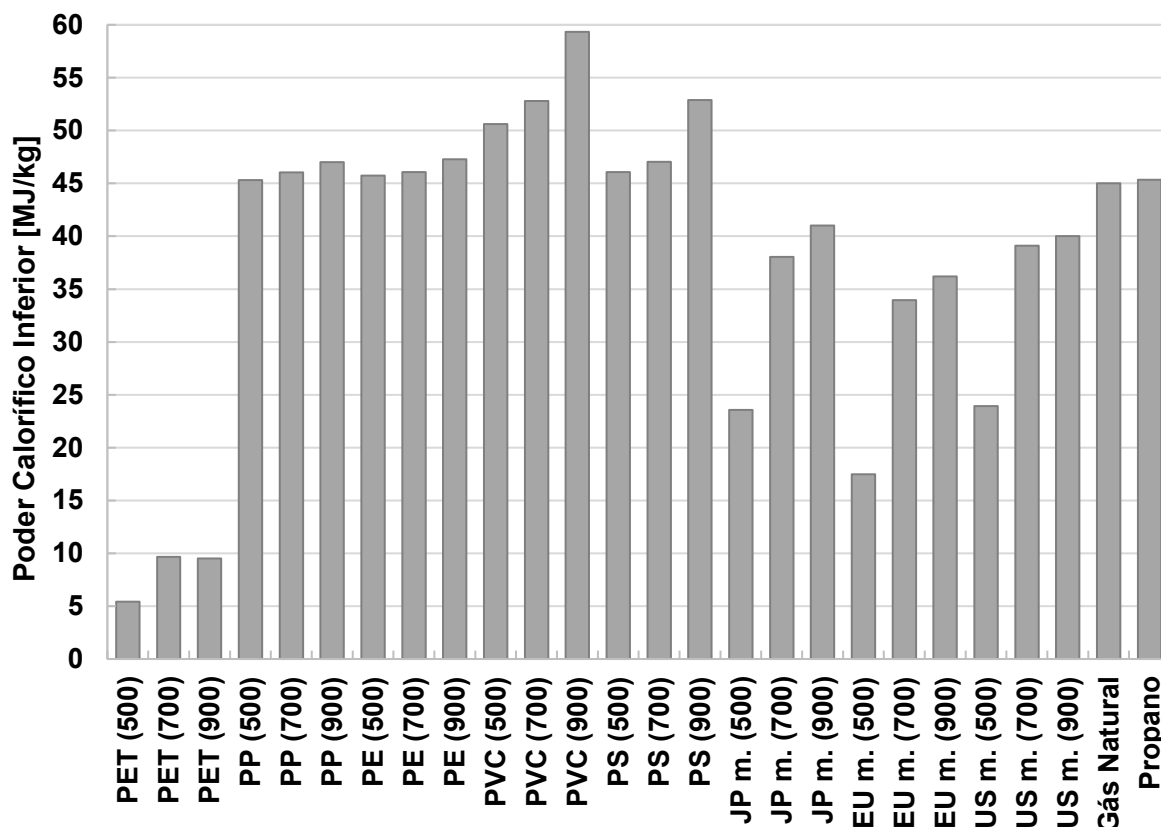
Fonte: Adaptada de Honus et al. (2018).

A bancada de pirólise de Honus et al. (2018) é composta por um reator para incubação e aquecimento das amostras de plásticos. Durante o processo de termodegradação das amostras um gás inerte (hélio) é injetado à pressão constante. A parcela de gás não condensável (GNC) proveniente da pirólise, é armazenada em bags após passar por uma sequência de tratamentos químicos em banhos de gelo, nitrogênio líquido e hidróxido de sódio. Conforme os resultados apresentados na Fig. 2.4, quanto maior a temperatura maior a geração de GNC.

Na Figura 2.5 apresentam-se os valores de poder calorífico inferior (PCI) por unidade de massa dos GNC provenientes da pirólise de plásticos de Honus et al. (2018). Alguns resultados são satisfatórios quando comparados com os dados do gás natural e do propano, particularmente os obtidos para PP, PE, PVC e PS. O maior valor de PCI de 59,34 MJ/Kg, que também excedeu o de gás natural e de propano, foi observado para PVC (900°C). Já o PET gerou o GNC com menor PCI (médio de 8,19 MJ/Kg). De modo geral, o poder calorífico

aumentou com a temperatura de pirólise, e isso ocorre, segundo o autor, devido ao aumento do percentual de hidrogênio no gás (Fig. 2.6).

Figura 2.5 - PCI dos produtos gasosos provenientes da pirólise de resíduos.



Fonte: Adaptada de Honus et al. (2018).

Honus et al. (2018) argumentam que os gases produzidos pela pirólise de resíduos plásticos geralmente consistem em misturas de hidrocarbonetos C_xH_y (com no máximo seis carbonos) e hidrogênio (H_2) conforme Tab. 2.6.

Tabela 2.6 - Composição volumétrica de gases de pirólise.

Material	Temperatura [°C]	Componente [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 ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	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

Fonte: Adaptada de Honus et al. (2018).

2.5 Inovação Tecnológica

Algumas empresas já comercializam equipamentos capazes de produzir combustíveis a partir do processo de pirólise de resíduos plásticos.

Akinori Ito, proprietário da empresa Blest (2016), desenvolveu um equipamento capaz de transformar resíduo plástico em combustível. A tecnologia aplicada nesse processo consiste em um reator de pirólise que transforma resíduos plásticos em combustível líquido. Segundo o autor, a mistura líquida pode ser convertida em gasolina, óleo diesel e querosene para uso comercial.

A empresa brasileira Delta Bravo (2016) por meio da pirólise propõe a reciclagem de resíduos urbanos. A empresa desenvolve projetos de reciclagem de resíduos domiciliares ou industriais e, por meio de um reator termoquímico, promete extrair algumas substâncias como: carvão, gás e resíduos metálicos.

Diante de tal cenário, verifica-se o empenho de empresas e pesquisadores no aproveitamento energético e sustentável de resíduos. Ainda assim, alguns questionamentos

permanecem, tais como: Quais são as composições químicas e os valores de poder calorífico dos gases de pirólise de resíduos plásticos brasileiros? Qual a eficiência térmica do processo de pirólise? Seria possível usar o gás de pirólise em equipamentos comerciais para a conversão em energia mecânica ou elétrica?

2.6 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação capaz de realizar análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas (PEREIRA et al., 2006). Dessa forma, diversos autores utilizaram essa técnica em suas pesquisas.

Lopes (2014), Honus et al. (2016, 2018), Akubo; Nahil; Williams (2019), Ducom et al. (2020) e diversos outros pesquisadores utilizaram a cromatografia gasosa para realizar análises qualitativas e quantitativas em suas amostras de gases. Entretanto, os métodos cromatográficos foram mencionados de modo genérico e com ausência de informações que possibilitariam a reprodução dos experimentos e resultados, como por exemplo: especificação da coluna, gás de arraste, temperatura de forno, modo e temperatura de injeção, tipos de detectores. Dessa forma, uma possível conclusão é que tais métodos são segredos industriais de empresas credenciadas para análise de emissões e de gases combustíveis.

Nesse sentido, Moya et al. (2017) argumentam que, em geral, as tecnologias de recuperação, de conversão de resíduos em energia, são desenvolvidas na iniciativa privada e não compartilhadas.

Por outro lado, a literatura científica também carece de informações relativas à metodologia de cálculo de poder calorífico de gás de pirólise. Alguns pesquisadores citam apenas os valores encontrados (LOPES, 2014; HONUS et al 2016, 2018).

Lopes (2014) propõe o uso de cromatografia gasosa TCD/FID para fazer uma análise da composição química de um gás de síntese de resíduos sólidos urbanos e, posteriormente, por meio de cálculos estequiométricos e primeira lei da termodinâmica aplicada a sistemas reagentes, determinou o poder calorífico do gás.

Carvalho (2003) calculou o poder calorífico de um combustível com base na sua composição química. O objetivo foi simular o processo de combustão de uma mistura de gás de aciaria e gás liquefeito de petróleo.

A norma técnica ABNT NBR 15213/2008 descreve um método para cálculo do poder calorífico do gás natural e outros combustíveis gasosos, a partir da composição molar do gás obtida por cromatografia em fase gasosa. Entretanto, não há norma nacional específica para o cálculo do poder calorífico de gás de pirólise.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo apresentar um método de análise com as condições necessárias para obtenção dos cromatogramas dos gases produzidos a partir da pirólise de amostras de resíduos plásticos. Além disso, apresentar uma metodologia de cálculo para determinação do poder calorífico do gás de pirólise.

2.7 Estado da Arte

A seguir é apresentado um sumário de alguns estudos relacionados no presente trabalho, que envolveram análise de resíduos sólidos urbanos e/ou pirólise.

Tabela 2.7. Sumário dos estudos relacionados no presente trabalho.

Trabalho	Material
Brás (2011)	Resíduos plásticos provenientes do abate de automóveis
Sharuddin et al. (2016; 2017) Mendonça et al. (2017)	PET, PEAD, PVC, PEBD, PP, PS, outros
Costa (2006)	Plásticos, pneus, borracha, madeira, RSU, óleo e carvão
Buah (2007)	CDR
Bannach et al. (2011)	PET
Líbano et al. (2012)	PP
Moraes et al. (2014)	PS
Chen et al. (2017)	PET, PP e PVC
Das e Tiwari (2018)	TGA de PEAD, PEBD e PP
Lopes (2014) Delta Bravo (2016) Monteiro (2019)	RSU
Carvalho (2003)	Gás de aciaria e gás liquefeito de petróleo
Stinghen et al. (2007)	Resíduos poliméricos
Honus et al. (2016; 2018)	Resíduos de PE, PP, PS, PVC, PET e três misturas
Blest (2016)	Resíduos plásticos
Presente trabalho	Resíduos de PET, PEAD, PVC, PP e PS

2.8 Objetivos e Metas

A atual demanda de energia juntamente com a preocupação e o desenvolvimento de tecnologias inovadoras e de novos mercados para os resíduos plásticos pós-consumo assumem um papel importante no cenário mundial. Dessa forma, propôs-se neste trabalho: analisar experimentalmente o tratamento térmico de pirólise para aproveitamento energético de amostras de resíduos plásticos (reciclagem energética); obter e analisar os gases provenientes da pirólise de resíduos plásticos (PET, PEAD, PVC, PP e PS); desenvolver

uma bancada experimental contendo reator e demais equipamentos para a coleta e análise dos gases não condensáveis. Buscam-se também informações, por meio de um balanço energético, para quantificar o gasto energético para realizar a pirólise, ou seja, estudar a sustentabilidade e viabilidade da reciclagem energética. Ademais, por meio do tratamento termoquímico de pirólise, é possível melhor aproveitar energeticamente os resíduos plásticos e obter um gás com alto potencial energético e competitivo quando comparado aos combustíveis comerciais.

Por meio deste trabalho em laboratório e de sua divulgação seja por meio de artigos técnicos científicos, congressos e mídia, espera-se demonstrar o potencial energético (energia disponível) dos resíduos plásticos, de forma a incentivar empresas e pesquisadores a investir em projetos e práticas sustentáveis. Além disso, este trabalho visa demonstrar à população o valor energético de resíduos plásticos pós-uso, pois só assim será possível gerar um senso comum para minimizar o descarte incorreto deste material.

CAPÍTULO III

3 METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Introdução

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Transferência de Calor e Massa da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia (LTCM/FEMEC/UFU).

Geralmente, os resíduos sólidos urbanos (RSU) são uma mistura complexa de diferentes substâncias que podem ser recicladas. Após etapa de separação e classificação, é possível obter uma fração de RSU mais homogênea composta basicamente por materiais plásticos, papéis e papelão, madeira e tecido, denominado de combustível derivado de resíduo (CDR) (MENDONÇA et al., 2017). Entretanto, neste trabalho usou-se apenas RSU composto exclusivamente por plásticos, denominados de amostra de resíduos plásticos (ARPs).

3.2 Preparação das Amostras

Na cidade de Uberlândia – MG foram amostrados aleatoriamente resíduos plásticos de PET, PEAD, PVC, PP e PS.

Para a preparação e padronização das amostras, utilizaram-se os seguintes equipamentos: tesoura e estilete para corte e trituração da amostra, moinho de facas para moagem em laboratório, peneiras com malhas de aço para padronização das partículas e recipientes plásticos para armazenamento.

Inicialmente, as amostras de resíduos plásticos foram trituradas até o tamanho suficiente para serem moídas no Micro Moinho Tipo Willye Tecnal TE-648 (Fig. 3.1a). Posteriormente, os produtos foram padronizados com a utilização de peneiras com malhas de 1,41 mm e 0,150 mm (Fig. 3.1b). Finalmente, as amostras foram armazenadas em recipientes plásticos.

Figura 3.1 – Equipamentos para preparação e padronização das amostras.



a) Micro Moinho (Tecnal TE-648)

Fonte: O autor.



b) Peneiras com malhas de 1,41 mm e 0,150 mm

Os experimentos foram divididos basicamente em três partes: a primeira consistiu na caracterização das amostras de resíduos plásticos por meio da análise imediata e termogravimétrica, análise elementar e poder calorífico; a segunda, na aplicação do tratamento térmico de pirólise nas amostras em laboratório; e a terceira, na avaliação dos gases provenientes do processo de pirólise por meio da cromatografia gasosa e cálculo do poder calorífico dos gases. Além do mais, realizou-se análise imediata dos resíduos sólidos provenientes da pirólise (RSP).

Na Figura 3.2 apresentam-se as amostras de resíduos plásticos de PET, PEAD, PVC, PP e PS após o procedimento de moagem e padronizadas com granulometria entre 1,41 mm e 0,150 mm.

Figura 3.2 – Amostras padronizadas com grãos entre 1,41 mm a 0,125 mm.



a) PET



b) PEAD



c) PVC



d) PP



e) PS



f) ARPs trituras

Fonte: O autor.

A coloração (azulada, esverdeada, esbranquiçada) de cada amostra padronizada é devido as cores das embalagens plásticas pós-consumo ou resíduos plásticos coletados para este trabalho conforme a Fig. 3.3.

Figura 3.3 - Amostras de resíduos plásticos coletados para este trabalho.



3.3 Pirólise de Resíduos Plásticos

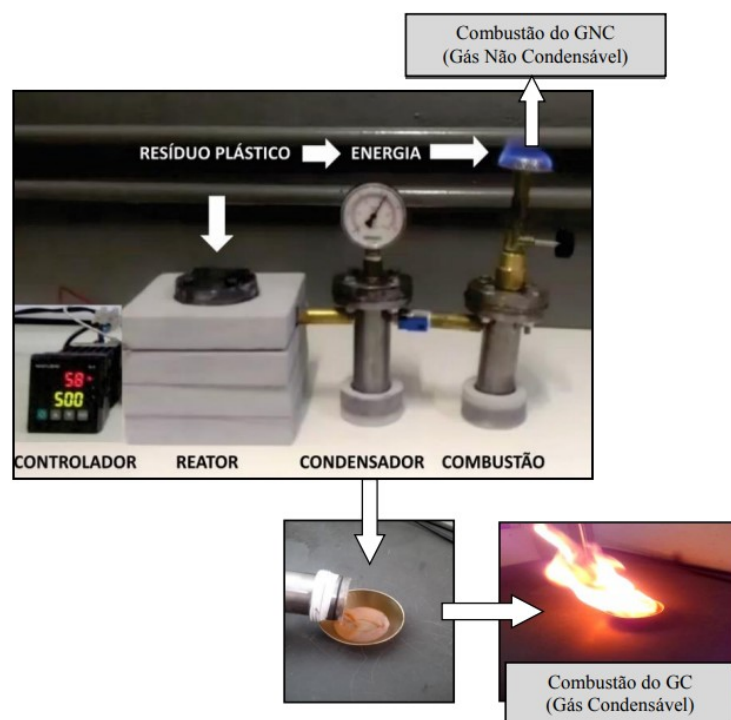
Conforme mencionado no Capítulo II, a pirólise é um processo endotérmico de degradação térmica de materiais na ausência parcial ou total de oxigênio. Na maioria dos ciclos de pirólise há a formação de três subprodutos: resíduo sólido (“carvão”), gases condensáveis (GC) e gases não condensáveis (GNC).

Os ensaios de pirólise foram realizados na bancada apresentada na Fig. 3.4 com aproximadamente 20 g de amostra de resíduos plásticos. A bancada é composta por um tubo cilíndrico vedado, denominado reator de pirólise; uma resistência elétrica acoplada a um controlador de temperatura (Watlow Series 93) e a um termopar tipo k; o gás produzido consiste em materiais voláteis, logo se faz necessário um cilindro denominado “condensador”, para a precipitação dos gases condensáveis (GC), e outro para a “combustão” ou coleta dos gases não condensáveis (GNC). Inicialmente, espera-se a resistência elétrica atingir regime permanente, conforme a temperatura de pirólise desejada. Posteriormente, posiciona-se o reator, que é aquecido externamente pela resistência elétrica.

No decorrer do processo de pirólise, a pressão interna foi monitorada. Os gases condensáveis ficavam retidos no “condensador” e os gases não condensáveis adentravam no cilindro denominado “combustão” para serem incinerados ou coletados para as análises.

Ressalta-se que as cinzas e o carvão ficavam retidos no reator de pirólise. Em média, o tempo total de cada experimento foi de 15 min, que correspondia as seguintes etapas: preaquecimento da bancada, posicionamento do reator e pirólise propriamente dita. Em todos os experimentos, o gás de pirólise foi coletado seis minutos após o primeiro indicativo de aumento de pressão no reator. Em seguida, era armazenado em *TedLar bags* para análise por cromatografia gasosa.

Figura 3.4 - Bancada experimental de pirólise.



Fonte: O autor.

A Portaria Interministerial nr-274/2019 estabelece que gases resultantes do processo de recuperação energética de resíduos sólidos urbanos atinjam uma temperatura mínima de 850°C (BRASIL, 2019). Dessa forma, apesar da Fig. 3.4 mostrar uma temperatura de 500°C os testes foram realizados para a temperatura de 900°C de forma a obedecer a legislação vigente.

A cada ensaio foi definida a massa inicial da ARPs e a final contendo subprodutos: carvão, gases condensáveis e não condensáveis. Nesse caso, obteve-se a massa dos gases não condensáveis de forma indireta conforme a Eq. (3.1).

$$m_{\text{GNC}} = m_{\text{amostra}} - m_{\text{carvão}} - m_{\text{GC}} \quad (3.1)$$

onde, m_{GNC} é a massa de gases não condensáveis [g]; m_{amostra} é a massa inicial de amostra de resíduo plástico [g]; $m_{\text{carvão}}$ é a massa de resíduos sólidos ou carvão [g]; e m_{GC} é a massa de gases condensáveis [g], subprodutos da pirólise.

Na Tabela 3.1 mostra-se um quadro ilustrativo dos experimentos. Ressalta-se que as amostras foram referenciadas pela abreviação do material de entrada.

Tabela 3.1 - Quadro ilustrativo dos experimentos.

Material	Temperatura	Tempo para Coleta do Gás de Pirólise	Resfriamento
PET, PEAD, PVC, PP e PS.	900°C Conforme Portaria Interministerial nr-274 de 30 de abril de 2019.	6 min após a geração de gás	Ar à 25°C

Após o resfriamento do reator, os subprodutos da pirólise foram rotulados e armazenados.

Na Tabela 3.2 mostra-se a sequência dos testes conforme cada amostra.

Tabela 3.2 - Sequência dos testes por amostra.

Subproduto	Armazenamento	Teste
Resíduos Plásticos	Estufa a 105 °C	Análise imediata, termogravimétrica, elemental e poder calorífico
Carvão (RSP ⁽¹⁾)		Análise imediata
Gases Não Condensáveis	<i>Tedlar bags com válvula e septo para amostragem</i>	Cromatografia Gasosa
Gases Condensáveis	Recipientes plásticos	Cromatografia Líquida

(1) RSP: carvão ou resíduo sólido proveniente da pirólise de resíduos plásticos.

3.4 Análise do Processo de Pirólise

Propõe-se verificar a viabilidade energética do processo de pirólise e determinar a fração de gás não condensável obtida a partir de cada ARP.

3.4.1 Balanço de energia aplicado ao processo de pirólise

A recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos é uma realidade. Diversos países, tais como: Alemanha (NELLES et al., 2016), China (LU et al., 2017), EUA

(MICHAELS, 2014), França (AUTRET, 2007), Japão (MAKARICHI et al., 2018), Reino Unido (MOYA et al., 2017), entre outros, usam a terminologia WTE (*Waste to Energy*) quando se trata da destinação correta de resíduos. Diante das diversas usinas WTE de incineração (LINO e ISMAIL, 2018), gaseificação (MOLINO et al., 2016), pirólise (SIPRA et al., 2018) e plasma (MONTEIRO, 2019), os lixões e aterros passam a ser desnecessários e evitados.

Com a finalidade de avaliar o potencial energético de amostras de resíduos plásticos quando submetidos ao processo de pirólise, propôs-se um balanço de energia para verificar a viabilidade energética.

Assim, para realizar o balanço de energia aplicado ao processo de pirólise, estimou-se o consumo de energia da bancada experimental por meio da Eq. (3.2) e a energia recuperada pela queima do gás de pirólise de acordo com a Eq. (3.3). O objetivo é avaliar se o processo de pirólise de ARPs é viável e autossustentável.

$$\text{Consumo de Energia} = \frac{P_{\text{elétrica}} \cdot \Delta t}{m_{\text{amostra}} \cdot 1000} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{kg de plástico}} \right] \quad (3.2)$$

onde, $P_{\text{elétrica}}$ é a potência elétrica [W]; Δt é o tempo total de duração da pirólise [h]; m_{amostra} é a massa inicial de ARPs [kg].

$$\text{Energia Recuperada} = \frac{\eta_{\text{GNC}} \cdot \text{PCI}_{\text{GNC}}}{100 \cdot 3600} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{kg de plástico}} \right] \quad (3.3)$$

onde, η_{GNC} é o rendimento em massa de gases não condensáveis [%]; PCI_{GNC} é o poder calorífico inferior do gás de pirólise [kJ/kg].

3.4.2 Rendimentos em massa

Os rendimentos da pirólise ou rendimentos em massa são as razões entre a massa de cada subproduto da pirólise e a massa inicial de resíduos de plásticos pós-consumo, conforme apresentado na Eq. (3.4) à Eq. (3.6).

$$\eta_{\text{RSP}} = \frac{m_{\text{RSP}}}{m_{\text{amostra}}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde, η_{RSP} é o rendimento em massa de resíduos sólidos [%]; m_{RSP} é a massa de resíduos sólidos [g]; m_{amostra} é a massa inicial de ARPs [g].

$$\eta_{\text{GNC}} = \frac{m_{\text{GNC}}}{m_{\text{amostra}}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

onde, η_{GNC} é o rendimento em massa de gases não condensáveis [%]; m_{GNC} é a massa de gases não condensáveis [g]; m_{amostra} é a massa inicial de ARPs [g].

$$\eta_{\text{GC}} = \frac{m_{\text{GC}}}{m_{\text{amostra}}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

onde, η_{GC} é o rendimento em massa de gases condensáveis [%]; m_{GC} é a massa de gases condensáveis [g]; m_{amostra} é a massa inicial de ARPs [g].

3.5 Análise Imediata, Termogravimétrica e Elementar

Utilizaram-se as análises imediata, termogravimétrica (TG ou TGA), elementar e poder calorífico para a caracterização físico-química dos resíduos plásticos e dos resíduos sólidos provenientes da pirólise de plásticos (Tab. 3.3).

Tabela 3.3 - Análise para caracterização físico-química.

Materiais	Objetivo	Análise	Equipamento
Resíduos plásticos, RSP	TU, MV, CZ e CF ⁽¹⁾	Imediata	Analisador Termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments)
	Perda de massa com a temperatura	Termogravimétrica	
	C, H, N, S, O, Cl ⁽²⁾	Elementar	Analisador CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II

(1) TU, MV, CZ e CF: teores de umidade, de materiais voláteis, de cinzas e carbono fixo.

(2) C, H, N, S, O, Cl: percentuais mássicos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio e cloro.

3.5.1 Análise imediata e termogravimétrica

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo das amostras de resíduos plásticos conforme a norma ABNT NBR 8112/1986. Já a análise termogravimétrica, realizada de acordo com a norma ASTM E1131/2014, verifica a degradação térmica da amostra, ou seja, a perda de massa em função da temperatura.

Para a realização dessas análises, foram utilizados os seguintes equipamentos e instrumentos de medida: balança analítica Marconi (precisão de 0,001 g) e Analisador Termogravimétrico TGA-2000A (Navas Instruments).

Com a utilização de uma balança analítica, mediu-se a massa de amostra de resíduo plástico e em seguida a amostra foi colocada no Analisador Termogravimétrico (Fig. 3.5). A massa utilizada foi de aproximadamente 1,000 g.

Figura 3.5 - Analisador Termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments).



Fonte: O autor.

3.5.2 *Análise elementar*

A análise elementar de um combustível consiste em metodologia padronizada pela norma ASTM D5373/2016. Por meio dela, são determinados os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio e cloro (C, H, N, S, O e Cl) da amostra avaliada.

Nesta análise foram utilizados os seguintes equipamentos e instrumentos de medida: balança analítica Perkin Elmer AD6 (precisão de 0,0001 mg) e Analisador CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II.

Com a utilização de uma balança analítica mediu-se a massa de amostra de resíduo plástico com 0% de umidade, previamente seca em estufa a 105°C e, em seguida a amostra foi colocada no Analisador Elementar (Fig. 3.6). A massa utilizada foi de aproximadamente 1,000 mg.

Figura 3.6 - Analisador CHNS/O (Perkin Elmer 2400 Series II).



Fonte: O autor.

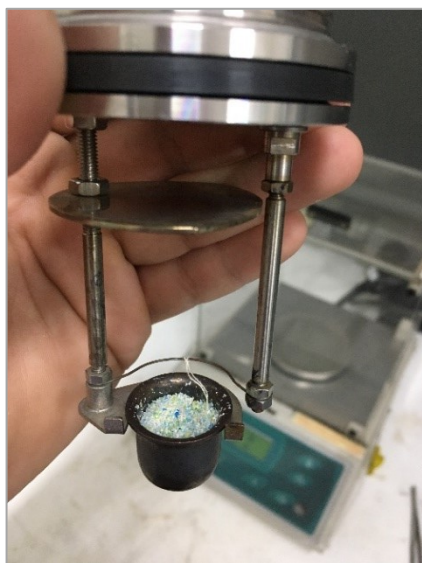
3.6 Poder Calorífico Superior

O Poder Calorífico Superior (PCS) foi determinado conforme método prescrito na norma ABNT NBR 8633/1984 em uma bomba calorimétrica isoperibólico 18°C IKA WORKS C-200. De acordo com essa norma, o PCS de uma amostra é obtido pela média de no mínimo duas amostragens realizadas no calorímetro, cuja precisão deve ser de ± 20 KJ/Kg. Ainda segundo a norma, em ensaios repetidos devem ser tolerados as seguintes diferenças máximas entre as determinações do PCS: 120 KJ/Kg para ensaios executados no mesmo laboratório (repetibilidade) e 300 KJ/Kg para ensaios executados em laboratórios diferentes (reprodutibilidade). Neste estudo, os ensaios foram realizados no mesmo laboratório usando a bomba calorimetria apresentada na Fig. 3.7.

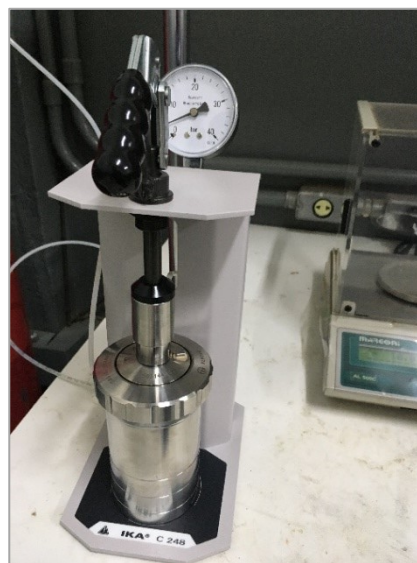
Para a realização desta análise, foram utilizados os seguintes equipamentos e instrumentos de medida: balança analítica Marconi (precisão de 0,001 g) e bomba calorimétrica IKA C-200 juntamente com banho termostatizado TE-184 Tecnal.

Com a utilização de uma balança analítica mediu-se a massa de amostra de resíduo plástico com 0% de umidade, previamente seca em estufa a 105°C e, em seguida a amostra foi devidamente acondicionada em um reservatório que foi pressurizado à 30 bar (3 MPa). Posteriormente, o reservatório foi colocado na bomba calorimétrica (Fig. 3.7) para a realização do experimento. O reservatório possui uma resistência elétrica em seu interior que promove a combustão da amostra de forma a determinar seu PCS. Trata-se de um ensaio destrutivo. A massa utilizada foi de aproximadamente 1,000 g.

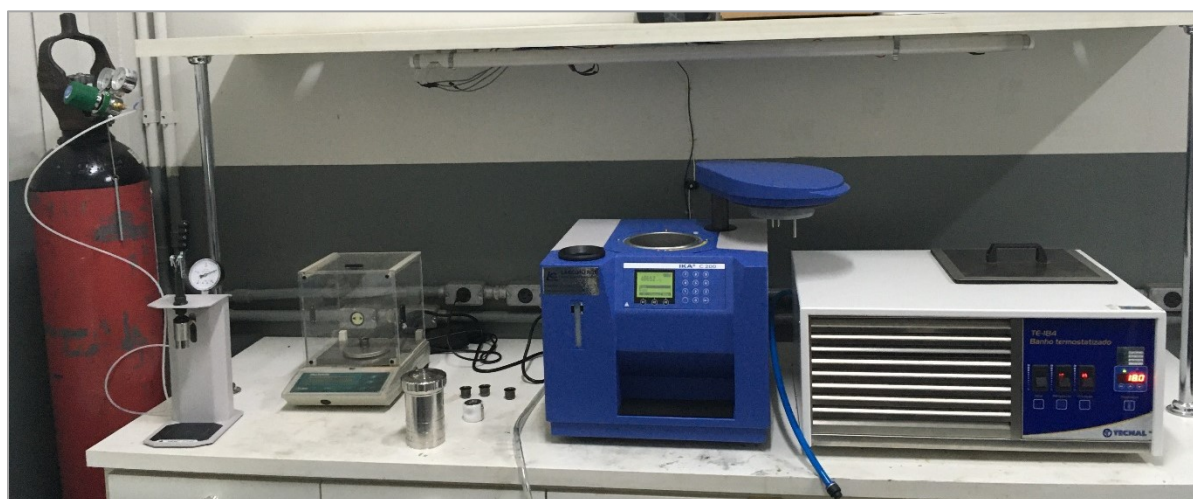
Figura 3.7 - Equipamentos e instrumentos de medida para determinação do poder calorífico.



a) Amostra no cadinho



b) Reservatório pressurizado



c) Cilindro de oxigênio (à esquerda), balança analítica Marconi, bomba calorimétrica IKA C-200 e banho termostatzado TE-184 Tecnal (à direita).

Fonte: O autor.

Na Tabela 3.4 apresenta-se uma síntese dos experimentos de poder calorífico das amostras de resíduos plásticos.

Tabela 3.4 - Síntese de poder calorífico.

Materiais	Objetivo	Análise	Equipamento
Plásticos	Energia por kg	PCS	Bomba Calorimétrica Isoperibólico 18°C IKA WORKS C-200

3.7 Método Analítico para Análise do Gás de Pirólise

Em conformidade com Pereira et al. (2006), as técnicas de separação, tal como cromatografia gasosa (CG), vêm se destacando na química analítica pela capacidade de realizar análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas. Por isso, para analisar os diversos componentes do gás, utilizou-se o método relativo, denominado cromatografia gasosa. A vantagem de se utilizar esse método é a rapidez da análise, aproximadamente 20 minutos por análise, a partir de um sistema automatizado e controlado remotamente. Porém, apresenta a desvantagem de exigir calibração e possuir custo elevado pelo consumo de gases, como hélio, ar sintético, hidrogênio. O sistema é composto por injetores automáticos, colunas, forno e detecção por condutividade térmica e por ionização de chama.

O método analítico utilizado está listado na Tab. 3.5. Neste estudo, todos os componentes gasosos que foram coletados nos *Tedlar bags* foram definidos como “gás de pirólise”.

No presente trabalho, após o processo de pirólise, foram analisados, identificados e quantificados, por meio de cromatografia gasosa, cinco amostras de gases de cada um dos tipos de plásticos: PET, PEAD, PVC, PP e PS, conforme a Tab. 3.5.

Tabela 3.5. Resumo do método analítico utilizado e equipamento.

Objetivo	Método Analítico	Equipamento
Identificação de gases	CG- FID ⁽¹⁾	Cromatógrafo FID/TCD modelo SHIMADZU GC-2014
Quantificação de gases	CG-TCD ⁽²⁾	

(1) CG- FID: Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama.

(2) CG-TCD: Cromatografia Gasosa com Detector de Condutividade Térmica.

Na Figura 3.8 apresenta-se o equipamento utilizado para as análises cromatográficas dos gases de pirólise no LTCM/FEMEC/UFU. Para identificação e quantificação dos componentes dos gases, o cromatógrafo SHIMADZU GC-2014 possui dois detectores, FID (*Flame Ionization Detector*) para análise de hidrocarbonetos e TCD (*Thermal Conductivity Detector*) para análise principalmente de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Figura 3.8 - Cromatógrafo FIC/TCD Modelo SHIMADZU GC-2014.



Fonte: O autor.

3.7.1 Método de análise cromatográfico

A partir da definição do método cromatográfico, é possível definir a quantidade e os componentes que compõem o gás de pirólise por meio da área e do tempo de retenção na análise de cromatografia gasosa. Na Tabela 3.6 apresenta-se o método de análise para obtenção dos cromatogramas dos gases de pirólises de amostras de resíduos plásticos.

Tabela 3.6 - Método de análise (condições otimizadas para o CG-FID/TCD).

Condições	Descrição
Coluna	Carboxen-1010 PLOT, 30 m x 0,53 m I.D. (25467)
Temperatura do Forno	35°C (10 min), 48°C/min até 240°C
Gás de Arraste	Hélio (99,999%v/v) à 12,0 ml/min
Pressão	16kPa (10 min), 12 kPa/min até 100 kPa (7 min) e até 175 kPa
Fluxo total	50 mL min ⁻¹
Fluxo da coluna	2,93 mL min ⁻¹
Velocidade linear	23,2 cm sec ⁻¹
Modo de injeção	<i>split</i>
Razão <i>split</i>	1:15
Injeção	1000,0 µl manual usando seringa
Temperatura do Injetor	200°C
Detector	TCD/FID, 250°C
Padrões de Referência	Gases de composição conhecida isentos de umidade.

Em seguida, após a configuração do GC-2014 com o método de análise, gases de composição conhecida e isentos de umidade, denominados de padrões de referência, foram injetados puros para identificação e quantificação.

O processo de identificação foi realizado por meio da comparação e sobreposição dos picos e dos tempos de retenção dos padrões de referência (Tab. 3.7) com as amostras de gás de pirólise. Já a quantificação dos componentes químicos (%v/v) foi conduzida utilizando curvas de calibração, ou seja, curvas analíticas conforme a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), para os compostos de que se dispunha os padrões. A curva analítica é a relação entre área de pico do cromatograma e a concentração do componente químico.

Na Tabela 3.7 são apresentados os padrões de referência utilizados na identificação e quantificação de cada composto em análise.

Tabela 3.7 - Padrões de referências (cilindros de gases White Martins).

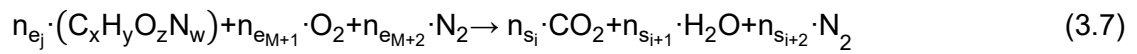
Componente	Concentração Volumétrica [%v/v]	Fornecedor
Metano (CH_4)	99,999	White Martins
Etino (C_2H_2)	99,888	White Martins
Eteno (C_2H_4)	20,090	White Martins
Etano (C_2H_6)	19,960	White Martins
Propadieno (C_3H_4)	20,190	White Martins
Propino (C_3H_4)	19,880	White Martins
Propeno (C_3H_6)	99,555	White Martins
Propano (C_3H_8)	99,999	White Martins
Isobutano (C_4H_{10})	9,958	White Martins
Butano (C_4H_{10})	9,929	White Martins
Hidrogênio (H_2)	99,999	White Martins
Oxigênio (O_2)	99,999	White Martins
Nitrogênio (N_2)	99,999	White Martins
Monóxido de Carbono (CO)	10,000	White Martins
Dióxido de Carbono (CO_2)	99,999	White Martins

3.8 Determinação do Poder Calorífico do Gás de Pirólise

Realizada a cromatografia gasosa (cromatograma) obteve-se a composição química dos gases. Posteriormente, estimou-se, por meio de cálculos estequiométricos, o poder calorífico das misturas gasosas obtidas a partir da pirólise de resíduos plásticos.

A metodologia de cálculo para a determinação do poder calorífico do gás de pirólise foi desenvolvida em conformidade com o trabalho de Carvalho (2003) e a norma ABNT NBR 15213/2018. Considerou-se o gás de pirólise como uma mistura de gases ideais em base mássica na temperatura de 25°C. Além de combustão completa e em estado de referência padrão (condições normais de temperatura de pressão (CNTP), temperatura de 25°C e pressão de 101,325 kPa). A composição gasosa do ar, sem umidade, adotada foi de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio (para cada mol de O₂ tem-se 3,76 mols de N₂).

O PCS e PCI para uma mistura de gases ideais (C_xH_yO_zN_w) em base mássica na CNTP são calculados pelas seguintes equações:



$$n_{ej} = \frac{V_{ej} \cdot \rho_{ej}}{100 \cdot M_{ej}} \quad (3.8)$$

$$m_{gás} = \sum_j^M n_{ej} \cdot M_{ej} \quad (3.9)$$

$$PCI_{gás} = \frac{\sum_j^M n_{ej} \cdot M_{ej} \cdot h_{ej} - \sum_i^N n_{si} \cdot M_{si} \cdot h_{si}}{m_{gás}} \quad (3.10)$$

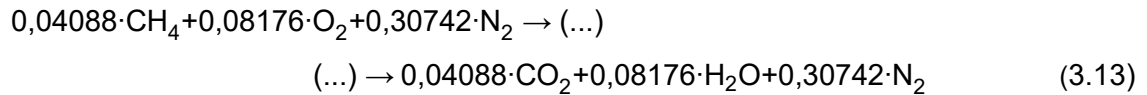
$$PCS_{gás} = PCI_{gás} + \frac{n_{sH_2O} M_{sH_2O} \cdot h_{vapH_2O}}{m_{gás}} \quad (3.11)$$

onde, PCS_{gás} é o poder calorífico superior do gás de pirólise [kJ/kg], PCI_{gás} é o poder calorífico inferior do gás de pirólise [kJ/kg], n_{si} é o número de mols dos produtos (M) [kmol], M_{si} é a massa molar dos produtos (M) [kg/kmol], h_{si} é a entalpia dos produtos (M) [kJ/kg], n_{ej} é o número de mols dos reagentes (N) [kmol], M_{ej} é a massa molar dos reagentes (N) [kg/kmol], h_{ej} é a entalpia dos reagentes (N) [kJ/kg], m_{gás} é a massa de gás de pirólise, V_{ej} é a composição volumétrica percentual dos produtos (N) [%], ρ_{ej} é a massa específica dos produtos (N) a 25°C [kg/m³], h_{vapH₂O} é a entalpia de vaporização da água [kJ/kg].

De modo a exemplificar a metodologia acima, determinou-se o PCS e PCI do gás metano (CH₄). Na Eq. (3.12) mostra-se o cálculo do número de mols de metano para uma amostra de metano anidro.

$$n_{eCH_4} = \frac{V_{eCH_4} \cdot p_{eCH_4}}{100 \cdot M_{eCH_4}} = \frac{100 \cdot 0,6558}{100 \cdot 16,04} = 0,04088 \text{ [kmols]} \quad (3.12)$$

Na Equação (3.13) apresenta-se a equação de combustão balanceada para o gás metano.



A massa do gás metano, por sua vez, pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$m_{gás} = \sum_j^M n_{eCH_4} \cdot M_{eCH_4} = 0,04088 \cdot 16,04 = 0,6558 \text{ [kg]} \quad (3.14)$$

O PCI e o PCS do gás podem ser calculados a partir das seguintes equações:

$$\begin{aligned} PCI_{gás} &= \frac{\sum_j^M n_{e_j} \cdot M_{e_j} \cdot h_{e_j} - \sum_i^N n_{s_i} \cdot M_{s_i} \cdot h_{s_i}}{m_{gás}} = (...) \\ (...) &= \frac{0,04088 \cdot 16,04 \cdot 4650 - (0,04088 \cdot 44,01 \cdot 8941 + 0,08176 \cdot 18,02 \cdot 13422)}{0,6558} = 50033,20 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} PCS_{gás} &= PCI_{gás} + \frac{n_{s_{H_2O}} \cdot M_{s_{H_2O}} \cdot h_{s_{H_2O}}}{m_{gás}} = (...) \\ (...) &= 50033,20 + \frac{0,08176 \cdot 18,02 \cdot 2442}{0,656} = 55517,71 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \end{aligned} \quad (3.16)$$

Na Tabela 3.8 apresenta-se um comparativo entre o PCS e PCI do gás metano obtidos neste trabalho e os valores da tabela B.4 da ABNT NBR 15213/2018, todos na temperatura de 25°C. Verifica-se que os resultados do presente trabalho se aproximam dos valores previstos nessa norma. Assim, é possível concluir que a metodologia de cálculo para determinação do poder calorífico é válida.

Tabela 3.8 - Poder calorífico do gás metano e comparação com a NBR 15213/2018.

Referência	PCS [kJ/kg]	PCI [kJ/kg]
Presente Trabalho	55.517,71	50.033,20
ABNT NBR 15213/2018	55.516,00	50.029,00

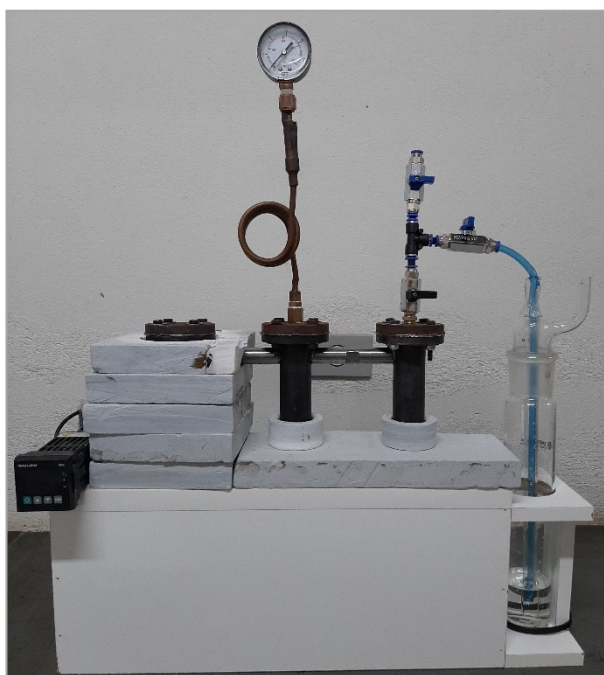
3.9 Influência da Pressão de Pirólise

Conhecido o potencial energético das amostras de resíduos plásticos, a próxima etapa consistiu em avaliar a influência da pressão de operação do processo de pirólise. Para isso, adotou-se aproximadamente 20 gramas do tipo de resíduo plástico com melhor desempenho energético (mais viável e sustentável: PEAD).

Nesta etapa, a bancada experimental apresentada na Fig. 3.4, projetada para operar com até 10 bar, foi adaptada para operar também à pressão atmosférica (pressão manométrica próxima a zero), conforme a Fig. 3.9. Isto é, após o combustor, instalou-se um borbulhador com água para identificar a emissão de gases. Os procedimentos de pré-aquecimento da resistência, posicionamento do reator seguiram conforme apresentado no item 3.3. Entretanto, o tempo para coleta do gás de pirólise foi de 6min e 18min após o início de borbulhamento do gás.

Finalmente, foram comparados e analisados: o rendimento em massa da pirólise, a composição volumétrica e o poder calorífico do gás de pirólise.

Figura 3.9 - Bancada experimental adaptada.



Fonte: O autor.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos conforme os procedimentos apresentados no Capítulo III: caracterização das amostras, pirólise de resíduos plásticos, composição volumétrica, massa específica e poder calorífico do gás de pirólise. O objetivo foi avaliar o potencial energético de amostras de resíduos plásticos quando submetidos ao processo de pirólise à temperatura de 900°C conforme previsto pela Portaria Interministerial nr-274/2019.

4.1 Caracterização de Resíduos Plásticos

Neste tópico apresenta-se a caracterização dos resíduos plásticos por meio das análises imediata, termogravimétrica, elementar e poder calorífico. Posteriormente, realizaram-se comparações entre o potencial energético dos resíduos e outros combustíveis disponíveis na literatura científica.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados referentes à análise imediata em base seca de amostras de resíduos plásticos (ARPs) conforme a norma ABNT NBR 8112/1986.

Tabela 4.1 - Análise imediata de amostras de resíduos plásticos em valores médios.

Amostras ⁽¹⁾	Umidade	Materiais Voláteis	Cinzas	Carbono Fixo
	TU [%]	MV [%]	CZ [%]	CF [%]
PET	0,495 ± 0,064	89,262 ± 1,974	0,064 ± 0,082	10,674 ± 1,964
PEAD	0,050 ± 0,032	99,098 ± 0,323	0,868 ± 0,325	0,034 ± 0,047
PVC	0,073 ± 0,057	76,078 ± 0,693	10,088 ± 0,313	13,834 ± 0,763
PP	0,011 ± 0,012	94,235 ± 5,238	5,719 ± 5,193	0,046 ± 0,270
PS	0,041 ± 0,021	99,418 ± 0,456	0,543 ± 0,453	0,039 ± 0,042

(1) Foram avaliadas 10 amostras de cada tipo de resíduo plástico.

De modo geral, verificou-se na Tabela 4.1 que o desvio padrão para cada amostra indica que as análises realizadas foram suficientes para caracterizar o produto.

Por meio da análise da Tabela 4.2, notou-se, de forma geral, que os resultados obtidos neste trabalho para a análise imediata foram condizentes com valores disponíveis na literatura científica, exceto para os valores obtidos para amostras de resíduos de PVC.

Tabela 4.2 – Análise imediata de ARPs e comparação com a literatura.

Plásticos	Autores	TU [%]	MV [%]	CZ [%]	CF [%]
PET	(1)	<u>0,495</u>	<u>89,262</u>	<u>0,064</u>	<u>10,674</u>
	(2)	0,46	91,75	0,02	7,77
		0,61	86,83	0,00	13,17
		0,00	90,57	0,00	9,43
PEAD	(1)	<u>0,050</u>	<u>99,098</u>	<u>0,868</u>	<u>0,034</u>
	(2)	0,00	99,81	0,18	0,01
		0,00	98,57	1,40	0,03
PVC	(1)	<u>0,073</u>	<u>76,079</u>	<u>10,088</u>	<u>13,834</u>
	(2)	0,80	93,70	0,00	6,30
		0,74	94,82	0,00	5,19
		0,00	92,14	0,00	7,86
PP	(1)	<u>0,011</u>	<u>94,235</u>	<u>5,719</u>	<u>0,046</u>
	(2)	0,15	95,08	3,55	1,22
		0,18	97,85	1,99	0,16
		0,00	99,95	0,00	0,05
PS	(1)	<u>0,041</u>	<u>99,418</u>	<u>0,543</u>	<u>0,039</u>
	(2)	0,25	99,63	0,00	0,12
		0,30	99,50	0,00	0,20

(1) Presente trabalho; (2) Sharuddin et al. (2016); (3) Chen et al. (2017).

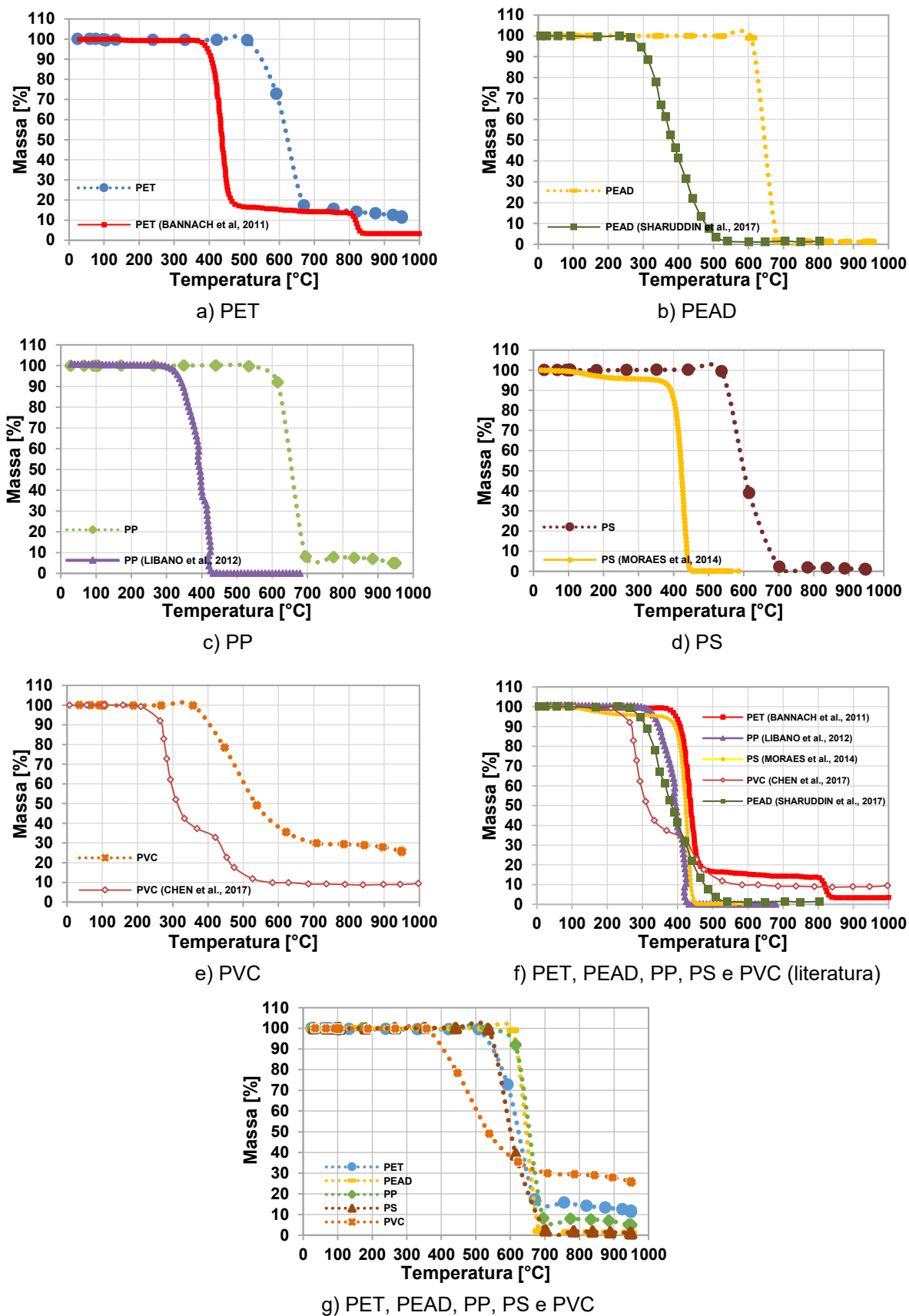
No presente trabalho as amostras analisadas foram de resíduos plásticos pós-consumo coletados na cidade de Uberlândia - Minas Gerais.

Por meio da análise dos resultados e desvios padrão apresentados na Tab. 4.1 e comparações disponíveis na Tab. 4.2, verificou-se que os valores medidos no presente trabalho e aqueles definidos por Sharuddin et al. (2016) e Chen et al. (2017), em sua maioria, são próximos. Ainda conforme esses autores, confirmou-se que o teor de materiais voláteis para todos os plásticos é alto, em média superior a 95%, enquanto o teor de cinzas é considerado baixo, inferior a 1%. Segundo Brás (2011), os materiais voláteis representam a fração para conversão em combustível e geração de energia.

No caso específico da análise imediata do PVC, foram obtidos valores experimentais diferentes dos apresentados por Sharuddin et al. (2016) e Chen et al. (2017), conforme a Tab. 4.2. Uma possível explicação para a discordância no teor de cinzas é a ABNT NBR 5688/2010, que permite que materiais plásticos de PVC, fabricados pela indústria brasileira, possuam teor de cinzas de até 10%.

Na Figura 4.1 mostram-se os resultados médios referentes à análise termogravimétrica (TGA) de 10 amostras de cada tipo de resíduo plástico, com desvio padrão médio de aproximadamente $\pm 0,2051\%$. Essa análise foi realizada com o analisador termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments conforme norma ASTM E1131/2014) e consiste em uma técnica termoanalítica na qual as alterações na massa da amostra são determinadas em função da temperatura, ou seja, é possível observar a estabilidade ou degradação térmica do material. Além disso, nesta figura apresentam-se comparações com informações disponíveis na literatura científica.

Figura 4.1 - TGA de resíduos plásticos e comparação com a literatura.



Fonte: O autor.

Em observação à Figura 4.1, é possível concluir que as curvas obtidas neste estudo para a análise termogravimétrica de resíduos plásticos são diferentes daquelas disponíveis na literatura científica.

A Tabela 4.3 apresenta uma lista de trabalhos científicos nos quais materiais plásticos como PET, PP, PVC, PEAD, PS e PEBD tendem a apresentar estabilidade térmica similares e com temperatura inicial de degradação de aproximadamente 300°C. Todavia, os resultados experimentais apresentados no presente trabalho mostram que apenas o PVC, produzido no Brasil, tende a termodegradar em temperaturas entre 300°C e 400°C. No caso das demais amostras de resíduos plásticos, a temperatura de início da termodegradação aumenta para valores superiores a 500°C.

Tabela 4.3 - Trabalhos científicos sobre análise termogravimétrica de plásticos.

Trabalho	Material
Bannach et al. (2011)	PET
Líbano et al. (2012)	PP
Moraes et al. (2014)	PS
Chen et al. (2017)	PET, PP e PVC
Sharuddin et al. (2017)	PET, PEAD, PVC, PEBD, PP e PS
Das e Tiwari (2018)	PEAD, PEBD e PP

Segundo a Figura 4.1, as curvas TGA para as amostras de resíduos de PET, PEAD, PP e PS mostraram perda de massa entre 530°C e 900°C, em contradição às informações disponíveis na literatura científica. Nesta faixa de temperatura, 90% da massa inicial é convertida em materiais voláteis.

Por meio deste trabalho e da análise termogravimétrica das amostras de resíduos plásticos pós uso, verificou-se que o nível de temperatura indicado na Portaria Interministerial nr-274/2019 (900°C) favorece a produção de materiais voláteis que podem ser convertidos em gás de pirólise.

Os experimentos envolvendo a produção de gás de pirólise a partir de resíduos plásticos tiveram início em 2016 no LTCM/UFU. Naquele ano, este trabalho foi agraciado com o prêmio de R\$12.000,00 (doze mil reais) pelo 1º lugar da 4ª Feira de Ciências e Inovações Tecnológicas (FEICINTEC) promovida pelo Conselho Regional de Engenharia e Agronomia de Minas Gerais (CREA-MG). Naquela época, não dispúnhamos em laboratório do analisador termogravimétrico TGA-2000 A (Navas Instruments) e não havia a Portaria Interministerial nr-274/2019. Portanto, todos os testes foram realizados com base em dados

da literatura, ou seja, nas análises termogravimétricas de Bannach et al. (2011) com PET, Líbano et al. (2012) com PP e Moraes et al. (2014) com PS.

Diversos experimentos foram executados. Por conseguinte, ocorreram muitos problemas por realizar os experimentos com temperatura de pirólise constante à 500°C seguindo informações da literatura científica. O fato é que a 500°C o teor de gases condensáveis representa cerca de 30% da massa de resíduos plásticos. Enquanto, o teor de gases não condensáveis (gás de pirólise) representa 20% e resíduos sólidos 50%. O alto teor de condensáveis gerava o entupimento generalizado da bancada de testes. Com o ajuste da temperatura do reator de pirólise para 900°C foram cessados os problemas relacionados a entupimento, uma vez que o percentual de gases condensáveis reduziu para 5,6% e o de gás de pirólise subiu para 82,0%, em média.

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados referentes à análise elementar de amostras de resíduos plásticos.

Tabela 4.4 - Análise elementar de amostras de resíduos plásticos em valores médios.

Amostras	Carbono C [%]	Hidrogênio H [%]	Nitrogênio N [%]	Enxofre S [%]	Oxigênio O [%]	Cloro Cl [%]
PET	62,27	4,58	0,03	0,86	32,26	0,00
PEAD	83,69	15,40	0,00	0,91	0,00	0,00
PVC	35,51	4,61	0,00	0,94	0,00	58,94
PP	78,32	13,70	0,24	2,18	5,56	0,00
PS	91,16	8,02	0,10	0,72	0,00	0,00

Por meio da análise da Tab. 4.4, observa-se que as amostras de resíduos plásticos apresentaram altos teores de carbono e valores moderados de hidrogênio, o que condiz com combustíveis de alto poder calorífico. No caso dos teores de nitrogênio e enxofre, os valores encontrados foram em média inferiores a 1%. De modo geral, as amostras de PET apresentaram teor substancial de oxigênio, enquanto o PVC é o único que contém teor de cloro extremamente elevado em sua composição. Do ponto de vista de emissões de gases de efeito estufa pós combustão, tais ARPs podem induzir na formação de óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e no caso do PVC podem gerar elementos cancerígenos tais como as dioxinas e furanos, oriundos do ácido clorídrico (HCl).

Na Tabela 4.5 mostram-se os resultados referentes à análise elementar de amostras de resíduos plásticos e comparação com informações disponíveis com a literatura científica.

Tabela 4.5 - Análise elementar de resíduos plásticos e comparação com a literatura.

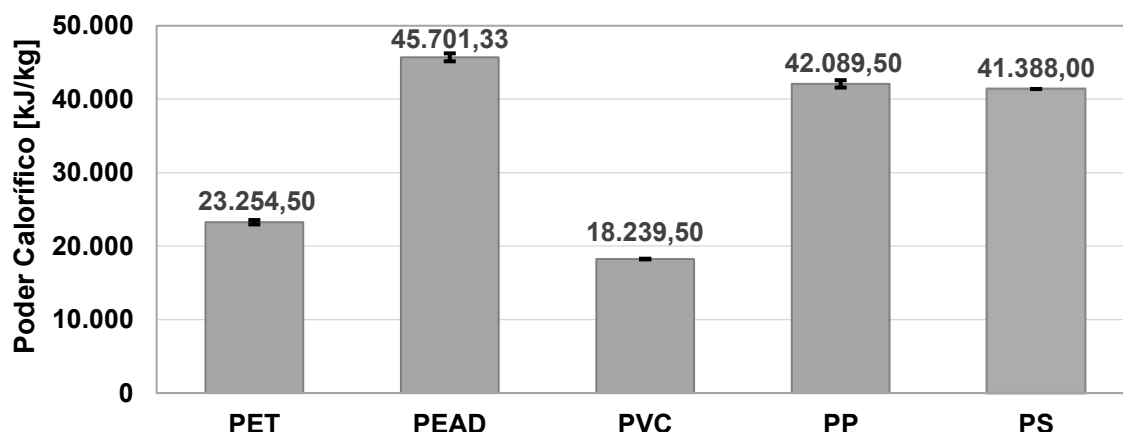
Plásticos	Autores	Carbono C [%]	Hidrogênio H [%]	Nitrogênio N [%]	Enxofre S [%]	Oxigênio O [%]	Cloro Cl [%]
PET	(1)	<u>62,27</u>	<u>4,58</u>	<u>0,03</u>	<u>0,86</u>	<u>32,26</u>	<u>0,00</u>
	(2)	62,10	4,21	0,00	0,00	33,69	0,00
	(3)	62,93	4,26	0,00	0,00	32,81	0,00
	(4)	63,94	4,52	0,01	0,04	31,49	0,00
PEAD	(1)	<u>83,69</u>	<u>15,40</u>	<u>0,00</u>	<u>0,91</u>	<u>0,00</u>	<u>0,00</u>
	(4)	86,99	12,12	0,27	0,07	0,56	0,00
PVC	(1)	<u>35,51</u>	<u>4,61</u>	<u>0,00</u>	<u>0,94</u>	<u>0,00</u>	<u>58,94</u>
	(2)	37,94	4,80	0,00	0,00	0,00	56,45
	(3)	39,66	5,24	0,00	0,00	0,00	55,04
	(4)	37,24	4,99	0,08	0,08	0,00	57,61
PP	(1)	<u>78,32</u>	<u>13,70</u>	<u>0,24</u>	<u>2,18</u>	<u>5,56</u>	<u>0,00</u>
	(2)	85,61	14,38	0,00	0,00	0,00	0,00
	(5)	84,10	14,57	0,19	0,09	1,20	0,00
	(3)	85,71	14,29	0,00	0,00	0,00	0,00
	(4)	86,88	12,50	0,28	0,03	0,32	0,00
PS	(1)	<u>91,16</u>	<u>8,02</u>	<u>0,10</u>	<u>0,72</u>	<u>0,00</u>	<u>0,00</u>
	(2)	92,32	7,73	0,00	0,00	0,00	0,00
	(5)	91,60	8,21	0,19	0,09	0,19	0,00
	(4)	91,57	7,80	0,15	0,04	0,45	0,00

(1) Presente trabalho; (2) Honus et al. (2016); (3) Chen et al. (2017); (4) Sharuddin et al. (2017); (5) Mendonça et al. (2017).

Em análise à Tabela 4.5, verificou-se que com os valores medidos no presente trabalho estão condizentes com dados apresentados por Honus et al. (2016), Chen et al. (2017), Sharuddin et al. (2017) e Mendonça et al. (2017). Apenas a amostra de PP que apresentou uma discrepância maior para o teor de carbono (78,32%) e para o teor de oxigênio (5,56%).

Na Figura 4.2 são apresentados os resultados referentes à determinação do poder calorífico superior de amostras de resíduos plásticos. Ainda segundo essa figura, notou-se que o desvio padrão é pequeno (foram avaliadas 10 amostras de cada resíduo plástico) o que indica que as análises realizadas foram suficientes para caracterizar o produto.

Figura 4.2 - Poder calorífico superior de amostras de resíduos plásticos.



Fonte: O autor.

Na Tabela 4.6 é apresentada comparações entre o poder calorífico superior obtido neste trabalho e valores disponíveis na literatura científica.

Tabela 4.6 - PCS de amostras de resíduos plásticos e comparação com a literatura.

Material	Autores	Poder Calorífico [kJ/kg]
PET	(1)	<u>23.254,50 ± 294,90</u>
	(2)	28.200
	(3)	21.250
PEAD	(1)	<u>45.701,33 ± 538,41</u>
	(2)	40.500
PVC	(1)	<u>18.239,50 ± 48,79</u>
	(2)	21.100
	(3)	20.380
PP	(1)	<u>42.089,50 ± 499,32</u>
	(3)	45.340
	(4)	46.169
PS	(1)	<u>41.388,00 ± 8,49</u>
	(2)	43.000
	(4)	41.401
Óleo Diesel	(2)	43.000
	(5)	42.640
Gasolina	(2)	42.500
GLP líquido	(6)	46.607
Gás Natural	(6)	47.141

(1) Presente trabalho; (2) Sharuddin et al. (2016); (3) Chen et al. (2017); (4) Costa (2006); (5) Jannatkhah (2020); (6) Boundy et al. (2011).

Comparando o poder calorífico com dados disponíveis na literatura científica, verifica-se que Sharuddin et al. (2016), na análise de poder calorífico superior de amostras de resíduos de PET, PEAD, PVC, PP e PS, encontraram 28.200 kJ/kg, 40.500 kJ/kg, 21.100 kJ/kg, 40.800 kJ/kg, 43.000 kJ/kg, respectivamente. Já Chen et al. (2017) obteve 21.250 kJ/kg para o poder calorífico de PET, 20.380 kJ/kg para o PVC, 45.340 kJ/kg para o PP. Enquanto, Costa (2006) obteve 46.169 kJ/kg para o PP e 41.401 kJ/kg para o PS. Algumas discrepâncias podem ser justificadas pela quantidade de aditivos (cargas minerais, por exemplo) adicionados aos materiais plásticos puros para agregar melhorias nas características físicas e químicas dos plásticos fabricados.

De modo geral, como os resíduos plásticos são derivados de petróleo, é esperado que eles possuam poder calorífico próximo ao de alguns combustíveis comerciais, tais como: óleo diesel, gasolina, GLP, gás natural. Logo, o gás de pirólise proveniente de amostras de resíduos plásticos também tende a ter alto poder calorífico. Este é o próximo assunto abordado no presente trabalho.

4.2 Pirólise de Resíduos Plásticos

Após a caracterização das amostras de resíduos plásticos, realizou-se a pirólise desses produtos em laboratório com o intuito de valorização energética. O tratamento térmico foi conduzido com nível de temperatura de 900°C (conforme prevê a Portaria Interministerial nr-274 de 30 de abril de 2019). Utilizou-se nos experimentos a bancada de testes apresentada na Fig. 3.4 e o procedimento descrito na Seção 3.3 do Capítulo 3. Destaca-se que foram avaliadas 10 amostras de cada resíduo plástico. Em cada teste, adotou-se 20 gramas de resíduos plásticos (PET, PEAD, PVC, PP e PS) triturados e moídos com granulometria de 1,410 mm a 0,125 mm com percentual de umidade de 0%. No fim de cada experimento, analisaram-se os rendimentos gravimétricos, a composição volumétrica, massa específica e poder calorífico do gás de pirólise gerado por cada ARPs.

De forma padrão, o gás não condensável, denominado gás de pirólise, proveniente de cada ARPs, foi coletado seis minutos após a sua geração e armazenado em *bags* para análise por cromatografia gasosa (Fig. 4.3). Como as amostras são aquecidas em um recipiente cilíndrico hermeticamente fechado, a pressão interna foi monitorada durante todo o processo. No momento de coleta do gás de pirólise das amostras de resíduos de PET, PEAD, PVC, PP e PS foram identificados os seguintes níveis de pressão no interior do cilindro: 500 kPa, 300 kPa, 1200 kPa, 400 kPa e 350 kPa, respectivamente. A diferença entre os níveis de pressão de cada amostra pode estar relacionada às forças

intermoleculares e ao tipo de ligação entre os elementos químicos presentes em cada ARPs quando submetida ao processo de pirólise à 900°C.

Figura 4.3 - Exemplos de armazenamento de gases não condensáveis em *bags*.



a) Gás de pirólise de resíduos de PP



b) Gás de pirólise de resíduos de PVC

Fonte: O autor.

Ainda segundo a Figura 4.3, a diferença de coloração observada nos *bags* contendo gás de pirólise de resíduos de PP (Fig. 4.3a) e de PVC (Fig. 4.3b) se deve a formação de ácido clorídrico (HCl) em função da presença de cloro nas amostras de PVC. Esse ácido danificou e inutilizou o *bag* com gás de pirólise de PVC e para não danificar o cromatógrafo gasoso, realizou-se apenas uma análise de identificação e quantificação desse gás.

4.2.1 Produtos da Pirólise

Na Figura 4.4 é possível visualizar, de modo representativo, os subprodutos oriundos da pirólise de resíduos plásticos: resíduos sólidos pós-pirólise (“carvão” de PET) na Fig. 4.4a, gases condensáveis (GC) de PS na Fig. 4.4b e a combustão dos gases não condensáveis (GNC) de PP na Fig. 4.4c.

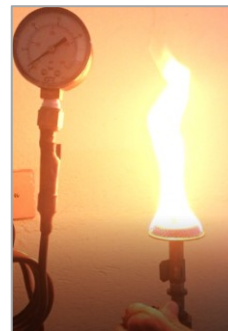
Figura 4.4 - Subprodutos oriundos da pirólise de amostras de resíduos plásticos.



a) Carvão de PET



b) GC de PS

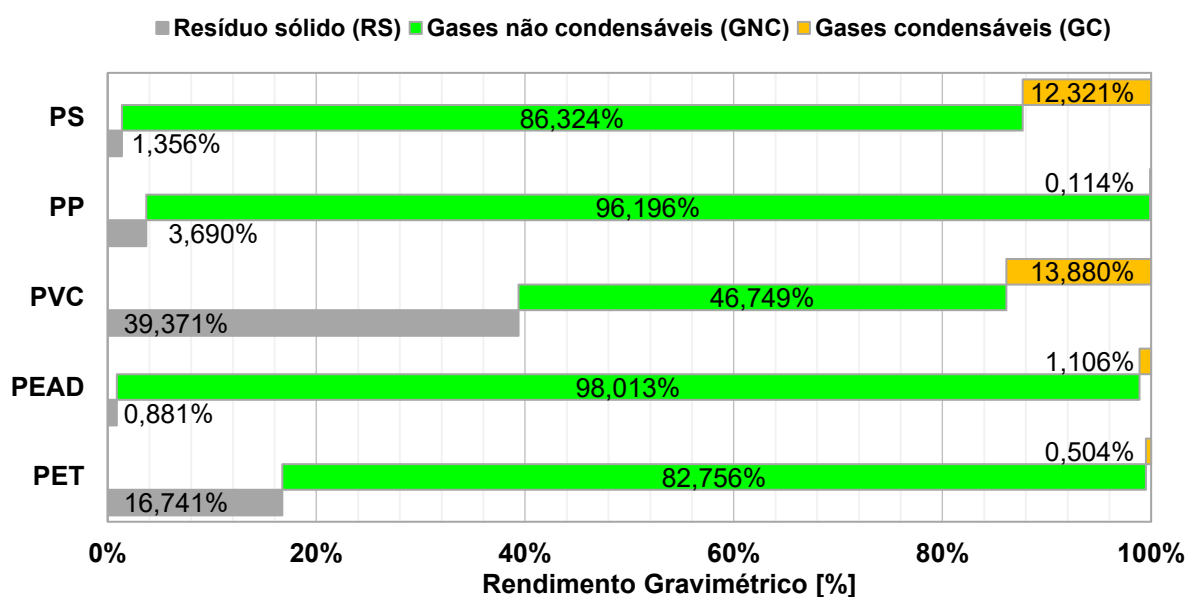


c) GNC de PP

Fonte: O autor.

Na Figura 4.5 apresentam-se os resultados médios dos rendimentos em massa da pirólise de 10 amostras de cada tipo de resíduo plástico com desvio padrão médio inferior a 0,5%. Os rendimentos da pirólise ou rendimentos em massa são as razões entre a massa de cada subproduto da pirólise e a massa inicial de amostras de resíduos plásticos.

Figura 4.5 - Rendimentos em massa dos subprodutos da pirólise de resíduos plásticos.



Fonte: O autor.

Com base nos resultados da Figura 4.5, os rendimentos em massa (fração mássica) de resíduos sólidos foram 16,741%, 0,881%, 39,371%, 3,690% e 1,356% para a pirólise à 900°C de PET, PEAD, PVC, PP e PS, respectivamente. Já os rendimentos em massa de gases condensáveis foram 0,504%, 1,106%, 13,880%, 0,114%, 12,321% para PET, PEAD, PVC, PP e PS. E, por último, o rendimento de gases não condensáveis foram 82,756%, 98,013%, 46,749%, 96,196% e 86,324% para PET, PEAD, PVC, PP e PS. Dessa forma, é possível concluir que o PP e o PEAD possuem maiores potenciais de geração de gases não condensáveis. Destaca-se que devido à baixa produção de GC, os testes nesses subprodutos foram descartados.

Honus et al. (2018) na pirólise de plásticos à 900°C obteve rendimento em massa de gases não condensáveis de 56,4% para PET; 65,1% para PE; 60,5% para PVC; 66,9% para PP; 5,9% para PS.

Os resultados referentes à análise imediata dos resíduos sólidos “carvão” oriundos da pirólise de resíduos plásticos são apresentados na Tab. 4.7. Ressalta-se que a pirólise de

PEAD e PS gerou baixíssimo percentual de resíduos sólidos, insuficiente para realizar a análise imediata.

Ainda segundo essa tabela, é possível inferir sobre os teores de carbono fixo do PET (82,380%) e do PVC (40,557%) que ainda há possibilidade de aproveitamento energético desses resíduos sólidos, visto que esse teor é de influência direta no poder calorífico.

Tabela 4.7 - Análise imediata dos resíduos sólidos “carvão” oriundos da pirólise de plástico.

Amostras [Resíduo Sólido]	Umidade TU [%]	Materiais Voláteis MV [%]	Cinzas CZ [%]	Carbono Fixo CF [%]
RS - PET	1,914 ± 0,003	10,605 ± 0,481	7,015 ± 0,747	82,380 ± 1,228
RS - PEAD	-	-	-	-
RS - PVC	37,811 ± 1,288	18,836 ± 2,505	40,608 ± 3,080	40,557 ± 0,575
RS - PP	0,519 ± 0,014	28,792 ± 0,141	57,413 ± 0,707	13,796 ± 0,849
RS - PS	-	-	-	-

4.3 Composição Volumétrica do Gás de Pirólise

Posterior à pirólise dos resíduos plásticos, realizou-se a análise cromatográfica em triplicata dos gases de pirólise coletados em *TedLar bags*. O intuito desta análise consistiu em identificar e quantificar os componentes químicos presentes nos gases de pirólise. Em seguida, o poder calorífico dos gases foi calculado em função de sua composição química.

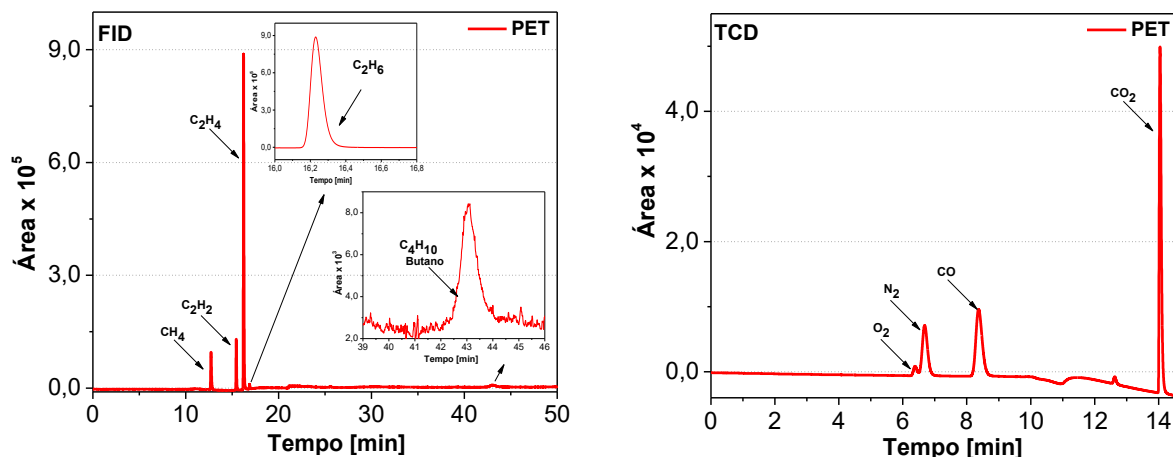
Os cromatogramas dos gases de amostras de resíduos plásticos de PET, PEAD, PVC, PP e PS, obtidos com as condições reportadas na Tab. 3.6 do Capítulo 3, estão apresentados nas Figs. 4.6 a 4.10, respectivamente. Entretanto, para melhor análise dos resultados, os componentes foram identificados e quantificados na Tab. 4.8. Dessa forma, ressalta-se que os cromatogramas apresentados nessas figuras são representativos de todas as amostras estudadas e analisadas, visto que as diferenças encontradas nas repetições foram apenas quantitativas.

De modo geral, a composição química encontrada nos gases não condensáveis provenientes da pirólise de amostras de resíduos plásticos é formada por uma mistura de oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos.

Na Figura 4.6 mostram-se os resultados encontrados na identificação da composição química dos gases não condensáveis oriundos da pirólise de amostras de resíduos plásticos (ARPs) de PET. Esses gases são compostos basicamente por uma mistura de metano

(CH₄), etino (C₂H₂), eteno (C₂H₄), etano (C₂H₆), butano (C₄H₁₀), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂).

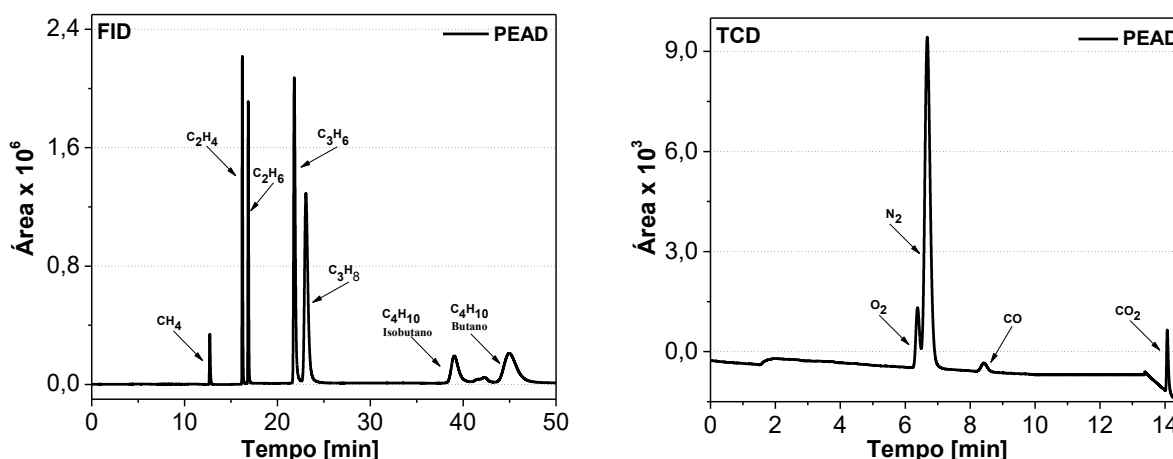
Figura 4.6 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PET.



a) Componentes identificados no detector FID. b) Componentes identificados no detector TCD.
 Fonte: O autor.

Os resultados encontrados no cromatograma do gás de pirólise de PEAD são mostrados na Fig. 4.7. Esses gases são compostos essencialmente por uma mistura de metano (CH₄), eteno (C₂H₄), etano (C₂H₆), propeno (C₃H₆), propano (C₃H₈), isobutano (C₄H₁₀), butano (C₄H₁₀), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂).

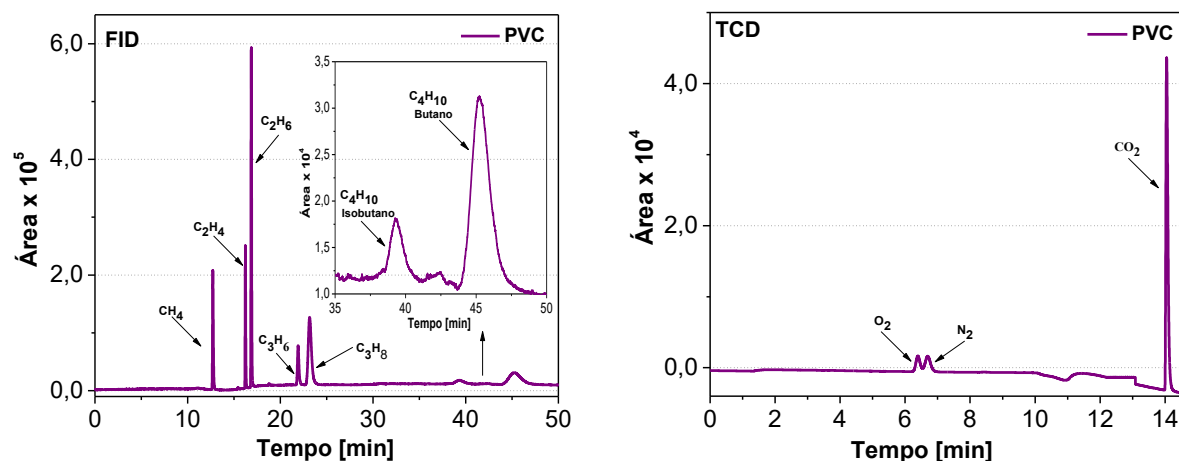
Figura 4.7- Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PEAD.



a) Componentes identificados no detector FID. b) Componentes identificados no detector TCD.
 Fonte: O autor.

No caso da pirólise de PVC, os resultados encontrados mostram uma mistura de metano (CH_4), eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propeno (C_3H_6), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), butano (C_4H_{10}), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e dióxido de carbono (CO_2), conforme apresentado na Fig. 4.8.

Figura 4.8 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PVC.



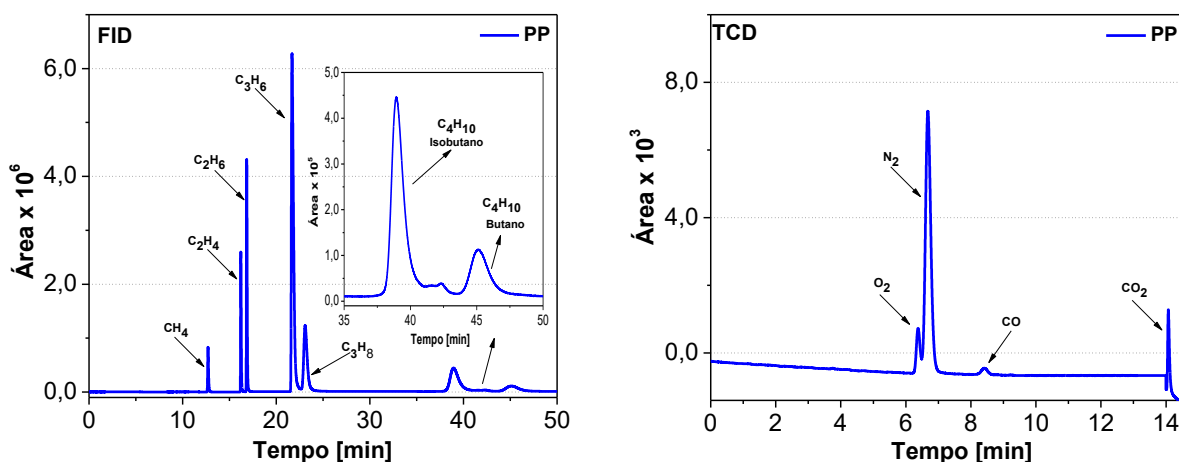
a) Componentes identificados no detector FID.

b) Componentes identificados no detector TCD.

Fonte: O autor.

Na Figura 4.9 mostram-se os resultados encontrados no cromatograma do gás de pirólise de PP. Esses gases são compostos essencialmente por uma mistura de metano (CH_4), eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propeno (C_3H_6), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), butano (C_4H_{10}), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2).

Figura 4.9 - Cromatograma do gás de pirólise de amostras de resíduos plásticos PP.



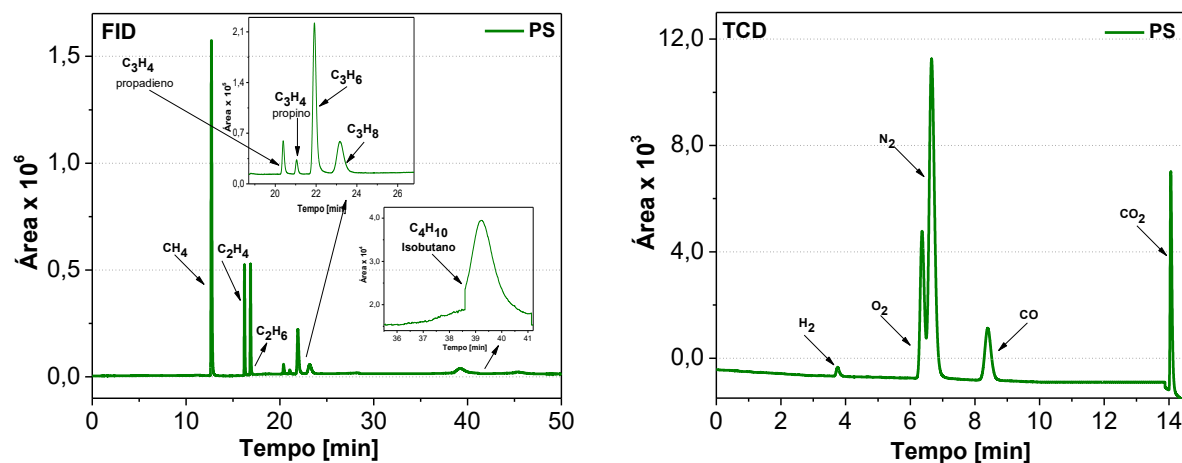
a) Componentes identificados no detector FID.

b) Componentes identificados no detector TCD.

Fonte: O autor.

E por último, na Figura 4.10 mostram-se os resultados encontrados na identificação da composição química dos gases não condensáveis oriundos da pirólise de PS. Esses gases são compostos basicamente por uma mistura de metano (CH_4), eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propadieno (C_3H_4), propino (C_3H_4), propeno (C_3H_6), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2).

Figura 4.10 - Cromatograma de gás do pirólise de amostras de resíduos plásticos PS.



a) Componentes identificados no detector FID.

b) Componentes identificados no detector TCD.

Fonte: O autor.

Os resultados da quantificação dos gases de pirólise de ARPs em valores médios de concentração volumétrica expressos em %v/v são apresentados na Tab. 4.8.

Tabela 4.8 - Quantificação dos gases de pirólise de amostras de resíduos plásticos.

Detector	Componente	Concentração volumétrica [%v/v]					
		PET	PEAD	PVC	PP	PS	
FID	Metano (CH ₄)	Média	0,783	6,848	15,998	10,519	71,311
		DP	0,007	0,188	0,000	0,695	0,187
		CV	0,894%	2,741%	0,000%	6,607%	0,262%
	Etino (C ₂ H ₂)	Média	0,093	0,000	0,000	0,000	0,000
		DP	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
		CV	0,625%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	Eteno (C ₂ H ₄)	Média	4,705	10,839	1,635	6,533	0,749
		DP	0,046	0,384	0,000	0,215	0,007
		CV	0,968%	3,539%	0,000%	3,290%	0,941%
	Etano (C ₂ H ₆)	Média	0,030	8,553	4,208	11,180	0,677
		DP	0,001	0,138	0,000	0,051	0,017
		CV	1,760%	1,612%	0,000%	0,453%	2,476%
	Propadieno (C ₃ H ₄)	Média	0,000	0,000	0,000	0,000	0,108
		DP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		CV	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,299%
	Propino (C ₃ H ₄)	Média	0,000	0,000	0,000	0,000	0,256
		DP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
		CV	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,223%
	Propeno (C ₃ H ₆)	Média	0,000	21,531	2,841	45,058	0,280
		DP	0,000	0,484	0,000	2,437	0,002
		CV	0,000%	2,248%	0,000%	5,409%	0,674%
	Propano (C ₃ H ₈)	Média	0,000	18,479	8,304	7,944	0,467
		DP	0,000	0,205	0,000	0,321	0,001
		CV	0,000%	1,112%	0,000%	4,042%	0,241%
	Isobutano (C ₄ H ₁₀)	Média	1,275	11,265	3,753	13,094	2,438
		DP	0,005	0,127	0,000	0,930	0,017
		CV	0,404%	1,127%	0,000%	7,106%	0,692%
	Butano (C ₄ H ₁₀)	Média	0,000	18,292	18,943	4,100	0,000
		DP	0,000	0,244	0,000	0,172	0,000
		CV	0,000%	1,332%	0,000%	4,187%	0,000%
TCD	Hidrogênio (H ₂)	Média	0,000	0,000	0,000	0,000	5,194
		DP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,080
		CV	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	1,549%
	Oxigênio (O ₂)	Média	1,916	0,251	2,465	0,087	1,892
		DP	0,046	0,005	0,000	0,003	0,003
		CV	2,413%	1,810%	0,000%	3,648%	0,178%
	Nitrogênio (N ₂)	Média	5,472	2,908	2,233	1,048	5,942
		DP	0,229	0,046	0,000	0,041	0,001
		CV	4,182%	1,569%	0,000%	3,876%	0,018%
	Monóxido de Carbono (CO)	Média	74,205	0,820	0,000	0,303	9,592
		DP	0,018	0,004	0,000	0,007	0,102
		CV	0,025%	0,529%	0,000%	2,293%	1,064%
	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Média	11,520	0,216	39,621	0,132	1,093
		DP	0,105	0,003	0,000	0,003	0,012
		CV	0,914%	1,297%	0,000%	2,025%	1,052%

DP: desvio padrão [%v/v]; CV: coeficiente de variação [%].

Ainda segundo a tabela anterior, o desvio padrão (média inferior à 0,5%v/v) e o coeficiente de variação (média de aproximadamente 1,1%) indicaram que as análises cromatográficas nos gases de pirólise foram suficientes para quantificar os gases. Identificou-se que o gás de pirólise de PET é composto basicamente por CO (74,205%), CO₂ (11,520%) e N₂ (5,472%). Logo, espera-se que o poder calorífico do gás de PET seja baixo quando comparado ao poder calorífico do gás de PEAD, PP e PS, que possuem aproximadamente 95%, 98% e 76% de hidrocarbonetos em sua composição, respectivamente.

Enquanto, o gás de PVC possui cerca de 55% de hidrocarbonetos e 39% de CO₂. O gás de pirólise de PS foi o único com H₂ (5,194%). E, de modo geral, a presença de O₂, N₂, CO e CO₂ se deve, provavelmente, à realização da pirólise em atmosfera não inerte (ausência parcial de oxigênio/ar). Não foi aplicado vácuo ou qualquer tipo de gás inerte na bancada de pirólise de resíduos plásticos.

Na Tabela 4.9 apresenta-se a composição dos gases de pirólise de ARPs e comparações com informações disponíveis na literatura científica.

Tabela 4.9 - Composição dos gases de pirólise de ARPs e comparação com a literatura.

Componente [%v/v]	PET		PEAD		PVC		PP		PS	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Metano (CH ₄)	0,8	9,7	6,8	23,6	16,0	20,6	10,5	27,5	71,3	28,3
Etino (C ₂ H ₂)	0,1	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Eteno (C ₂ H ₄)	4,7	2,5	10,8	37,5	1,6	7,8	6,5	20,8	0,7	23,7
Etano (C ₂ H ₆)	0,0	0,1	8,6	4,0	4,2	0,9	11,2	4,3	0,7	1,3
Propadieno (C ₃ H ₄)	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,1	-
Propino (C ₃ H ₄)	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,3	-
Propeno (C ₃ H ₆)	0,0	0,1	21,5	10,5	2,8	1,5	45,1	18,0	0,3	1,1
Propano (C ₃ H ₈)	0,0	0,0	18,5	0,6	8,3	0,0	7,9	1,0	0,5	0,0
C ₄ H ₈	-	0,0	-	5,9	-	0,6	-	8,7	-	0,2
Isobutano (C ₄ H ₁₀)	1,3	-	11,3	-	3,8	-	13,1	-	2,4	-
Butano (C ₄ H ₁₀)	0,0	0,0	18,3	0,5	18,9	0,0	4,1	0,4	0,0	0,0
C ₅ H ₈	-	0,0	-	0,3	-	0,2	-	1,5	-	0,0
C ₅ H ₁₀	-	0,0	-	1,8	-	0,3	-	2,1	-	0,0
C ₅ H ₁₂	-	0,0	-	0,6	-	0,1	-	0,6	-	0,0
C ₆ H ₁₂	-	0,0	-	0,5	-	0,0	-	0,0	-	0,0
H ₂	0,0	19,5	0,0	14,2	0,0	67,9	0,0	15,1	5,2	45,4
O ₂	1,9	-	0,3	-	2,5	-	0,1	-	1,9	-
N ₂	5,5	-	2,9	-	2,2	-	1,0	-	5,9	-
CO	74,2	34,5	0,8	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	9,6	0,0
CO ₂	11,5	33,6	0,2	0,0	39,6	0,0	0,1	0,0	1,1	0,0

(1) Presente trabalho; (2) Honus et al. (2018).

Em análise à Tabela 4.9, verificou-se que a identificação e a quantificação da composição dos gases de pirólise de amostras de resíduos plásticos obtidos por cromatografia gasosa neste estudo são diferentes dos obtidos por Honus et al. (2018), que utilizaram gás hélio para remover o ar atmosférico do reator de pirólise, gerando uma atmosfera inerte. Além disso, tais autores não apresentaram em seu trabalho detalhes sobre o equipamento de cromatografia e o método cromatográfico adotado. Apesar de tais diferenças, por meio de tais comparações, confirmou-se que os gases de pirólise são formados por uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos.

4.4 Poder Calorífico dos Gases de Pirólise

Após a identificação e quantificação dos gases de pirólise de amostras de resíduos plásticos, o poder calorífico foi determinado conforme a norma ISO 6976/2016 e metodologia proposta na Seção 3.8 do Capítulo 3. Ressalta-se que os gases de pirólise foram considerados como uma mistura de gases ideais em base mássica nas CNTP.

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados relativos ao poder calorífico inferior (PCI), à massa específica e à relação da mistura ar-combustível (RAC) dos gases de pirólise provenientes de amostras de resíduos plásticos obtidos neste trabalho. Observou-se ainda que o PCI e a RAC estão relacionados a quantidade de hidrocarbonetos presente na mistura do gás. Dessa forma, o PCI e a RAC foram menores para o gás de pirólise de PET, seguidos do PVC, PS, PEAD e PP.

Tabela 4.10 - PCI dos gases de pirólise de amostras de resíduos plásticos.

Material	PCI [kJ/kg]	Massa Específica [kg/m³]	Relação ar-combustível
PET	10.390	1,219	2,747
PEAD	44.909	1,707	15,10
PVC	25.190	1,662	8,50
PP	45.684	1,606	15,22
PS	37.235	0,778	12,57

*Valores nas condições de pressão e temperatura: 101,325 kPa (1 bar) e 25°C.

Na Tabela 4.11 mostram-se os valores calculados de PCI dos gases de pirólise obtidos neste trabalho e comparação com valores disponíveis na literatura científica.

Tabela 4.11 - PCI dos gases de pirólise e comparação com a literatura.

Material	Autores	PCI [kJ/kg]	Massa Específica [kg/m³]	Relação ar-combustível
PET	(1)	<u>10.390</u>	<u>1,219</u>	<u>2,747</u>
	(2)	9.510	1,221	-
PEAD	(1)	<u>44.909</u>	<u>1,707</u>	<u>15,10</u>
	(2)	47.020	1,195	-
PVC	(1)	<u>25.190</u>	<u>1,662</u>	<u>8,50</u>
	(2)	47.270	0,3831	-
PP	(1)	<u>45.684</u>	<u>1,606</u>	<u>15,22</u>
	(2)	59.340	1,265	-
PS	(1)	<u>37.235</u>	<u>0,778</u>	<u>12,57</u>
	(2)	52.900	0,5877	-
H ₂	(1), (3) e (4)	119.948	0,082	34,61
CH ₄	(1) e (3)	50.026	0,652	17,40
C ₃ H ₈	(1) e (3)	46.330	1,823	15,82
C ₄ H ₁₀	(1) e (3)	45.718	2,345	15,61
CO	(1) e (3)	10.101	1,130	2,491
Gás Natural	(4)	47.141	0,777	-
GLP gasoso	(5)	53.124	2,030	-
Gás de RSU	(6)	4.683	1,157	1,377

*Valores dos gases nas condições de pressão e temperatura: 101,325 kPa (1 bar) e 25°C.

(1) Presente trabalho; (2) Honus et al. (2018); (3) NBR 15213/2008; (4) Boundy et al. (2011);

(5) Souza (2006); (6) Monteiro (2019).

Em observação à Tabela 4.11, é possível concluir que os valores de PCI e massa específica dos gases de pirólise de ARPs obtidos neste estudo diferem em 20% e 30%, respectivamente, daqueles apresentados por Honus et al. (2018). Entretanto, os PCIs e as RAC dos gases de pirólise que possuem alta quantidade de hidrocarbonetos (PEAD, PP e PS) estão próximos dos PCIs dos gases combustíveis comerciais: GLP e gás natural. Enquanto, o PCI do gás de pirólise de PET se aproxima do PCI do CO. Além do mais, o PCI médio dos gases de pirólise de ARPs é cerca de sete vezes maior que o valor obtido por Monteiro (2009) para amostra de gás de síntese de RSU proveniente de processo de gaseificação.

Assim, os gases de pirólise provenientes de ARPs mostraram-se competitivos com combustíveis gasosos comerciais, portanto suscetíveis de aproveitamento energético. Por conseguinte, a próxima etapa consiste em apresentar a viabilidade e o potencial energético dos resíduos plásticos.

4.5 Potencial Energético de Resíduos Plásticos

Com o intuito de avaliar o potencial energético de amostras de resíduos plásticos quando submetidos à pirólise, propôs-se um balanço de energia nesse processo para verificar sua viabilidade energética.

Dessa forma, testes realizados em alguns protótipos, mostraram que tanto a parcela condensável quanto a não condensável (foco desse trabalho) do gás proveniente de amostras de resíduos plásticos são combustíveis. Além disso, constatou-se que o processo de pirólise deve ser realizado à alta temperatura e pressão para minimizar a formação de gases condensáveis que, à temperatura ambiente, geram entupimento da tubulação de extração. Assim, a importância de desenvolver uma bancada apropriada e segura para a realização dos testes.

No caso da combustão do GNC, notou-se uma chama estável, de coloração azulada bastante semelhante à da combustão de gás liquefeito de petróleo (GLP). No caso GC, a combustão é típica daquela oriunda de óleos, conforme mostrado na Fig. 3.3.

Todavia, uma dúvida persiste: a bancada é realmente viável, ou seja, ela seria capaz de produzir quantidade suficiente de gás de pirólise para se manter funcionando e ainda sobriaria gás para uso?

Segundo Blest (2016), para realizar a pirólise de 1 kg de resíduo plástico são necessárias 3 horas de aquecimento e são gastos aproximadamente 1000 watts de energia. Portanto, pode-se concluir que o custo energético do processo (CEP) (energia necessária para realizar a pirólise de 1 kg de plástico), conforme Eq. (4.1), será:

$$\text{CEP} = 1000 \cdot 3 \cdot 3600 = 10.800 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg de plástico}} \right] \quad (4.1)$$

Por meio das análises termogravimétricas realizadas por Bannach et al. (2011), constatou-se que o processo de pirólise proporciona em torno de 20% em massa de resíduos sólidos e 80% em massa de combustível (GC e/ou GNC). De acordo com Copagaz (2016) e ABNT NBR 15213/2018, o poder calorífico médio de gases hidrocarbonetos é de

aproximadamente 41000 kJ/kg de combustível (energia produzida a partir da combustão de 1 kg de combustível). Logo, por meio da Eq. (4.2) tem-se que:

$$\text{Combustível}_{\text{pirólise}} = \left(\frac{10800 \cdot 1}{41000} \right) = 0,26 \text{ [kg de combustível]} \quad (4.2)$$

Portanto, em teoria, concluiu-se que seriam necessários 0,26 kg de combustível para realizar o processo de pirólise e o restante 0,80 kg – 0,26 kg = 0,54 kg poderiam ser aproveitados em sistemas alternativos de produção de energia.

Dessa forma, com o objetivo de comprovar na prática a viabilidade e sustentabilidade deste projeto de pesquisa, desenvolveu-se uma bancada experimental, conforme apresentada na Figura 3.3 do Capítulo 3.

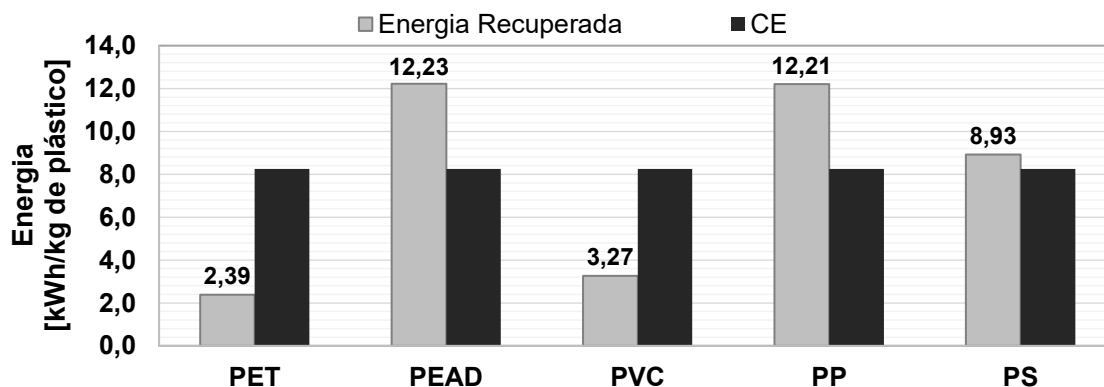
Experimentalmente, o consumo de energia (CE) dessa bancada foi de 8,25 kWh / kg de plástico (Eq. 4.3), ou seja, forneceu-se 660 W (220V e 3A) de potência elétrica durante 0,25 h (15 min) em média para realizar a pirólise de 20 g (0,020 kg) de ARPs.

$$\text{Consumo de Energia (CE)} = \left(\frac{220 \cdot 3 \cdot 0,25}{0,020 \cdot 1000} \right) = 8,25 \left[\frac{\text{kWh}}{\text{kg de plástico}} \right] \quad (4.3)$$

Nos processos de pirólise de amostras de resíduos plásticos, os valores de rendimento em massa de gases não condensáveis (ou gases de pirólise) foram 82,756%, 98,013%, 46,749%, 96,196% e 86,324% para PET, PEAD, PVC, PP e PS, conforme Fig. 4.5. Dessa forma, a energia recuperada pela queima do gás de pirólise, calculada de acordo com a Eq. 4.4, está descrita na Fig. 4.11.

$$\text{Energia Recuperada} = \frac{\eta_{\text{GNC}} \cdot \text{PCI}_{\text{GNC}}}{100 \cdot 3600} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{kg de plástico}} \right] \quad (4.4)$$

Figura 4.11- Energia recuperada e consumida pela queima dos GNC.



Fonte: O autor.

Portanto, em análise à Figura 4.11, foi possível concluir que o processo de conversão de resíduos plásticos em gás combustível por meio da pirólise mostrou-se viável e autossustentável apenas para as amostras de PEAD, PP e PS - casos em que a energia recuperada foi maior que o consumo de energia.

Todavia, tendo em vista práticas industriais, poderiam ser produzidos *blends* de ARPs de forma a atender o propósito de geração de energia, bem como redução do impacto ambiental causado pelos resíduos plásticos quando dispostos diretamente em lixões, aterros e meio ambiente. Dessa forma, considerando os resultados experimentais obtidos no presente trabalho, nas Eq. (4.5) e Eq. (4.6) são apresentadas propostas de equações que permitem simular a confecção de *blends* viáveis e sustentáveis para atender tais propósitos.

$$Blends = x_{PET} + y_{PVC} + z_{PEAD} + z_{PP} + z_{PS} \quad (4.5)$$

$$z_{PEAD, PP, PS} = \frac{1}{3} * (1 - x_{PET} - y_{PVC}) \quad (4.6)$$

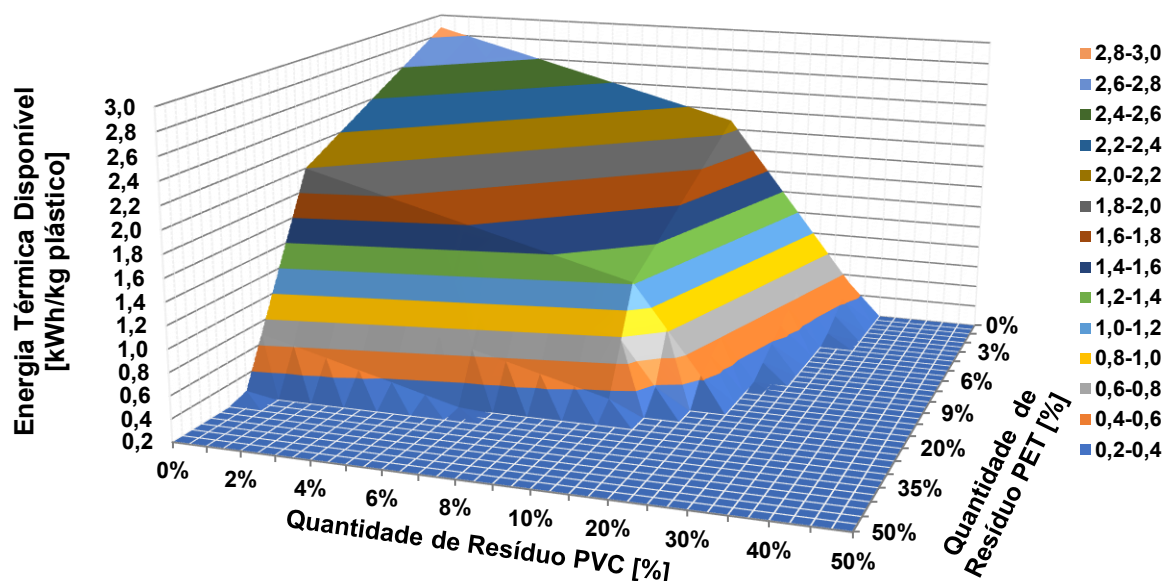
onde, x_{PET} e y_{PVC} é a quantidade percentual de resíduos PET e PVC, $z_{PEAD} = z_{PP} = z_{PS}$ é a quantidade percentual de resíduos PEAD, PP e PS contidos em 1kg do *blend*.

Conhecida a composição dos *blends* de ARPs, foi possível estimar a energia disponível, conforme a Eq. (4.7). Os coeficientes numéricos desta equação são as energias recuperadas pela combustão do GNC de cada ARPs, conforme a Fig. (4.11).

$$E. \text{ Disponível}_{blends} = 2,39 * x_{PET} + 3,27 * y_{PVC} + 11,12 * (1 - x_{PET} - y_{PVC}) - CE \left[\frac{\text{kWh}}{\text{kg de plástico}} \right] \quad (4.7)$$

Graficamente, por meio da Eq. 4.7 e Fig. 4.12, nota-se viabilidade energética em *blends* que contenham um limite máximo de 30% de PET e 35% de PVC.

Figura 4.12 - Energia disponível para aplicação térmica.



Fonte: O autor.

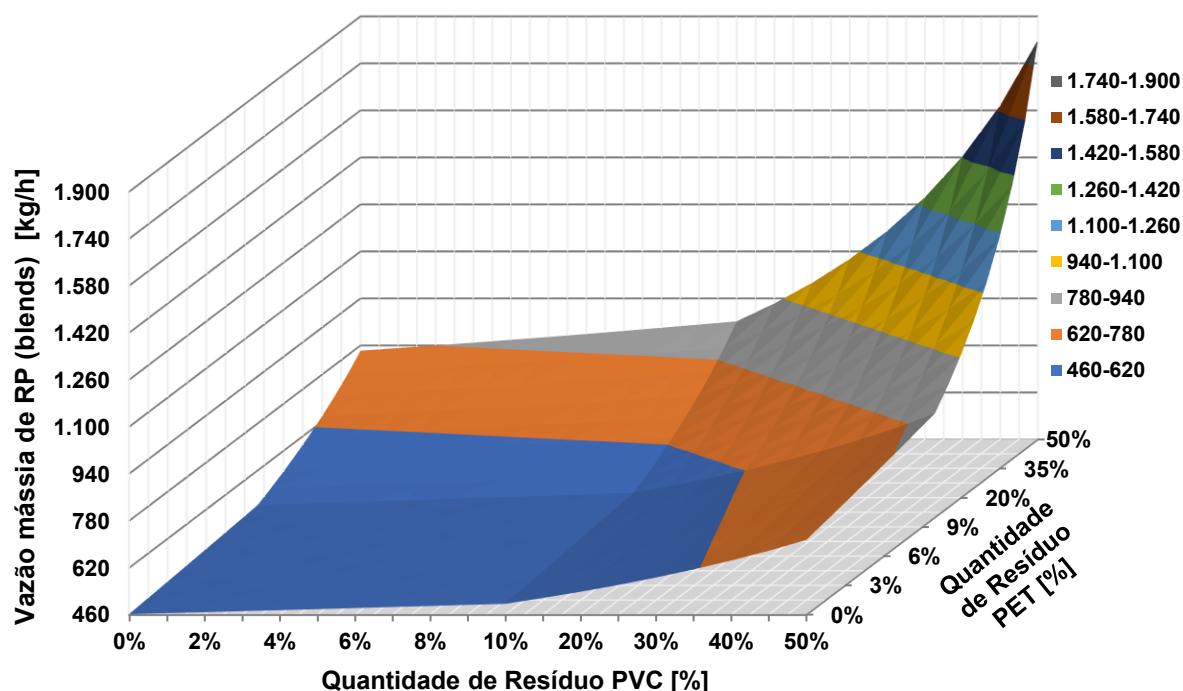
Na Figura 4.12, nota-se que a produção de energia térmica pode variar de 0,2 a 3,0 kWh para cada quilograma de *blend* de resíduos plásticos. Logo, pode-se simular a seguinte situação: se em média cada cidadão brasileiro gera 1kg de resíduo plástico por semana (WWF, 2019), uma cidade do porte de Uberlândia -MG, produz cerca de 691.305 kg/semana (IBGE, 2019). Assim, por meio da pirólise de tais resíduos e conforme apresentado na Fig. (4.12), seria possível produzir de 19,7 a 296,3 MWh de energia térmica por dia.

Para a conversão da energia térmica em elétrica, Monteiro (2019) fez simulações de ciclo Rankine operando com gás de síntese de resíduos sólidos urbanos (RSU). O autor usou parâmetros reais de caldeiras e turbinas a vapor fabricados pela indústria nacional. Segundo ele, para produzir 28,8 MWh/dia de energia elétrica em um ciclo Rankine, energia suficiente para cerca de 4.363 casas populares, foram necessários 136,8 MWh/dia de energia térmica.

Logo, com base na faixa de energia térmica disponível para resíduos plásticos e aquela necessária para geração elétrica, conclui-se que o município de Uberlândia-MG chega a descartar diariamente resíduos plásticos suficientes para produzir energia para até 9.450 casas populares.

Por fim, considerando como referência a produção de 28,8 MWh/dia de energia elétrica em um ciclo Rankine, na Figura 4.13 apresenta-se a variação da vazão mássica em função da composição dos *blends* de resíduos de plásticos, conforme a Eq. (4.7).

Figura 4.13 - Vazão mássica de plásticos para geração de 28,8 MWh/dia de energia elétrica.



Fonte: O autor.

Haja vista que apenas 1,28% dos resíduos plásticos são reciclados, e o Brasil produz cerca de 11,3 milhões de toneladas por ano (WWF, 2019), este trabalho demonstrou que o processo de pirólise de resíduos plásticos pode ser uma alternativa de reciclagem energética viável, que pode contribuir para diminuição do grande volume de lixo plástico diariamente descartados em lixões, aterros e meio ambiente.

4.6 Influência da Pressão de Pirólise

Conhecidos a viabilidade e o potencial energético das ARPs, a próxima etapa consistiu em avaliar a influência da pressão de operação do processo de pirólise à 900°C. Logo, para realizar tal análise foram selecionadas amostras PEAD por este ser o resíduo plástico com melhor desempenho energético.

Na Tabela 4.12 apresentam-se os rendimentos em massa dos subprodutos da pirólise, a relação ar-combustível, bem como a massa específica e o PCI dos gases produzidos em três situações distintas: i) gás de pirólise de PEAD coletado à 6 min e 300 kPa (referência deste trabalho); ii) gás coletado à 6 min e 0 kPa (pressão atmosférica); e, iii) gás coletado à 18 min e 0 kPa.

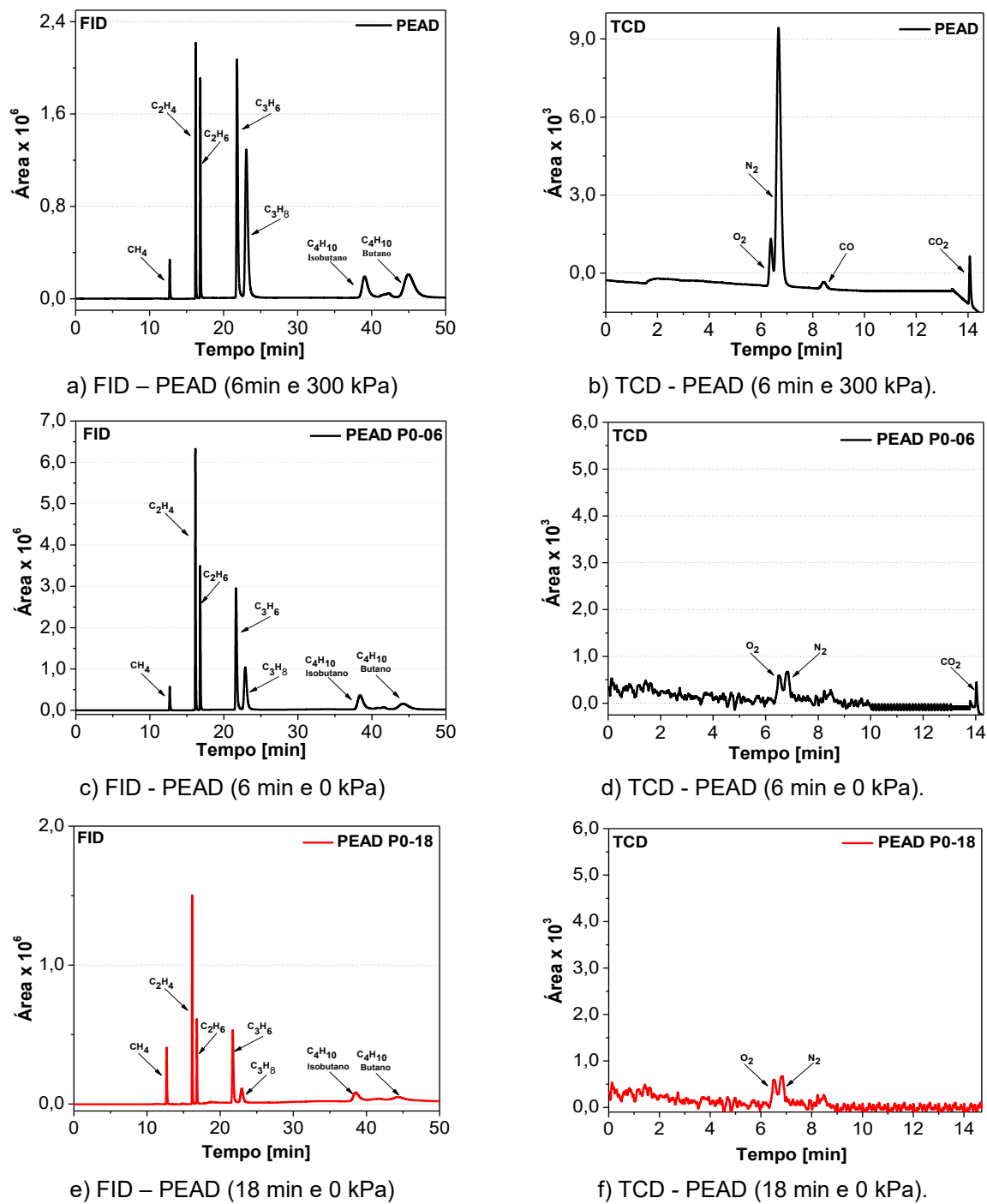
Tabela 4.12 - Comparação dos gases de PEAD em situações diferentes.

Material	PEAD (6min e 300kPa)	PEAD (6min e 0kPa)	PEAD (18min e 0kPa)
PCI [kJ/kg]	44.909	46.373	45.435
Massa Específica [kg/m³]	1,707	1,521	2,187
Relação ar-combustível	15,10	15,44	15,40
Resíduo Sólido [%]	0,881	3,834	2,997
GC (gás condensável) [%]	1,106	57,299	56,180
GNC (gás de pirólise) [%]	98,013	38,868	40,824

Por meio da análise da Tabela 4.12, concluiu-se que o aumento da pressão durante o processo de pirólise proporciona um aumento significativo na formação de GNC. Realizar o processo de pirólise à pressão atmosférica reduz significativamente a formação de gás de pirólise e aumenta a produção de GC. A pressão não altera de forma significativa o PCI do gás. O tempo total necessário para realizar a pirólise é função da massa de ARPs e incrementar o tempo, além do necessário, tem pouca influência no processo e induz em maior consumo de energia no reator de pirólise.

Nas Figura 4.14 e Tabela 4.13 são mostrados detalhes sobre os cromatogramas e a quantificação em %v/v dos gases de pirólise de PEAD para as condições experimentais descritas na Tab. (4.13).

Figura 4.14 - Cromatogramas dos gases de pirólise de PEAD em situações diferentes.



Fonte: O autor.

Tabela 4.13 - Quantificação dos gases de pirólise de PEAD em situações diferentes.

Detector	Componente	Concentração volumétrica [%v/v]		
		PEAD (6min e 300kPa)	PEAD (6min e 0kPa)	PEAD (18min e 0kPa)
FID	Metano (CH_4)	Média	6,848	9,460
		DP	0,188	0,057
		CV	2,741%	0,598%
	Etino (C_2H_2)	Média	0,000	0,000
		DP	0,000	0,000
		CV	0,000%	0,000%
	Eteno (C_2H_4)	Média	10,839	27,610
		DP	0,384	0,071
		CV	3,539%	0,257%
	Etano (C_2H_6)	Média	8,553	12,079
		DP	0,138	0,014
		CV	1,612%	0,117%
	Propadieno (C_3H_4)	Média	0,000	0,000
		DP	0,000	0,000
		CV	0,000%	0,000%
	Propino (C_3H_4)	Média	0,000	0,000
		DP	0,000	0,000
		CV	0,000%	0,000%
	Propeno (C_3H_6)	Média	21,531	21,295
		DP	0,484	0,127
		CV	2,248%	0,598%
	Propano (C_3H_8)	Média	18,479	9,236
		DP	0,205	0,071
		CV	1,112%	0,766%
	Isobutano (C_4H_{10})	Média	11,265	12,442
		DP	0,127	0,042
		CV	1,127%	0,341%
TCD	Butano (C_4H_{10})	Média	18,292	7,716
		DP	0,244	0,071
		CV	1,332%	0,916%
	Hidrogênio (H_2)	Média	0,000	0,000
		DP	0,000	0,000
		CV	0,000%	0,000%
	Oxigênio (O_2)	Média	0,251	0,059
		DP	0,005	0,001
		CV	1,810%	1,373%
	Nitrogênio (N_2)	Média	2,908	0,050
		DP	0,046	0,000
		CV	1,569%	0,055%
	Monóxido de Carbono (CO)	Média	0,820	0,000
		DP	0,004	0,000
		CV	0,529%	0,000%
	Dióxido de Carbono (CO_2)	Média	0,216	0,054
		DP	0,003	0,001
		CV	1,297%	2,432%

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

A elevada produção de resíduos urbanos e o seu deficiente aproveitamento é uma tendência problemática e atual. Por outro lado, a demanda de energia juntamente com a preocupação pelo desenvolvimento de tecnologias inovadoras e de novos mercados para os resíduos plásticos assumem um papel importante no cenário mundial.

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo analisar experimentalmente o tratamento térmico de pirólise para aproveitamento energético de amostras de resíduos plásticos (ARPs), com o intuito de demonstrar o valor energético desses resíduos e gerar um senso comum para minimizar o seu descarte incorreto. Por meio de um balanço de energia, foi possível quantificar o gasto energético para realizar a pirólise e, na sequência, propor *blends* viáveis de ARPs, de forma a incentivar indústrias, empresas, municípios e pesquisadores a investir em projetos de geração de energia e práticas sustentáveis de redução do impacto ambiental causado pelos resíduos plásticos quando dispostos em lixões, aterros e meio ambiente.

Dessa forma, este trabalho foi dividido nas seguintes etapas: caracterização das amostras, pirólise de resíduos plásticos, avaliação dos gases oriundos do processo de pirólise por cromatografia gasosa, determinação da massa específica e poder calorífico do gás de pirólise. Além do mais, realizou-se o balanço de energia para verificar a sustentabilidade e a viabilidade desse processo, e ainda, propostas de *blends* de ARPs e influência da temperatura e pressão na pirólise de resíduos plásticos.

A caracterização das amostras de resíduos plásticos foi realizada por meio das análises imediata, termogravimétrica, elementar e poder calorífico.

Os resultados obtidos no presente trabalho para a análise imediata foram condizentes com valores disponíveis na literatura científica, exceto para os valores obtidos para ARPs de PVC. Confirmou-se que o teor de materiais voláteis para todos os plásticos é alto, em média superior a 95%, enquanto o teor de cinzas é considerado baixo, inferior a 1%.

Com relação a análise termogravimétrica de resíduos plásticos, foi possível concluir que as curvas obtidas neste estudo são diferentes daquelas disponíveis no meio científico. A literatura apresenta materiais plásticos que tendem a apresentar estabilidade térmica similares e com temperatura inicial de degradação em torno de 300°C. Em contradição, os resultados experimentais aqui apresentados mostram que apenas o PVC, produzido no Brasil, tende a termodegradar em temperaturas próximas a 400°C. No caso das demais ARPs, a temperatura de início da termodegradação aumenta para valores superiores a 500°C.

Por meio deste trabalho e da análise termogravimétrica das amostras de resíduos plásticos pós uso, verificou-se que o nível de temperatura indicado na Portaria Interministerial nr-274/2019 (900°C) favorece a produção de materiais voláteis que podem ser convertidos em gás de pirólise. Em anos anteriores, quando não havia essa portaria e não dispúnhamos em laboratório do analisador termogravimétrico, ocorreram muitos problemas por realizar os testes com temperatura de pirólise constante, à 500°C, seguindo informações da literatura científica. Nesse nível de temperatura, o alto teor de condensáveis (cerca de 30%) gerava o entupimento generalizado da bancada de testes. Com o ajuste da temperatura do reator de pirólise para 900°C foram cessados os problemas relacionados a entupimento, uma vez que o percentual de gases condensáveis reduziu para 5,6% e o de gás de pirólise subiu para 82,0%, em média.

Já com relação à análise elementar, observa-se que as ARPs apresentaram altos teores de carbono e valores moderados de hidrogênio, o que condiz com combustíveis de alto poder calorífico. No caso dos teores de nitrogênio e enxofre, os valores encontrados foram em média inferiores a 1%. De modo geral, as amostras de PET apresentaram teor substancial de oxigênio, enquanto o PVC é o único que contém teor de cloro extremamente elevado em sua composição. Do ponto de vista de emissões de gases de efeito estufa pós combustão, tais ARPs podem induzir na formação de óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx) e no caso do PVC podem gerar elementos cancerígenos tais como as dioxinas e furanos, oriundos do ácido clorídrico (HCl). Em comparação com a literatura, apenas a amostra de PP que apresentou uma discrepância maior para o teor de carbono (78,32%) e para o teor de oxigênio (5,56%).

Notou-se que o desvio padrão dos valores de poder calorífico obtidos neste trabalho é pequeno, o que indica que as análises realizadas foram suficientes para caracterizar o

produto. Comparando com dados disponíveis na literatura científica, algumas discrepâncias podem ser justificadas pela quantidade de aditivos adicionados aos materiais plásticos puros para agregar melhorias nas características físicas e químicas dos plásticos fabricados. De modo geral, como os resíduos plásticos são derivados de petróleo, é esperado que eles possuam poder calorífico próximo ao de alguns combustíveis comerciais (óleo diesel, gasolina, GLP, gás natural).

Após a caracterização das amostras de resíduos plásticos, realizou-se a pirólise desses produtos em laboratório na busca pela valorização energética. No fim de cada experimento, analisaram-se os rendimentos gravimétricos, a composição volumétrica, massa específica e poder calorífico do gás de pirólise gerado por cada ARPs.

Como as amostras são aquecidas em um recipiente cilíndrico hermeticamente fechado, a pressão interna foi monitorada durante todo o processo. No momento de coleta do gás de pirólise das amostras de resíduos de PET, PEAD, PVC, PP e PS foram identificados os seguintes níveis de pressão no interior do cilindro: 500 kPa, 300 kPa, 1200 kPa, 400 kPa e 350 kPa, respectivamente. A diferença entre os níveis de pressão de cada amostra pode estar relacionada às forças intermoleculares e ao tipo de ligação entre os elementos químicos presentes em cada ARPs quando submetida ao processo de pirólise à 900°C. Salienta-se que trabalhos científicos sobre pirólise carecem de informações acerca da pressão de operação.

Por conseguinte, os subprodutos da pirólise foram: resíduos sólidos (“carvão”), gases condensáveis e gases não condensáveis. Com relação aos rendimentos em massa de resíduos sólidos foram 16,741%, 0,881%, 39,371%, 3,690% e 1,356% para a pirólise na temperatura de 900°C de PET, PEAD, PVC, PP e PS, respectivamente. Já os rendimentos em massa de gases condensáveis foram 0,504%, 1,106%, 13,880%, 0,114%, 12,321% para PET, PEAD, PVC, PP e PS. E, por último, o rendimento de gases não condensáveis foram 82,756%, 98,013%, 46,749%, 96,196% e 86,324% para PET, PEAD, PVC, PP e PS. Dessa forma, conclui-se que o PP e o PEAD possuem maiores potenciais de geração de gases não condensáveis. Destaca-se que devido à baixa produção de GC, os testes nesses subprodutos foram descartados.

Em seguida, realizou-se à análise imediata dos resíduos sólidos “carvão” oriundos da pirólise de resíduos plásticos. Portanto, é possível inferir sobre os teores de carbono fixo do PET (82,380%) e do PVC (40,557%) que ainda há possibilidade de aproveitamento energético desses resíduos sólidos, visto que esse teor é de influência direta no poder calorífico.

Posteriormente, a cromatografia gasosa consistiu em identificar e quantificar a composição volumétrica dos gases de pirólise para cada tipo de resíduo plástico. Assim, foi possível determinar o poder calorífico do gás de pirólise.

Diversos pesquisadores utilizaram a cromatografia gasosa para realizar análises qualitativas e quantitativas em suas amostras de gases. Entretanto, os métodos cromatográficos foram mencionados de modo genérico e com ausência de informações que possibilitariam a reprodução dos experimentos e resultados. Assim, uma possível conclusão é que tais métodos são segredos industriais de empresas credenciadas para a análise de emissões e gases combustíveis. Em contrapartida, na Seção 3.7.1 do Capítulo 3 é apresentado um método de análise cromatográfico com as condições necessárias para obtenção dos cromatogramas dos gases produzidos a partir da pirólise de ARPs. Com isso, neste trabalho foi possível identificar e quantificar 15 componentes químicos presentes nos gases de pirólise, que são: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, isobutano e butano. Dessa forma, ressalta-se o alto custo dessa análise em virtude da necessidade de padrões de referências (gases puros) e da manutenção e aquisição do aparelho que realiza a cromatografia gasosa (GC-2014).

Em conformidade com a literatura, a composição química encontrada nos gases não condensáveis provenientes da pirólise de amostras de resíduos plásticos PET, PEAD, PVC, PP e PS é formada por uma mistura de oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Identificou-se que o gás de pirólise de PET é composto basicamente por CO (74,205%), CO₂ (11,520%) e N₂ (5,472%). Logo, espera-se que o poder calorífico do gás de PET seja baixo quando comparado ao poder calorífico do gás de PEAD, PP e PS, que possuem aproximadamente 95%, 98% e 76% de hidrocarbonetos em sua composição, respectivamente.

Por outro lado, a literatura científica também carece de informações relativas à metodologia de cálculo de poder calorífico (PC) de gás de pirólise. Alguns pesquisadores citam apenas os valores encontrados. Além do mais, não há norma nacional específica para o cálculo do PC de gás de pirólise. Portanto, este trabalho contribui ao apresentar uma metodologia de cálculo para determinação do PC do gás de pirólise, conforme a Seção 3.8 do Capítulo 3.

Com isso, observou-se que o poder calorífico inferior (PCI) e a relação ar-combustível (RAC) estão relacionados a quantidade de hidrocarbonetos presente na mistura do gás. Dessa forma, o PCI e a RAC foram menores para o gás de pirólise de PET (10.390 kJ/kg e 2,747), seguidos do PVC (25.190 kJ/kg e 8,50), PS (37.235 kJ/kg e 12,57), PEAD (44.909 kJ/kg e 15,10) e PP (45.684 kJ/kg e 15,22).

Em comparação com a literatura, é possível concluir que os PCIs e as RAC dos gases de pirólise que possuem alta quantidade de hidrocarbonetos (PEAD, PP e PS) estão próximos dos PCIs dos gases combustíveis comerciais: GLP e gás natural. Enquanto, o PCI do gás de pirólise de PET se aproxima do PCI do CO. Além do mais, o PCI médio dos gases de pirólise de ARPs é cerca de sete vezes maior que o valor obtido por Monteiro (2009) para amostra de gás de síntese de RSU proveniente de gaseificação.

Assim, os gases de pirólise provenientes de ARPs mostraram-se competitivos com combustíveis gasosos comerciais, portanto suscetíveis de aproveitamento energético. Por conseguinte, a próxima etapa consiste em apresentar a viabilidade e o potencial energético dos resíduos plásticos. Portanto, a partir de um balanço de energia, foi possível concluir que o processo de conversão de resíduos plásticos em gás combustível por meio da pirólise mostrou-se viável e autossustentável apenas para as amostras de PEAD, PP e PS. Todavia, propôs-se *blends* viáveis de ARPs para aproveitar o PET e o PVC de forma a atender o propósito de geração de energia e a redução de impacto ambiental.

De forma geral, este trabalho contribuiu com uma alternativa de reciclagem atrativa e viável para diminuição do grande volume dos aterros sanitários, redução da dependência de combustíveis fósseis e da emissão de gases nocivos com a combustão de GNC. Haja vista que, apenas 1,28% das amostras de ARPs são recicladas e o Brasil produz cerca de 11,3 milhões de toneladas por ano de APRs (WWF, 2019).

Finalmente, avaliou-se a influência da temperatura e pressão na pirólise de ARPs, concluiu-se que o aumento da pressão durante o processo de pirólise proporciona um aumento significativo na formação de GNC. Realizar o processo de pirólise à pressão atmosférica reduz a formação de gás de pirólise e aumenta a produção de GC. O tempo total necessário para realizar a pirólise é função da massa de ARPs e incrementar o tempo, além do necessário, tem pouca influência no processo e induz em maior consumo de energia no reator de pirólise. Além do mais, não houve influência significativa na relação ar-combustível e no PCI do gás de pirólise, ou seja, ele mantém suas características físico-químicas independentemente do percentual gerado ou pressão de trabalho.

Apesar do que foi desenvolvido, ainda existe muito espaço para melhorias. Entretanto, cabe salientar que diversas dificuldades foram encontradas no decorrer deste trabalho, dentre as quais são destacadas: trituração e moagem das ARPs; desenvolvimento da bancada experimental; especificação de junta de vedação e isolamento térmico para altas temperaturas e pressões; corrosão, entupimento, limpeza e descontaminação de bancada experimental; irritações oculares, mau-odor e intoxicação por subprodutos da pirólise; identificação e quantificação dos gases de pirólise por cromatografia gasosa.

A presente linha de pesquisa envolve a realização de experimentos onerosos, com alto gasto de energia elétrica, uso de equipamentos sofisticados, consumo de gases especiais puros, deve-se utilizar equipamentos de proteção individual (EPIs) em virtude dos altos valores de pressão de operação e gases tóxicos. Aqui, destaca-se um episódio de ruptura do vaso de pressão da bancada experimental, desenvolvida para operar com 200 gramas de ARPs. A bancada havia sido desenvolvida para trabalhar com um volume maior de ARPs, e os testes preliminares demonstraram um gás de pirólise com combustão semelhante à do GLP (gás liquefeito de petróleo). Em função do acidente, os experimentos com grandes volumes de ARPs foram cessados e desenvolvida uma bancada em escala reduzida para diminuir os custos e melhorar a segurança. Ressalta-se a inviabilidade de realizar os experimentos à pressão atmosférica, em função da quantidade de GC que acaba gerando entupimento generalizado da bancada.

Na sequência, sugere-se as seguintes propostas para dar continuidade e desenvolvimento de linhas de pesquisas envolvendo a reciclagem energética de resíduos plásticos:

- Avaliar a combustão dos gases de pirólise e a necessidade de utilizar lavador de gases devido às possíveis emissões de SO_x , NO_x , dioxinas e furanos.
- Desenvolver uma bancada de pirólise com alimentação contínua de resíduos e análise *online* dos gases emitidos.
- Avaliar as propriedades termodinâmicas dos gases de pirólise de cada ARPs.
- Estudar propostas de armazenamento e transporte dos gases de pirólise.
- Aplicação de gás não condensável proveniente da pirólise de resíduos urbanos em ciclos de potência para geração de energia elétrica.
- Avaliar possíveis alternativas de uso do gás de pirólise em maquinários movidos a gás.
- Desenvolver um reator doméstico para geração de gases combustíveis como alternativa ao consumo de gás liquefeito de petróleo.

- Estudar formas de aproveitamento dos gases condensáveis como possibilidade de substituição de combustíveis líquidos.
- Realizar a pirólise de resíduos plásticos em atmosfera inerte.

REFERÊNCIAS

AKUBO, K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. **Pyrolysis-catalytic Steam Reforming of Agricultural Biomass Wastes and Biomass Components for Production of Hydrogen/syngas**. Journal of the Energy Institute, v. 92, n. 6, p. 1987-1996, dec. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D5373: **Standard Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke**. Pennsylvania, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E1131: **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. Pennsylvania, 2014

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019**. São Paulo: ABRELPE nov. 2019. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/panorama/>>. Acesso em: fev. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). **Principais Resinas Termoplásticas e seus Símbolos de Reciclagem**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/resinas-termoplasticas-coplast/especificidade/sobre-o-produto>>. Acesso em: jan. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 8633: Carvão Vegetal – Determinação do Poder Calorífico – Método de Ensaio**. Rio de Janeiro, 1984. 13p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 8112: Carvão Vegetal - Análise Imediata - Método de Ensaio**. Rio de Janeiro, 1986. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 13230: Embalagens e Acondicionamento Plásticos Recicláveis – Identificação e Simbologia**. Rio de Janeiro, 2008. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 15213: Gás Natural e Outros Combustíveis Gasosos – Cálculo do Poder Calorífico, Densidade Absoluta, Densidade Relativa e Índice de Wobbe a partir da Composição**. Rio de Janeiro, 2008. 45p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 5688: Tubos e Conexões de PVC-U para Sistemas Prediais de Água Pluvial, Esgoto Sanitário e Ventilação - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2010. 26p.

ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. **Dioxins and Furans: Origins and Risks**. Revista de Saúde Pública, v.33, n. 5, p. 523-530, out. 1999.

ASTRUP, T. F.; TONINI, D.; TURCONI, R.; BOLDRIN, A. **Life cycle assessment of thermal Waste-to-Energy technologies: Review and recommendations**. Waste Management, v. 37, p. 104-115, 2015.

AUTRET, E.; BERTHIER, F.; LUSZEZANEC, A.; NICOLAS, F. **Incineration of Municipal and Assimilated Wastes in France: Assessment of Latest Energy and Material Recovery Performances**. Journal of Hazardous Materials, v. 139, p. 569-574, 2007.

BANNACH, G.; PERPETUO, G. L.; CAVALHEIRO, E. T. G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; ROCHA, R. R. **Efeitos da História Térmica nas Propriedades do Polímero PET: Um Experimento para Ensino de Análise Térmica**. Química Nova, v. 34, n. 10, p. 1825-1829, 2011.

BEHREND, P.; KRISHNAMOORTHY, B. **Considerations for Waste Gasification as an Alternative to Landfilling in Washington State using Decision Analysis and Optimization**. Sustainable Production and Consumption, v. 2, p. 170-179, 2017.

BELGIORNO, V.; FEO, G. D.; ROCCA, C. D.; NAPOLI, R. M. **A Energy from Gasification of Solid Wastes**. Waste Management, v.23, p. 1-15, 2003.

BLEST. **Desk – Top Waste Plastic Oiling System Be-h**. Disponível em: <http://www.blest.co.jp/be-h_eng.html>. Acesso em: jan. 2016.

BOUNDY, B.; DIEGEL, S. W.; WRIGHT, L.; DAVIS, S. C. **Biomass Energy Data Book**. Tennessee, Oak Ridge National Laboratory, 4 ed., 2011, 254p.

BRÁS, D. M. **Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos provenientes do Abate de Automóveis**. 2011. Dissertação de Mestrado - UNL/FCT. Lisboa, Portugal. Disponível em: <http://run.unl.pt/bitstream/10362/6888/1/Bras_2011.pdf>. Acesso em: jan. 2016.

BRASIL. **Lei nr-12.187, de 29 de dezembro de 2009. Institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima - PNMC e dá outras providências**. Diário Oficial da União, seção 1, edição extra, Brasília, DF, p. 109, 29 dez. 2009. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/l12187.htm>. Acesso em: jun. 2017.

BRASIL. **Lei nr-12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nr-9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências**. Diário Oficial da União, seção 1, edição 147, Brasília, DF, p. 3, 3 ago. 2010. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=03/08/2010&jornal=1&pagina=3&totalArquivos=84>>. Acesso em: jun. 2017.

BRASIL. **Portaria Interministerial nr-274, de 30 de abril de 2019. Disciplina a recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos referida no § 1º do art. 9º da Lei nr-12.305, de 2010 e no art. 37 do Decreto nr-7404, de 2010**. Diário Oficial da União: seção 1, edição 83, Brasília, DF, p. 57, 02 mai. 2019.

BUAH, W. K.; CUNLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. **Characterization of Products from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste**. Process Safety and Environmental Protection, v. 85, n. 5, p. 450–457, 2007.

CARVALHO, S. R. **Desenvolvimento de um Modelo Matemático e Computacional de um Forno de Recozimento**. 2003. 79f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

CHEN, L.; WANG, S.; MENG, H.; WU, Z.; ZHAO, J. **Synergistic Effect on Thermal Behavior and Char Morphology Analysis During Co-pyrolysis of Paulownia Wood Blended with Different Plastics Waste**. Applied Thermal Engineering, v. 111, p. 834-846, jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.155>.

CIAMPI, G. J. S. **Desenvolvimento de um Calorímetro para a Determinação do Conteúdo Energético de Combustíveis Sólidos**. 1992. 84 p. Dissertação de Mestrado – Universidade de Campinas, Campinas.

COSTA, P. A. C. **Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos**. 2006. Tese de Doutorado - UNL/FCT. Lisboa, Portugal. Disponível em: <<http://repositorio.Ineg.pt/handle/10400.9/415>>. Acesso em: jan. 2016.

DAS, P.; TIWARI, P. **Valorization of Packaging Plastic Waste by Slow Pyrolysis**. Resources, Conservation and Recycling, v. 128, p. 69-77, jan. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.025>.

DELTA BRAVO. **Usinas de Reciclagem de Resíduos Domiciliar ou Industrial**. Disponível em: <<http://www.deltabravoreciclagem.com>>. Acesso em: mai. 2016.

DIPROFIBER. **Cargas Minerais**. Disponível em: <http://www.diprofiber.com.br/diprofiber-produto-7-4-cargas_minerais>. Acesso em set 2016.

DUCOM, G.; GAUTIER, M.; PIETRACCINI, M.; TAGUTCHOU, D. L.; GOURDON, R. **Comparative Analyses of Three Olive Mill Solid Residues from Different Countries and Process for Energy Recovery by Gasification**. Renewable Energy, v. 145, p. 180-189, jan. 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Consumo Mensal de Energia Elétrica por Classe (Regiões e Subsistemas) – 2004-2017. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/mercado/Paginas/Consumomensaldeenergiae%C3%A9tricaporclasse\(regi%C3%B5esesubsistemas\)%E2%80%932011-2012.aspx](http://www.epe.gov.br/mercado/Paginas/Consumomensaldeenergiae%C3%A9tricaporclasse(regi%C3%B5esesubsistemas)%E2%80%932011-2012.aspx)>. Acesso em: set 2017.

FUNDO MUNDIAL PARA A NATUREZA (WWF). **Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização**. Suíça: Dalberg Advisors. Mar. 2019. 50p. Relatório. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em: maio 2020. ISBN: 978-2-940529-93-3

GONÇALVES, C. K. **Pirólise e Combustão de Resíduos Plásticos**. 2007. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

GORNI, A. A. **Aproveitamento de Plástico Pós-Consumo na Forma de Combustível para Altos-Fornos e Coquearias**. PastShow 2004, Aranda Eventos. 27 a 29 de abril de 2004. São Paulo, SP. Disponível em: <http://www.gorni.eng.br/Gorni_PlastShow_2004.pdf>. Acesso em: jan. 2016.

HISATUGO, E.; MARÇAL JUNIOR, O. **Coleta Seletiva e Reciclagem como Instrumentos para Conservação Ambiental: Um Estudo de Caso em Uberlândia, MG**. Sociedade e Natureza (Online), Uberlândia, v. 19, n. 2, p. 205-216, Dec. 2007. ISSN 1982-4513. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1982-45132007000200013escript=sci_arttext>. Acesso: fev. 2016.

HONUS, S.; KUMAGAI, S.; NEMCEK, O.; YOSHIOKA, T. **Replacing Conventional Fuels in USA, Europe, and UK with Plastic Pyrolysis Gases – Part I: Experiments and Graphical Interchangeability Methods**. Energy Conversion and Management, v. 126, p. 1118-1127, oct. 2016.

HONUS, S.; KUMAGAI, S.; FEDORKO, G.; MOLNÁR, V.; YOSHIOKA, T. **Pyrolysis Gases Produced from Individual and Mixed PE, PP, PS, PVC and PET – Part I: Production and Physical Properties**. Fuel, v. 221, p. 346-360, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.074>.

HONUS, S.; KUMAGAI, S.; FEDORKO, G.; MOLNÁR, V.; YOSHIOKA, T.; **Pyrolysis Gases Produced from Individual and Mixed PE, PP, PS, PVC and PET – Part II: Fuel Characteristics**. Fuel, v. 221, p. 361-373, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.075>.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, **ISO 6976: Natural Gas – Calculation of Calorific Values, Density, Relative Density and Wobbe Indices from Composition**, 2016, 57p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Estimativas da População Residente nos Municípios Brasileiros com Data em 1 de Julho de 2019**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9103-estimativas-de-populacao.html?=&t=resultados>>. Acesso em: set 2019.

JANNATKHAH, J.; NAJAFI, B.; GHAEBI, H. **Energy and Exergy Analysis of Combined ORC – ERC System for Biodiesel-fed Diesel Engine Waste Heat Recovery.** Energy Conversion and Management, v. 209, 112658, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112658>

KUMAR, A.; SAMADDER, S.R. **A Review on Technological Options of Waste to Energy for Effective Management of Municipal Solid Waste.** Waste Management, v.69, p. 407-422, 2017.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. **Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofílica.** Artigo Técnico Científico. Polímeros, v. 22, n. 5, p. 430-435, 2012.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R. **Evaluation of the Treatment of Municipal Solid Waste as Renewable Energy Resource in Campinas, Brazil.** Sustainable Energy Technologies and Assessments, v. 29, p. 19-25, 2018.

LOPES, E. J. **Desenvolvimento de Sistema de Gaseificação Via Análise de Emissões Atmosféricas.** 2014. Tese de Doutorado – UFPR. Curitiba, Brasil.

LU, J. W.; ZHANG, S.; HAI, J.; LEI, M. **Status and Perspectives of Municipal Solid Waste Incineration in China: A Comparison with Developed regions.** Waste Management, v.69, p. 170-186, 2017.

MAKARICHI, L.; JUTIDAMRONGPHN, W.; TECHATO, K. **The Evolution of waste-to-energy incineration: A review.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 91, p. 812-821, 2018.

MARTIN GULLON, I.; ESPERANZA, M.; FONT, R. **Kinetic Model for the Pyrolysis and Combustion of Poly-(ethylene terephthalate)(PET).** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 58, p. 635-650, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00141-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00141-8).

MAYA, D. M. Y.; SARMIENTO, A. L. E.; SALES OLIVEIRA, C. A. V. B.; LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V. **Gasification of Municipal Solid Waste for Power Generation in Brazil, a Review of Available Technologies and Their Environmental Benefits.** Journal of

Chemistry and Chemical Engineering, v. 10, p. 249-255, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17265/1934-7375/2016.06.001>.

MENDONÇA, M. Ap.; ROSA, Guilherme P.; SPINDOLA, Caio C.; SILVA, Juliana A.; GARCIA, A.; BRAGA, C. B. F. **Modelagem Matemática Aplicada na Determinação de Balanço de Massa de Bio-óleo Obtido pela Pirólise a partir de CDR**. 8º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, UTFPR, Curitiba, Brasil, 12 a 14 de junho, 2017.

MICHAELS, T. **The 2014 ERC Directory of Waste-to-Energy Facilities**. Energy Recovery Council, U.S., 2014.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. **Biomass Gasification Technology: The State-of-the-Art Overview**. Journal of Energy Chemistry, v. 25, p. 10-25, 2016.

MONTEIRO, V. A. L. **Modelagem Termodinâmica de Gás de Síntese de Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbanos com Simulações em Ciclos de Potência a Gás e Vapor**. 2019. 125p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno/Hidroxissal Lamelar**. Química Nova, v. 37, n.1, 18-21, 2014.

MOYA, D.; ALDÁS, C.; LÓPES, G.; KAPARAJU, P. **Municipal Solid Waste as a Valuable Renewable Energy Resource: A Worldwide Opportunity of Energy Recovery by Using Waste-To-Energy Technologies**. In Proceeding of the 9th International Conference on Sustainability in Energy and Buildings. Greece, sept.17, p. 5-7, July 2017.

NELLES, M.; GRUNES, J.; MORSCHECK, G. **Waste Management in Germany – Development to a Sustainable Circular Economy?** Procedia Environmental Sciences, v.35, p. 6-14, 2016.

NOBEL PRIZE. **Plastics and Polymers (2007)**. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/educational/chemistry/plastics/readmore.html>>. Acesso em: jan. 2016.

PANAMBRA. **Calorímetro de Junkers-Boys – T136D**. Disponível em: <http://www.panambra.com/produto/Calorimetro-de-Junkers-Boys---T136D>>. Acesso em: mar. 2016a.

PANAMBRA. **Calorímetro de Bomba de Mahler – T151D**. Disponível em: <http://www.panambra.com/produto/Calorimetro-de-bomba-de-mahler---T151D>>. Acesso em: mar. 2016b.

PANEPINTO, D.; TEDESCO, V.; BRIZIO, E.; GENON, G. **Environmental Performances and Energy Efficiency for MSW Gasification Treatment**. Waste Biomass Valor, v. 6, p. 123-135, 2015.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e de Biomassa**. 2007. Dissertação de Mestrado - UNL/FCT. Lisboa, Portugal. Disponível em: <http://repositorio.lneg.pt/handle/10400.9/450>>. Acesso em: jan. 2016.

PEDROZA, M. M.; GOMES, M. C. F. A; PAZ, E. C. S.; PEDROSA, A. L.; VIEIRA, G. E. G.; SOARES, J. E. M. **Aproveitamento Energético de Resíduos Sólidos Urbanos em Processo de Pirólise**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 6, n. 2, p. 184-207, 2017.

PEREIRA, L. J. R.; LACERDA, R.; MAINIER, F. B.; **Determinação e Comparação da Composição de Misturas Gasosas de Gás Natural Comercializados como Padrões no Mercado Nacional**. In: III SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2006. Disponível em: <https://www.aedb.br/seget/artigos2006.php?pag=11>>. Acesso em: fev. 2018.

PESSOA FILHO, J. S. **Análise Térmica e Energética de Briquetes de Capim Braquiária**. 2013. 85f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: Características, Usos, Produção e Impactos Ambientais**. Maceió/AL: EDUFAL, 2005. 51p. il. – (Conversando sobre ciências em Alagoas).

PLASCAMIL. **Matéria Prima**. Disponível em: <http://www.plascamil.com.br/materiaprima.htm>>. Acesso em: jan. 2016.

SAFT, R. J. **Life Cycle Assessment of a Pyrolysis/Gasification Plant for Hazardous Paint Waste**. Life Cycle Assessment Case Studies, v. 12, p. 230-238, 2007.

SAIOTE, R. M. L. **Estudo da Pirólise Catalítica de Resíduos Plásticos**. 2012. Dissertação de Mestrado - UNL/FC. Lisboa, Portugal. Disponível em: <<http://repositorio.ul.pt/handle/10451/9062>>. Acesso em: jan. 2016.

SEO, Y. C.; ALAM, M. T.; YANG, W. S. **Gasification of Municipal Solid Waste. Gasification for Low-grade Feedstock** Yongseung Yun, IntechOpen. 2018.

SIPRA, A.T.; GAO, N.; SARWAR, H. **Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts**. Fuel Process. Technol, v. 175, p. 131-147, 2018.

SHARUDDIN, S. D. A.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. AROUA, M. K. **A Review on Pyrolysis of Plastic Wastes**. Energy Conversion and Management, v. 115, p. 308-326, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.

SHARUDDIN, S. D. ANUAR; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. **Energy Recovery from Pyrolysis of Plastic Waste: Study on Non-recycled Plastics (NRP) data as the Real Measure of Plastic Waste**. Energy Conversion and Management, v. 148, p. 925-934, sept. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.046>.

SMART ENERGY. Protótipo de Usina Utilizando Resíduos Sólidos Urbanos Será Implantado em MG. Disponível em: <<https://smartenergy.org.br/portal/prototipo-de-usina-utilizando-residuos-solidos-urbanos-sera-implantado-em-mg/>>. Acesso em: set 2017.

SOARES, E. L. S. F. **Estudo da Caracterização Gravimétrica e Poder Calorífico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. 2011. 113p. Dissertação de Mestrado - UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, Brasil.

SOUZA, M. E. A. O. **Estudo de um Processo de Combustão de Gás Totalflex para Calcinação da Gipsita em Regiões Remotas**. 2006. 87f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M. A. **A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros**. Química Nova (Online), São Paulo, v. 28, n.1, p. 65-72, Jan./Feb. 2005. ISSN 1678-7064. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100014. Acesso em: fev. 2016.

STINGHEN, A. O.; MEIER, H. F.; WIGGERS, V. **Co-processar, Incinerar, Aterrizar ou Pirolisar? Caso estudo: Resíduos PP, ABS, Borra Tinta**. Revista Economia e Energia, Rio de Janeiro, n.61, p.2-12, Abr./Maio. 2007 ISSN 1518-2932. Disponível em <http://ecen.com/eee61/eee61p/eee61p.pdf>. Acesso em: set 2016.

ZUIM, B. B. **Reaproveitamento Energético dos Refugos Industriais do Processo de Rotomoldagem a partir da Gaseificação**. 2013. 140p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos/SP, Brasil.