

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Daliomar Lourenço de Oliveira Júnior

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS VISANDO À OBTENÇÃO DE
PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO**

Santa Maria, RS, Brasil
2016

Daliomar Lourenço de Oliveira Júnior

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS VISANDO À OBTENÇÃO DE PRODUTOS
DE ALTO VALOR AGREGADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lourenço de Oliveira Júnior, Daliomar
Pirólise de resíduos plásticos visando à obtenção de produtos de alto valor agregado / Daliomar Lourenço de Oliveira Júnior.- 2016.
117 p.; 30 cm

Orientador: Daniel Assumpção Bertuol
Coorientador: Guilherme Luiz Dotto
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2016

1. Polímeros 2. Pirólise 3. Reciclagem 4. Combustível Derivado de Resíduo (CDR) I. Assumpção Bertuol, Daniel II. Luiz Dotto, Guilherme III. Título.

Daliomar Lourenço de Oliveira Júnior

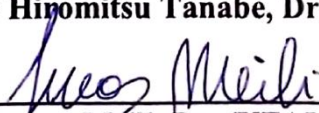
**PIRÓLISE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS VISANDO À OBTENÇÃO DE PRODUTOS
DE ALTO VALOR AGREGADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 31 de agosto de 2016:

Daniel Assumpção Bertuol, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)



Lucas Meili, Dr. (UFAL)
(participação por videoconferência)

Santa Maria, RS
2016

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Daliomar e Delvanir, que sempre me apoiaram diante de todas as conquistas e adversidades, por se manterem ao meu lado trazendo palavras de conforto ou, na ausência destas, acolhendo-me em seus braços com tamanho carinho e afeto.

À minha irmã Fabiana por, mesmo distante, estar sempre presente me dando forças e conselhos. Agradeço-te por toda a compreensão, paciência e amizade.

Pai, mãe e mana, eu sou grato por todos os ensinamentos. Vocês são os primeiros e melhores mestres da minha vida. Amo vocês.

Aos professores e amigos Daniel Bertuol, Guilherme Dotto e Eduardo Tanabe pela orientação, pelos conselhos e pela confiança depositados em meu trabalho. Obrigado por me proporcionarem oportunidades e desafios, fazendo-me crescer pessoal e profissionalmente.

À professora Nina Salau pelo empréstimo de equipamentos essenciais à execução dos trabalhos. À professora Poliana Lopes pelo auxílio com a interpretação das análises de calorimetria exploratória diferencial e análises termogravimétricas.

Ao Eduardo Plentz pelo suporte técnico prestado antes, durante e após a instalação dos equipamentos.

À Mariana Bassaco, Débora Mello e Joana Lourenço pela amizade e por todo auxílio prestado. Obrigado pelas palavras de incentivo, pelo companheirismo, por estarem sempre dispostas a ensinar, aprender e ouvir sobre cada vitória ou frustração.

Às alunas de iniciação científica Anna Suliman, Júlia Stangherlin, Luiza Dutra e Marina Lenz por acreditarem no projeto, pelo interesse em aprender, pela ajuda e pela ótima convivência.

Às colegas e amigas Angélica Streit e Lilian Benchimol por todo o apoio e parceria dentro e fora da pós-graduação.

A todos os colegas e professores do PPGEQ e do curso de graduação em Engenharia Química pelos momentos de reflexão e de descontração ao longo desses anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro através da concessão de bolsa de incentivo à pesquisa.

“A vida é como um livro, filho. E todo livro tem um fim. Não importa o quanto você goste do livro... você vai chegar na última página... e ele vai terminar. Nenhum livro é completo sem um fim. E quando você chega lá... somente quando você lê as últimas páginas... é que você vê como o livro é bom. Ele parece mais real.”

Daytripper (Fábio Moon e Gabriel Bá)

RESUMO

PIRÓLISE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS VISANDO À OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO

AUTOR: Daliomar Lourenço de Oliveira Júnior
ORIENTADOR: Daniel Assumpção Bertuol
COORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

O aumento do consumo de plásticos leva à maior geração de resíduos. Assim, a reciclagem de materiais plásticos tem se tornado cada vez mais importante. A técnica de pirólise é um dos mais promissores métodos para reciclagem de resíduos plásticos. Nela, o material passa por uma degradação térmica em atmosfera inerte, fornecendo produtos líquidos, sólidos e gasosos. Estes produtos têm potencial para serem usados como combustível e servem de matéria-prima para a indústria. O presente trabalho visa à reciclagem de poliolefinas (PEAD, PEBD, PEBDL e PP) presentes no resíduo sólido urbano através da pirólise. Os polímeros foram caracterizados quanto à temperatura de fusão pela análise de DSC. Da análise termogravimétrica obtiveram-se os perfis de degradação de cada amostra, úteis para a escolha da temperatura de pirólise. A análise dos gases despreendidos possibilitou uma comparação aos resultados da TGA. O acoplamento à espectrometria de massas permitiu a identificação da amostra em uma única análise. A composição dos produtos da pirólise em 450 °C, 475 °C e 500 °C foi obtida por meio da Py-GC/MS. Nas mesmas temperaturas foram realizados ensaios em reator batelada com amostras individuais e uma mistura de polímeros. O rendimento das frações sólida, líquida e gasosa foi avaliado em função da temperatura e do tipo de polímero. A fração líquida foi analisada por FTIR. Os resultados de DSC apresentaram picos endotérmicos em temperaturas características dos polímeros analisados. O termograma da amostra de PEBD sugeriu a presença de PEBDL e de blendas dos dois polímeros. As curvas de TGA e DTG indicaram apenas uma etapa de degradação. O polipropileno degradou em uma faixa de temperatura inferior a dos demais polímeros. O mesmo comportamento foi observado nos ensaios de Py-EGA/MS. A comparação dos termogramas e dos espectros de massas resultantes com a biblioteca confirmou a estrutura de cada amostra. A Py-GC/MS dos polímeros mostrou a formação de alcanos, alcenos e alcadienos. O aumento da temperatura de pirólise promoveu o surgimento de compostos de menor cadeia molecular. Este comportamento foi comprovado nos ensaios em batelada, nos quais as frações de líquido e gás aumentam com a temperatura. Dentre as amostras pirolisadas, o PP resultou no maior rendimento de líquidos. Os aditivos presentes nos polímeros migraram para os produtos da degradação térmica, fazendo necessárias etapas de purificação destes produtos. As análises de FTIR confirmaram a presença de hidrocarbonetos insaturados. A semelhança das estruturas de PE e PP produziu espectros parecidos. O espectro do óleo da mistura de polímeros é reflexo da degradação de cada um deles.

Palavras-chave: Polímeros. Pirólise. Reciclagem. Combustível Derivado de Resíduo (CDR).

ABSTRACT

PYROLYSIS OF PLASTIC WASTES INTO HIGH VALUE-ADDED PRODUCTS

AUTHOR: Daliomar Lourenço de Oliveira Júnior

ADVISOR: Daniel Assumpção Bertuol

CO-ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

The increase in plastics consumption leads to increase the waste generation. Thus, the recycling of plastic materials has become increasingly important. The pyrolysis technique is one of the promising methods for recycling plastic waste. In pyrolysis, the material is thermally degraded in an inert atmosphere, providing liquid, solid and gaseous products. These products have a potential to be used as fuel and as feedstock for industry. This work aims to recycling polyolefins (HDPE, LDPE, LLDPE and PP) present in municipal solid waste by pyrolysis. The polymers were characterized by measuring the melting temperature through DSC analysis. The degradation profiles of each sample, useful for selecting the pyrolysis temperature, were obtained from thermogravimetric analysis. The evolved gas analysis results were compared to those obtained by TGA. The evolved gas analysis coupled to a mass spectrometer allowed the sample identification in a single analysis. Composition of the pyrolysis products at 450 °C, 475 °C and 500 °C was analyzed by Py-GC/MS. The pyrolysis of single and mixed plastics samples were performed in a batch reactor. Solid, liquid and gaseous yields were reported as a function of the temperature and the type of polymer. The liquid product was analyzed by FTIR analysis. DSC results showed endothermic peaks at characteristic melting points of the polymers. The graphic of LDPE sample suggests the presence of LLDPE and blends of both polymers. TGA and DTG curves indicated only one degradation step. Polypropylene sample degraded in a lower temperature range compared to the other polymers. The same behavior was observed in Py-EGA/MS results. A comparison of the thermograms and the resulting mass spectra with the GC/MS library confirmed the structure of each sample. Py-GC/MS analysis showed the formation of alkanes, alkenes and alkadienes. The increase in pyrolysis temperature led to the appearance of lower molecular chain compounds. This behavior was confirmed in batch experiments, in which the liquid and gaseous fractions were increased with temperature. The liquid yield was higher for PP pyrolysis. The additives present in polymer samples migrated to the pyrolysis products, requiring further purification steps. Analysis by FTIR confirmed the presence of unsaturated hydrocarbons. The similarity of PE and PP structures produced similar spectra. The spectrum of oil from mixed plastics reflects the degradation of each polymer.

Keywords: Polymers. Pyrolysis. Recycling. Refuse-Derived Fuel (RDF).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula de (a) etileno e (b) polietileno	25
Figura 2 – Identificação e simbologia de plásticos recicláveis	29
Figura 3 – Produção e rotas de destinação de plásticos.....	30
Figura 4 – Unidade estrutural do polietileno e do polipropileno.....	31
Figura 5 – Representação esquemática dos níveis de ramificação em diferentes polímeros ...	32
Figura 6 - Esquema para pirólise em batelada.....	36
Figura 7 - Esquema de equipamento de extrusão	37
Figura 8 – Processo de cisão aleatória em uma poliolefina.....	38
Figura 9 – Esquema de curva DSC.....	41
Figura 10 - Esquema de uma balança térmica para análise termogravimétrica	42
Figura 11 – Esquema do sistema Py-EGA/MS	44
Figura 12 - Esquema do sistema Py-GC/MS.....	45
Figura 13 - Diagrama de fluxo para caracterização de polímeros por Py-GC/MS e EGA/MS	46
Figura 14 – Resultados de uma análise de PVC por (a) EGA e (b) Py-GC	47
Figura 15 – Exemplos de deformações axiais e angulares para o grupo CH ₂	48
Figura 16 – Regiões do espectro vibracional fundamental e frequências características.....	49
Figura 17 – Fluxograma do processo	50
Figura 18 – Laboratório (a) antes e (b) após as instalações dos equipamentos.....	51
Figura 19 – Amostras de polímeros utilizados nos experimentos	52
Figura 20 – (a) Equipamento para DSC e (b) dispositivo selador de amostras.....	53
Figura 21 – Equipamento para análise termogravimétrica.....	55
Figura 22 - Sistema para pirólise analítica	56
Figura 23 – Sistema de amostragem para pirólise analítica	56
Figura 24 - Vista interna do pirolisador EGA/PY-3030D.....	57
Figura 25 – Esquema do sistema Py-EGA/MS	58
Figura 26 - Esquema do sistema Py-GC/MS.....	60
Figura 27 - Experimento de pirólise em batelada.....	62
Figura 28 - Esquema de experimento de pirólise em batelada.....	63
Figura 29 – Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier	63
Figura 30 - Temperaturas de fusão de <i>pellets</i> e polímeros pós-uso através de análise DSC....	65
Figura 31 – Curvas de TGA e DTG de <i>pellet</i> e resíduo pós-uso de PEAD	67
Figura 32 – Curvas de TGA e DTG de <i>pellet</i> e resíduo pós-uso de PEBD.....	68
Figura 33 – Curvas de TGA e DTG de <i>pellet</i> e resíduo pós-uso de PEBDL	69
Figura 34 – Curvas de TGA e DTG de <i>pellet</i> e resíduo pós-uso de PP	70
Figura 35 – Curvas de TGA para polímeros de resíduo pós-uso	71
Figura 36 – Curvas de TGA para <i>pellet</i> de PEAD a diferentes taxas de aquecimento	72
Figura 37 – Curvas de EGA para resíduos pós-uso de PEAD, PEBD, PEBDL e PP	74
Figura 38 – Comparativo entre análises de Py-EGA/MS e DTG para resíduo pós-uso de PP	75
Figura 39 – Caracterização de PEAD pós-uso pelo termograma e espectro de massas.....	76
Figura 40 – Caracterização de PEBD pós-uso pelo termograma e espectro de massas	77
Figura 41 – Caracterização de PEBDL pós-uso pelo termograma e espectro de massas.....	78
Figura 42 – Caracterização de PP pós-uso pelo termograma e espectro de massas.....	79
Figura 43 – Pirograma para a pirólise de PEAD pós-uso.....	81
Figura 44 – Detalhe do pirograma de PEAD pós-uso destacando a presença de tripletos.....	82
Figura 45 – Pirogramas para a pirólise de PEBD e PEBDL pós-uso	84
Figura 46 – Pirogramas para a pirólise de PP pós-uso	85
Figura 47 – Espectro característico do 2,4-dimetil-1-hepteno	86

Figura 48 – Reator de vidro utilizado para pirólise em batelada	88
Figura 49 – Passagem da fração gasosa do reator para o condensador.....	88
Figura 50 – Fração sólida obtida através da pirólise de PEBDL pós-uso (a) em estado líquido e (b) solidificado.....	89
Figura 51 – Balão contendo amostra de óleo resultante da pirólise de PP pós-uso.....	89
Figura 52 - Rendimentos dos produtos da pirólise de PEAD pós-uso <i>versus</i> temperatura	91
Figura 53 – Produtos obtidos na pirólise de PEAD pós-uso.....	92
Figura 54 – Rendimentos dos produtos da pirólise de PEBD pós-uso <i>versus</i> temperatura.....	93
Figura 55 – Produtos obtidos na pirólise de PEBD pós-uso	94
Figura 56 – Rendimentos dos produtos da pirólise de PEBDL pós-uso <i>versus</i> temperatura...	95
Figura 57 – Produtos obtidos na pirólise de PEBDL pós-uso.....	95
Figura 58 – Rendimentos dos produtos da pirólise de PP pós-uso <i>versus</i> temperatura.....	96
Figura 59 – Produtos obtidos na pirólise de PP pós-uso.....	97
Figura 60 – Rendimentos da pirólise de mistura de poliolefinas <i>versus</i> temperatura.....	99
Figura 61 – Produtos obtidos na pirólise de mistura de resíduos poliméricos.....	99
Figura 62 – FTIR dos óleos de PEAD obtidos a diferentes temperaturas de pirólise.....	101
Figura 63 – FTIR dos óleos de PEAD, PEBD, PEBDL e PP obtidos a 500 °C	103
Figura 64 – FTIR do óleo da mistura de poliolefinas obtido a 475 °C.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de plásticos, em megatoneladas, entre 2004-2014.....	25
Tabela 2 - Principais materiais descartados no Brasil	26
Tabela 3 - Aplicações do plástico por tipo de resina.....	27
Tabela 4 – Efeito dos diferentes parâmetros de processo na pirólise	33
Tabela 5 – Condições utilizadas na Py-EGA/MS.....	59
Tabela 6 – Condições utilizadas na Py-GC/MS	61
Tabela 7 – Composição da Py-GC/MS de PEAD pós-uso a 500 °C.....	83
Tabela 8 – Composição da Py-GC/MS de PP pós-uso a 500 °C.....	86
Tabela 9 – Rendimentos obtidos para a pirólise de resíduos poliméricos.....	90
Tabela 10 – Rendimentos obtidos para a pirólise de uma mistura de resíduos poliméricos	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASMAR	Associação de Seleccionadores de Materiais Recicláveis de Santa Maria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EGA	Análise dos gases desprendidos
EPS	Poliestireno expandido
EVA	Etil vinil acetato
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HPLC	Cromatografia líquida de alta resolução
LAPAM	Laboratório de Processos Ambientais
m/z	Razão massa-carga
MS	Espectrometria de massas
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PEMD	Polietileno de média densidade
PET	Polietileno tereftalato
Py-EGA/MS	Pirólise acoplada à análise dos gases desprendidos e à espectrometria de massas
Py-GC/MS	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
RSU	Resíduo Sólido Urbano
SPI	Sociedade das Indústrias de Plásticos
TA	Análise térmica
TGA	Análise termogravimétrica
TIC	Cromatograma de íons totais
T _m	Temperatura de fusão
u.m.a.	Unidade de massa atômica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	POLÍMEROS	24
2.2	RECICLAGEM DE POLÍMEROS	26
2.2.1	Aspectos legais	28
2.2.2	Tipos de reciclagem	29
2.3	POLIOLEFINAS	31
2.4	PIRÓLISE	33
2.4.1	Tipo de reator	35
2.4.2	Pirólise de poliolefinas	37
2.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	40
2.5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>, DSC)	40
2.5.2	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>, TGA)	41
2.5.3	Pirólise analítica	43
2.5.3.1	<i>Pirólise acoplada à Análise de Gases Desprendidos e à Espectrometria de Massas (Pyrolysis - Evolved Gas Analysis Mass Spectrometry, Py-EGA/MS)</i>	43
2.5.3.2	<i>Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry, Py-GC/MS)</i>	45
2.5.3.3	<i>Diferença nos resultados obtidos entre Py-EGA/MS e Py-GC/MS</i>	46
2.5.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>, FTIR)	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	AMOSTRAS DE POLÍMEROS	52
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR ANÁLISE TÉRMICA	53
3.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
3.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	54
3.3	PIRÓLISE ANALÍTICA	55
3.3.1	Pirólise acoplada à Análise de Gases Desprendidos e à Espectrometria de Massas (Py-EGA/MS)	58
3.3.2	Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Py-GC/MS)	59
3.4	PIRÓLISE DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS EM REATOR BATELADA	60
3.4.1	Análise da fração líquida por FTIR	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	ANÁLISE TÉRMICA	64
4.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64
4.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	66
4.2	PIRÓLISE ANALÍTICA	73
4.2.1	Pirólise acoplada à Análise de Gases Desprendidos e à Espectrometria de Massas (Py-EGA/MS)	73
4.2.2	Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Py-GC/MS)	80
4.3	PIRÓLISE EM REATOR BATELADA	87
4.3.1	Pirólise de resíduos poliméricos individuais	87
4.3.2	Pirólise de mistura de resíduos poliméricos	97
4.3.3	Análises dos óleos por FTIR	100
5	CONCLUSÃO	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1 INTRODUÇÃO

A ampla demanda de materiais plásticos para uso doméstico, na agricultura, na construção civil, no setor automotivo, em embalagens, brinquedos e eletrônicos requer a sua produção em massa. Como consequência, há um aumento da geração de resíduos plásticos. Estes resíduos podem ser de origem industrial (mais homogêneo e livre de contaminantes) ou do pós-consumo (geralmente heterogêneos e contaminados) (KUNWAR *et al.*, 2016).

Depois de consumidos, os resíduos plásticos, em sua maioria, são descartados em aterros sanitários, incinerados ou dispostos em locais inadequados, como lixões, rios e encostas. Tornam-se assim, uma grande ameaça ao meio-ambiente devido à sua não-degradabilidade, ao risco potencial à saúde de animais e ao impacto na poluição ambiental (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). O uso da incineração como forma de tratar os resíduos poliméricos, por exemplo, gera poluentes para o ar, os quais são prejudiciais para o ser humano e para a natureza. Dessa forma, métodos de reciclagem e recuperação têm sido utilizados para minimizar os danos causados pelos resíduos plásticos (SYAMSIRO, 2014).

Dentre as motivações para a reciclagem de polímeros descartados no resíduo sólido urbano, pode-se citar a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos para disposição final e tratamento dos resíduos, o aumento da vida útil de aterros sanitários, bem como a geração de emprego e renda (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Mas para garantir que a reciclagem de polímeros seja bem sucedida, são requeridos o fornecimento contínuo de material, uma tecnologia de conversão adequada e mercado para o produto reciclado. Mesmo assim, este conjunto de fatores precisa ser economicamente viável (MADER, 1992).

Ao lado do desafio da disposição dos resíduos plásticos, outra questão global é a demanda energética. O transporte consome um terço de toda a energia mundial. As principais fontes de energia vêm de combustíveis fósseis, do carvão, do óleo, e do gás natural, todas estas não renováveis. Como alternativa, tem-se recorrido à energia da biomassa, eólica, hidrelétrica e nuclear. No entanto, mesmo estas fontes podem não resolver completamente o problema do aumento da demanda energética (KUNWAR *et al.*, 2016).

A reciclagem química através da pirólise é um método promissor para reciclagem de resíduos plásticos. Trata-se da decomposição termoquímica de materiais a temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio, produzindo frações líquidas, gasosas e sólidas (SYAMSIRO, 2014). Os problemas de gerenciamento dos resíduos e da demanda energética podem ser direcionados à produção de combustíveis plásticos por meio desta técnica, os quais

apresentam propriedades combustíveis similares às dos combustíveis fósseis. Poliolefinas como o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e o Polipropileno (PP) contêm apenas átomos de carbono e de hidrogênio. A ausência de oxigênio e o alto teor de carbono e hidrogênio nos combustíveis derivados de resíduos plásticos evita a necessidade de pós-tratamento. A ausência de água eleva seu poder calorífico e a ausência de oxigênio o torna não ácido e não corrosivo (KUNWAR *et al.*, 2016).

As poliolefinas são uma classe de polímeros amplamente utilizados na indústria, são altamente versáteis bem como são os materiais plásticos mais utilizados no cotidiano (GONZÁLEZ-PÉREZ, 2015). O PEAD, o PEBD e o PP são responsáveis por 70 % dos resíduos plásticos presentes no resíduo sólido urbano na China (WANG *et al.*, 2013), são os componentes plásticos mais importantes na Europa (PLASTICS EUROPE, 2015) bem como no mundo (AMI CONSULTING, 2014).

O objetivo geral do presente trabalho propõe o reaproveitamento de polietileno e polipropileno oriundos do resíduo sólido urbano por meio da técnica de pirólise, obtendo assim produtos de alto valor agregado.

De forma a atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Com os polímeros devidamente separados, realizar a análise térmica por técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA) a fim de caracterizar resíduos plásticos e *pellets* de polímeros, e determinar faixas de temperatura para os ensaios de pirólise;
- Obter termogramas e pirogramas através da pirólise analítica a diferentes temperaturas, com o intuito de caracterizar os polímeros e analisar qualitativamente a composição dos produtos gerados durante o tratamento termoquímico;
- Avaliar os rendimentos das frações sólida, líquida e gasosa na pirólise das poliolefinas em ensaios com reator batelada, tendo como variáveis a composição da amostra e a temperatura;
- Analisar os produtos líquidos resultantes da pirólise por meio da técnica de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A fim de contextualizar este trabalho, no capítulo seguinte (Capítulo 2) é apresentada a revisão bibliográfica. O Capítulo 3 descreve os materiais e métodos empregados para a execução dos ensaios e análises. No Capítulo 4 são apresentados os resultados, bem como a discussão a respeito destes. O Capítulo 5 sintetiza as principais conclusões obtidas enquanto que o Capítulo 6 propõe sugestões para trabalhos futuros. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Engenharia Química tem como um de seus objetivos propor tecnologias que permitam o reciclo de resíduos para a produção de matérias-primas e energia. Isto possibilita a minimização do consumo de matérias-primas, de recursos naturais e de energia para obtenção de produtos, reduzindo o impacto ambiental da atividade industrial (ARABIOURRUTIA *et al.*, 2012; MASTRAL *et al.*, 2007). Sendo assim, discute-se cada vez mais na indústria o desenvolvimento de tecnologias limpas para tratar e destinar resíduos. Tais tecnologias devem atender ao conceito de desenvolvimento sustentável, minimizando a emissão de gases causadores do efeito estufa e com recuperação energética dos seus resíduos. Qualquer forma de reciclagem deve ser incentivada. No entanto, deve-se observar a existência de custo energético para a reciclagem e de impactos ao meio ambiente (GONÇALVES, 2007).

Devido às diversas vantagens e inúmeras aplicações, os plásticos são um dos materiais mais utilizados. Os plásticos são materiais poliméricos orgânicos formados de macromoléculas, provenientes principalmente da síntese dos derivados do petróleo (ANDRADY, 2003).

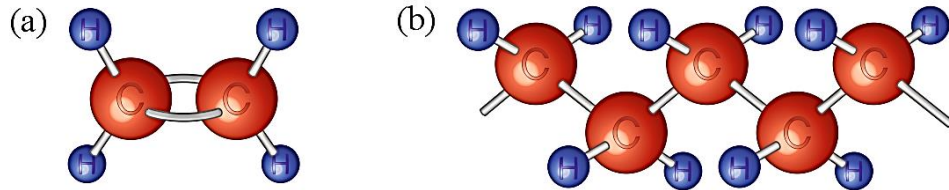
2.1 POLÍMEROS

O termo polímero deriva de duas palavras gregas: *poli* significa “muitos” e *meros*, “partes”. Isto é devido ele ser constituído por um número de unidades repetidas, os monômeros. O monômero de etileno é o mais simples. Quimicamente, consiste de dois átomos de carbono e quatro átomos de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 1(a). A existência de uma ligação dupla entre os átomos de carbono permite a formação do polietileno, visualizado na Figura 1(b). É através da técnica de polimerização que monômeros são combinados a fim de formar uma cadeia polimérica. Esta cadeia pode apresentar diferentes comprimentos ou unidades repetidas, sendo a média do tamanho determinante do seu peso molecular (GOODSHIP, 2007).

Os polímeros possuem baixa densidade, baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e baixa taxa de degradação. Além disso, são facilmente moldáveis, duráveis e apresentam baixo custo de produção (ANDRADY, 2003). Tais características fazem com que a produção e o uso de plásticos pela população ou pela indústria cresçam continuamente, assim como a reciclagem dos mesmos. A valorização dos resíduos plásticos se

dá pela necessidade de evitar o seu armazenamento, o que causaria graves problemas ambientais (SERRANO *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2002).

Figura 1 – Molécula de (a) etileno e (b) polietileno



Fonte: adaptado de (OSSWALD e MENGES, 2012, p. 50).

A produção de polímeros aumentou em média aproximadamente 9 % ao ano em uma base global desde 1950. A produção total mundial de plásticos, que em 1950 era de cerca de 1,3 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2012), cresceu para 311 milhões de toneladas em 2014 (PLASTICS EUROPE, 2015). A Tabela 1 apresenta a produção de plásticos no mundo entre os anos de 2004 e 2014.

Tabela 1 - Produção mundial de plásticos, em megatoneladas, entre 2004-2014

Ano	Produção (em megatoneladas)
2004	225
2007	257
2009	250
2011	279
2012	288
2013	299
2014	311

Fonte: (PLASTICS EUROPE, 2015, p. 11).

No Brasil, são produzidas aproximadamente 54,38 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos anualmente. Dessa quantia, 80 % é recolhida por caminhões e enviada para lixões e aterros sanitários ou reciclagem. Composto cerca de 13,5 % do volume de materiais descartados em território nacional (Tabela 2), o plástico é o principal produto a ser enterrado ao invés de ser destinado à reciclagem (ABIPLAST, 2016).

Tabela 2 - Principais materiais descartados no Brasil

Material	Composição no RSU (%)
Aço	2,3
Alumínio	0,6
Matéria orgânica	51,4
Papel, papelão e longa-vida	13,1
Plástico	13,5
Vidro	2,4
Outros	16,7

Fonte: (ABIPLAST, 2016, p. 44).

2.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

Tendo em vista o aumento na quantidade de plásticos destinada a aterros e lixões devido ao crescente consumo destes materiais, a reciclagem tem se tornado cada vez mais importante. A forma mais simples para recuperação de materiais plásticos é a reciclagem mecânica, porém, esta técnica nem sempre se mostra economicamente viável. Isto se deve ao fato de que este material, uma mistura de diversos polímeros, encontra-se contaminado por resíduos orgânicos. A reciclagem mecânica consiste do processo de derretimento do plástico sólido com equipamentos de processos convencionais. Porém, este tipo de reciclagem requer a separação dos resíduos sólidos urbanos, bem como a separação dos diferentes tipos de plásticos, uma vez que estes podem estar contaminados com areia, óleos e matéria orgânica, o que inviabiliza economicamente a reciclagem e o pré-tratamento. Dentre os processos alternativos para o aproveitamento de resíduos cuja composição não atende os critérios da reciclagem mecânica, pode-se citar a reciclagem química e a recuperação energética em incineradores (GONÇALVES, 2007).

A maior parte dos polímeros reciclados mecanicamente vem de materiais de fácil identificação e separação, como as garrafas de polietileno tereftalato, garrafas de polietileno e plásticos do setor automotivo e eletroeletrônico (LUNDQUIST *et al.*, 2000). Existem seis principais tipos de plásticos que resultam dos resíduos sólidos municipais: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), e polietileno tereftalato (PET). Em alguns casos, as fontes de resíduos podem fornecer apenas um tipo de plástico, mas na maioria dos casos, o plástico será uma mistura de diferentes tipos (WILLIAMS e WILLIAMS, 1999).

A Tabela 3 mostra diferentes resinas plásticas e suas aplicações. Os diferentes tipos de polietileno e o polipropileno correspondem juntos a 54,9 % do material polimérico que é consumido nos mais diversos segmentos.

Tabela 3 - Aplicações do plástico por tipo de resina

Tipo de polímero	Demanda (%)	Exemplos
PEAD	14,6	Embalagens de alimentos, de produtos de higiene e limpeza
PEBD	9,5	Embalagens de alimentos, revestimento de Tetra Pak
PEBDL	11,4	Filmes para empacotamento
PP	19,4	Tampas de embalagens, baldes, peças de eletrodomésticos, peças automotivas
PVC	13,0	Embalagens de alimentos, cosméticos e medicamentos, materiais de construção civil
PET	6,9	Garrafas para bebidas carbonatadas
PS	5,0	Copos e talheres descartáveis, brinquedos
EPS	2,3	Embalagens de alimentos, isolamento acústico e térmico
EVA	1,3	Calçados, artigos esportivos, brinquedos
Plásticos de engenharia	8,7	Carcaças de eletrônicos e eletrodomésticos
Plásticos reciclados	7,9	Materiais de construção civil, embalagens

Fonte: (ABIPLAST, 2016, p. 16-17).

Devido à diversidade dos polímeros existentes no resíduo sólido urbano, a aquisição de dados referentes à geração de resíduos plásticos se torna bastante complexa. A grande quantidade de pequenas empresas e associações envolvidas na coleta de materiais recicláveis dificulta pesquisas e os dados elaborados dependem de pesquisas amostrais (IPEA, 2012).

O resíduo sólido urbano gerado no Brasil consiste principalmente de matéria orgânica. Outros materiais que constituem uma parcela considerável são os plásticos (ABIPLAST, 2016; CORSTEN, 2012). Ribeiro (2010) analisou a composição do resíduo de 500 contêineres na cidade do Rio de Janeiro. A composição de PE e PP correspondeu a cerca de 19 % do total de resíduos, dentre matéria orgânica, papel, madeira, entre outros. Dessa porcentagem, 90 % era composta por PE e 10 % por PP.

Williams e Williams (1997) realizaram a pirólise de uma mistura de polímeros contendo PEAD, PEBD, PS, PP, PET e PVC. A mistura representou a composição dos resíduos plásticos na Europa. As poliolefinas compunham cerca de 62,5 % do total de plásticos na mistura, e o PP, 7,29 %.

2.2.1 Aspectos legais

A gestão dos resíduos plásticos se relaciona a outros campos, como a gestão sustentável, alterações climáticas, biodiversidade, energia e proteção ambiental. As regulamentações dificilmente enfocam de maneira direta os resíduos plásticos. Não há no Brasil uma lei específica para a reciclagem de plásticos, sendo necessário examinar as políticas de resíduos sólidos. Em 2010, o Congresso Nacional instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010) que trata, dentre outros, dos resíduos plásticos (OLIVEIRA, 2012). Esta lei estabelece estratégias para o desenvolvimento sustentável, impõe a logística reversa, trata do ciclo de vida dos produtos, incentiva o reuso, a reciclagem e toda alternativa à disposição em aterros (BRASIL, 2010).

A Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, fornece as “Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em contato com Alimentos”. Esta resolução prevê a reutilização de resinas ou materiais plásticos na planta de produção das indústrias em dependência de regulamentação de processos tecnológicos específicos para a obtenção destes materiais (ANVISA, 1999; FORLIN e FARIA, 2002).

Introduzido em 1988 pela Sociedade das Indústrias de Plásticos – *Society of Plastics Industry, Inc.* (SPI), o código de identificação de resinas plásticas foi desenvolvido para atender as necessidades dos recicladores, impulsionando o controle de qualidade na linha de separação de forma a assegurar a homogeneidade do plástico reciclado. No Brasil, este código de identificação serviu como base para a elaboração da norma da ABNT NBR 13.230 - “Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia”. A

Figura 2 mostra a identificação e simbologia das principais resinas poliméricas comercializadas (ABNT, 2006; COLTRO *et al.*, 2008).

Figura 2 – Identificação e simbologia de plásticos recicláveis



Fonte: adaptado de (ABIPLAST, 2016, p. 47).

2.2.2 Tipos de reciclagem

Uma vez que os resíduos plásticos são compostos por diversos tipos de resinas, é importante saber qual tipo de processo de reciclagem é o mais efetivo para cada aplicação, tendo em vista fatores econômicos e ambientais. De acordo com Kpere-Daibo (2009) e Spinacé e De Paoli (2005), os métodos de reciclagem dos polímeros podem ser agrupados em quatro tipos:

1° - Reciclagem primária (ou mecânica): consiste no reprocessamento de resíduos poliméricos industriais (como aparas plásticas) em produtos equivalentes aos originais, produzidos com polímeros virgens;

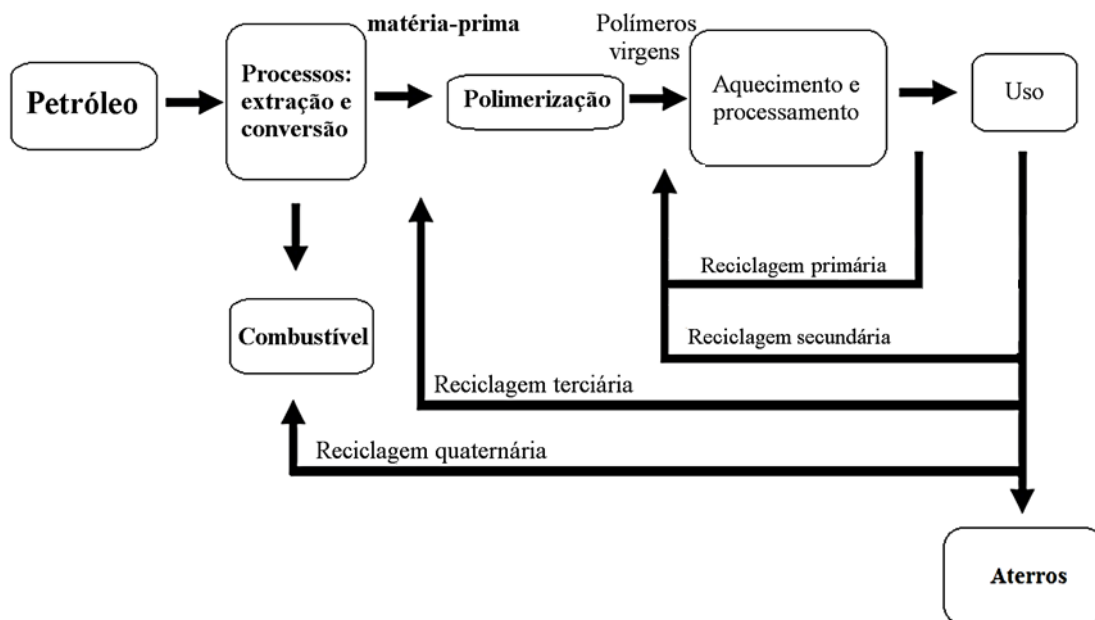
2° - Reciclagem secundária (ou mecânica): converte os resíduos plásticos em produtos de menor exigência de qualidade que o produto obtido com o polímero virgem. Difere da reciclagem primária por utilizar resíduo plástico pós-consumo. Entretanto, este resíduo precisa estar limpo;

3° - Reciclagem terciária (ou química): ocorre através de processos de despolimerização, nos quais são produzidos insumos químicos ou combustíveis a partir dos resíduos poliméricos. Estes processos compreendem a solvólise (hidrólise, alcoólise), métodos térmicos (pirólise, gaseificação, hidrogenação) ou métodos térmicos/catalíticos (envolvendo o uso de catalisadores na pirólise);

4º - Reciclagem quaternária (ou energética): há a recuperação do conteúdo energético presente no resíduo através da incineração controlada. O resíduo da incineração é destinado a aterros e o processo requer elevado investimento para o controle das emissões gasosas.

A Figura 3 apresenta os diferentes tipos de reciclagem e mostra o retorno de seus produtos às diferentes etapas da cadeia produtiva de materiais poliméricos.

Figura 3 – Produção e rotas de destinação de plásticos



Fonte: adaptado de (OLIVEIRA, 2012, p. 18).

Dentre as tecnologias consideradas adequadas e disponíveis no mercado, o tratamento termoquímico por pirólise recebe destaque por reduzir o volume do resíduo em até 90% de seu peso, além de favorecer o reaproveitamento da matéria-prima em vários segmentos industriais (AIRES *et al.*, 2003; OJOLO *et al.*, 2004). A degradação térmica do plástico permite a obtenção de monômeros, componentes de baixa massa molecular. Os produtos da pirólise podem ser compostos líquidos, gases combustíveis ou sólidos. A pirólise de materiais plásticos descartados é considerada um processo de tratamento de lixo o qual pode ser

ecologicamente responsável bem como rentável do ponto da reciclagem energética e material (KAMINSKY, 1980).

Existem muitos estudos sobre o reciclo de resíduos plásticos através da pirólise para gerar gases ou líquidos combustíveis ou compostos petroquímicos. Walendziewski (2002); Lee e Shin (2007); Williams e Slaney (2007); e Sarker e Rashid (2013) avaliaram a pirólise de resíduos poliméricos puros e misturados em diferentes tipos de reatores e condições experimentais. Estudos como os dos autores citados têm envolvido diversos polímeros, dentre os quais são mais frequentemente encontrados o polietileno, seja ele de alta ou baixa densidade, o polipropileno e o poliestireno, pois estão entre os polímeros mais consumidos (CEMPRE, 2000).

2.3 POLIOLEFINAS

O termo poliolefina engloba os polímeros produzidos a partir de monômeros lineares contendo ligação dupla C=C, como a molécula de etileno. Estão inclusos nesta terminologia polímeros como o PEBD, PEBD linear (PEBDL), o PEAD e o PP. As unidades estruturais do polietileno e do polipropileno estão apresentadas na Figura 4 (GOODSHIP, 2007).

Figura 4 – Unidade estrutural do polietileno e do polipropileno

Polímero	Unidade de repetição
Polietileno	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$
Polipropileno	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$

Fonte: adaptado de (GOODSHIP, 2007, p. 14).

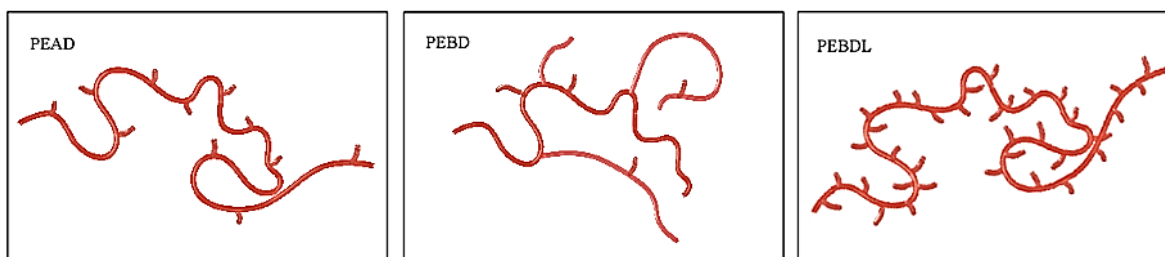
O polietileno é o polímero presente em maior percentagem nos resíduos plásticos. É um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (DOAK, 1986). Os polietilenos são inertes à

maioria dos produtos químicos comuns devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina (NEVES, 1999).

Uma molécula de polietileno possui estrutura comparável à de uma molécula de alcano. Para cada átomo de carbono, com exceção do primeiro e último átomos, dois átomos de hidrogênio estão ligados. Comumente, diferentes tipos de polietileno são diferenciados quanto ao nível de ramificação da cadeia (KPERE-DAIBO, 2009).

O PEAD possui uma estrutura bastante simples. Suas cadeias poliméricas são essencialmente extensas e pouco ramificadas, sendo capazes de se alinhar e agrupar facilmente. Por outro lado, o PEBD é formado por uma longa cadeia ramificada. A presença de ramificações curtas e longas resulta em uma menor densidade do material, em comparação ao PEAD. Quando a maioria das ramificações na cadeia do PEBD é curta, obtém-se o polietileno de baixa densidade linear. Estas estruturas poliméricas podem ser visualizadas na Figura 5 (ANDRADY, 2003).

Figura 5 – Representação esquemática dos níveis de ramificação em diferentes polímeros



Fonte: adaptado de (OSSWALD e MENGES, 2012, p. 59).

O polipropileno é um polímero de alto grau de ramificação da cadeia. A molécula apresenta uma cadeia carbônica principal como a do polietileno. Para cada átomo de carbono, um átomo de hidrogênio e um grupo metil são anexados (Figura 4), assim a estrutura molecular do PP é menos linear que a estrutura de moléculas de polietileno (KPERE-DAIBO, 2009). As diferenças na cadeia polimérica dos diferentes plásticos resultam em variações das propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, por exemplo, restringindo a aplicabilidade de cada polímero (GOODSHIP, 2007).

2.4 PIRÓLISE

A pirólise trata da degradação térmica de um material em atmosfera inerte, realizada abaixo do nível estequiométrico de combustão, ocasionando a quebra das ligações químicas das cadeias orgânicas pelo calor (CAPONERO, 2002; OJOLO *et al.*, 2004). Tem como principal aplicação o tratamento e a destinação final de lixo doméstico e resíduos plásticos, em que uma reação endotérmica gera inúmeros produtos (AIRES *et al.*, 2003).

A pirólise é também uma alternativa ao tratamento de materiais poliméricos por combustão, que pode apresentar problemas como quando a combustão não é completa, e a geração de produtos como carbono, fuligem e gases (THEODORE e REYNOLDS, 1987). A fim de reduzir a formação de materiais particulados e aproveitar a energia dos resíduos poliméricos, recorre-se à pirólise (PANAGIOTOU, 1996). A técnica produz fragmentos de menor peso molecular, opondo-se às técnicas de reciclagem mecânica, em que as longas cadeias poliméricas são preservadas intactas (KUMAR e SINGH, 2011).

O rendimento e a composição dos produtos dependem de parâmetros tais como: tipo de material a ser pirolisado, tipo do reator, temperatura de reação, tempo de residência, e presença de catalisadores (ONWUDILI *et al.*, 2009). A Tabela 4 fornece alguns parâmetros da reciclagem por pirólise, bem como descreve os efeitos por eles causados.

Tabela 4 – Efeito dos diferentes parâmetros de processo na pirólise

Parâmetro de influência	Efeito
Tipo de polímero	Os produtos gerados estão diretamente relacionados à estrutura química e ao mecanismo de decomposição da resina polimérica
Temperatura e taxa de aquecimento	Elevadas temperaturas e taxas de aquecimento aumentam a cisão das ligações do polímero e favorecem a produção de moléculas menores
Tempo	Elevados tempos de residência favorecem a conversão de produtos
Tipo de reator	Determina a qualidade da transferência de calor, dos tempos de residência da mistura, do gás e da fase líquida
Pressão	Baixa pressão reduz a condensação dos fragmentos
Presença de catalisadores, gases inertes ou reagentes	Favorece a troca de calor, dilui os produtos e influencia no equilíbrio, na cinética e no mecanismo de reação

Fonte: adaptado de (BUEKENS, 2006, p. 9; PANDA *et al.*, 2010, p. 244).

A pirólise de plásticos ocorre a baixas (inferiores a 400 °C), médias (entre 400 °C e 600 °C) e altas (superiores a 600 °C) temperaturas. Como produtos, têm-se óleos, gases e sólidos (BUEKENS, 2006). Processos conduzidos a temperaturas entre 500-800 °C resultam na formação de resíduo sólido e uma fração volátil que pode ser separada em óleo condensável e um gás não condensável de elevado poder calorífico (KUMAR e SINGH, 2011). O rendimento e a composição dos produtos são influenciados pelo tipo de plástico e as condições do processo. Por exemplo, PEBD, PEAD e PP dão um produto de óleo e sólido composto por alcenos, alcanos e alcadienos, um gás constituído por hidrogênio, gases de alcano e alceno, e uma parcela de cinzas (BRIDGWATER e EVANS, 1993; SCOTT *et al.* 1990; WILLIAMS e WILLIAMS, 1998).

Os gases produzidos durante a pirólise de plásticos são gases não condensáveis na temperatura ambiente. São normalmente compostos por hidrocarbonetos leves de cadeia carbônica entre C₁-C₄, e com pontos de ebulição bastante baixos, semelhantes aos produtos ou combustíveis gasosos de refinarias de petróleo. A aplicação destes gases é baseada, por exemplo, no desempenho em equipamentos, no poder calorífico e no teor de enxofre.

Os líquidos provenientes são normalmente divididos em leves e pesados. Os leves são chamados de gasolina e possuem cadeia carbônica entre C₅-C₁₁, com ponto de ebulição entre 30 °C e 215 °C segundo a Resolução ANP n° 6 de 2005. Os hidrocarbonetos pesados possuem cadeia carbônica mais extensa que varia de aproximadamente C₁₁-C₂₁, e o ponto de ebulição também é mais elevado. O material que não sofreu transformação para líquidos ou gases constitui a fração sólida dos produtos do processo pirolítico (KAHLOW, 2007).

Os óleos da pirólise podem ser utilizados como insumo na indústria química. Os gases podem ser reaproveitados em plantas de geração de energia elétrica (OLIVEIRA *et al.*, 2009). É possível utilizar os produtos sólidos para a obtenção de monômeros ou produtos petroquímicos (PREDEL e KAMINSKY, 2000).

A quantia de gás produzido na pirólise é 5 a 20 vezes inferior à quantia produzida na incineração. Isto significa uma economia considerável no processo de lavagem de gases. O fato de se trabalhar em atmosfera inerte evita a formação de compostos clorados, como dioxinas e furanos, compostos extremamente tóxicos (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Dependendo das condições operacionais, a pirólise pode ser classificada em pirólise convencional (ou pirólise lenta); pirólise rápida; e pirólise instantânea. Estas se diferem, por exemplo, na temperatura de reação, na taxa de aquecimento e no tempo de residência (JAHIRUL *et al.*, 2012). Em temperaturas inferiores a 600 °C e em taxas de aquecimento na faixa de 20 a 100 °C/min a pirólise pode ser considerada como “pirólise lenta”. A baixa taxa

de aquecimento e a lenta remoção dos produtos da pirólise do reator podem levar à formação de reações secundárias. As reações secundárias entre os voláteis que se desprendem da matriz sólida, as quais transcorrem tanto dentro da matriz como na fase gasosa, são importantes para determinar a distribuição física dos produtos de pirólise. Os radicais livres e hidrocarbonetos saturados e insaturados de menor peso molecular, que se produzem primariamente durante a decomposição do material, reagem entre si por meio de reações de síntese e de dissociação (WILLIAMS, 2006).

Na pirólise rápida, as taxas de aquecimento são elevadas (100-1000 °C/min) e a temperatura de reação é inferior a 650 °C. Os produtos de reações primárias são rapidamente resfriados, o que reduz seu tempo de residência no reator e impede a ocorrência de reações secundárias. Como consequência, a fração líquida é elevada, e a de sólidos e gases é reduzida (WILLIAMS, 2006). Na pirólise instantânea a taxa de aquecimento é superior a 1000 °C/min, o tempo de residência é curto (na faixa dos segundos) e a temperatura pode variar de 450 °C a 1000 °C. O uso de partículas muito pequenas de material tende a maximizar a transferência de calor (JAHIRUL *et al.*, 2012; PARADELA, 2012).

A pirólise lenta pode ser conduzida em reatores estáticos ou rotativos, equipados com agitadores ou roscas para promover a mistura do material e aumentar a transferência de calor. A pirólise rápida e a pirólise instantânea requerem uma elevada transferência de calor para a amostra. Neste caso, comumente são utilizados reatores de leito fluidizado (JUNG e FONTANA, 2006).

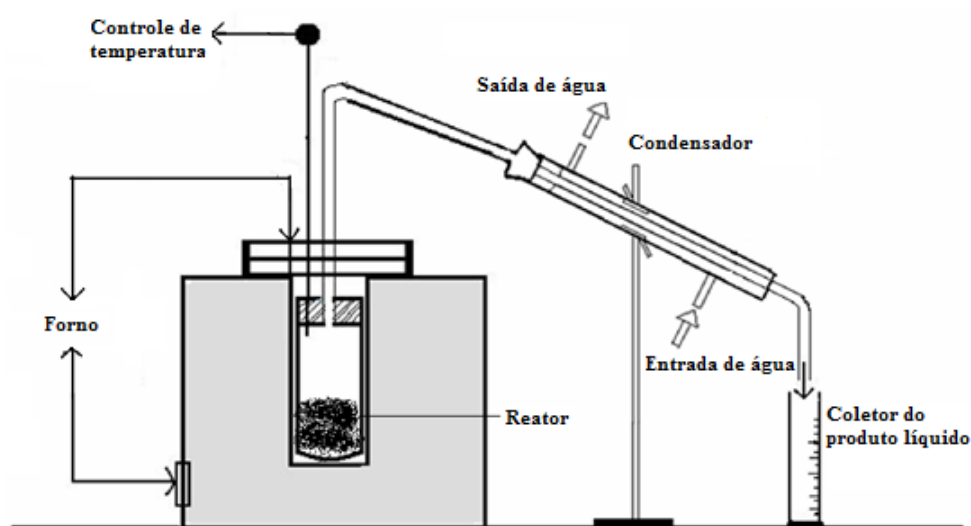
2.4.1 Tipo de reator

O tipo de reator utilizado na pirólise determina, por exemplo, a qualidade da transferência de calor, a qualidade da mistura e o tempo de residência das fases líquida e gasosa. Diferentes reatores têm sido utilizados na pirólise de poliolefinas, como reatores de leito fixo (SYAMSIRO *et al.*, 2014), leito fluidizado (CONESA *et al.*, 1994) e extrusoras (WALLIS e BHATIA, 2007). Em suma, podem ser categorizados em reator do tipo batelada, semi-batelada e reator de fluxo contínuo, com modificações ou combinações dos sistemas. Em operações em batelada e semi-batelada, gás nitrogênio é utilizado para remoção contínua dos voláteis gerados no reator. Os produtos são coletados ao passo que os vapores atravessam um sistema de condensação.

Os reatores de escala de laboratório costumam ser de vidro, quartzo ou aço inoxidável. A Figura 6 apresenta um esquema para realização de ensaios de pirólise. Dentro de um forno

é inserido o reator, o qual contém a amostra a ser pirolisada, em atmosfera inerte. O reator está conectado ao condensador e este, por sua vez, a um banho termostático a fim de condensar os gases provenientes da pirólise. Na extremidade do condensador, um frasco coletor retém a fração líquida e o produto sólido da reação permanece no reator. Do ponto de vista industrial, são preferidos sistemas de reação contínua, como extrusoras, por razões operacionais (PANDA *et al.*, 2010).

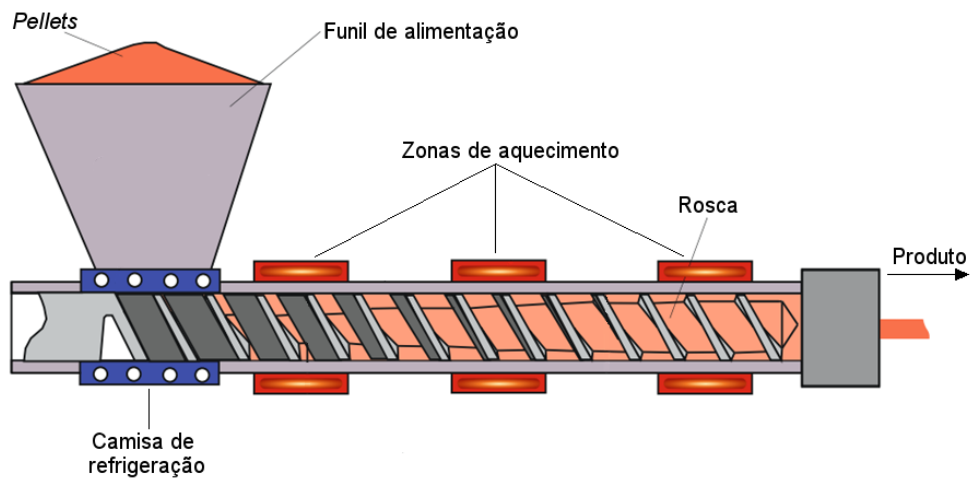
Figura 6 - Esquema para pirólise em batelada



Fonte: adaptado de (KUMAR e SINGH, 2011, p. 662).

A Figura 7 ilustra um equipamento de extrusão, comumente utilizado para o processamento mecânico de polímeros, em que são utilizadas temperaturas próximas à temperatura de fusão dos materiais. No entanto, em reações de pirólise, o material é submetido a temperaturas muito maiores, de modo a romper as ligações químicas da estrutura polimérica. Além da temperatura, a velocidade com que a rosca da extrusora é ajustada determina os produtos que serão obtidos. Maior velocidade tende à redução do tempo de retenção do material no interior do equipamento, diminuindo assim a degradação e a obtenção de produtos gasosos e líquidos. Do contrário, uma menor velocidade aumenta o tempo de pirólise. Como consequência, maiores frações de gases e líquidos são geradas.

Figura 7 - Esquema de equipamento de extrusão



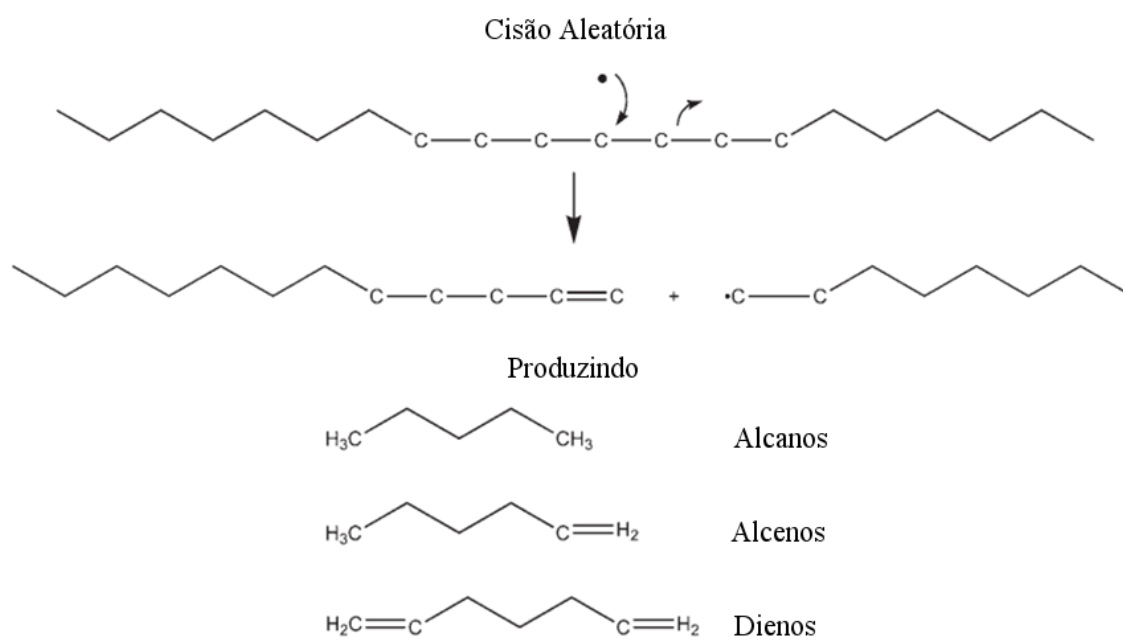
Fonte: adaptado de (OSSWALD e MENGES, 2012, p. 166).

2.4.2 Pirólise de poliolefinas

A degradação das poliolefinas se dá geralmente pelo mecanismo de cisão aleatória. A cisão da molécula de polietileno é um bom exemplo deste comportamento. A formação de um radical ao longo da cadeia do polímero ocasiona sua ruptura, formando uma molécula com uma terminação insaturada e outra com uma terminação com radical livre. Este pode extrair um hidrogênio de um carbono vizinho, produzindo uma terminação saturada e um novo radical, ou combinar-se com outro radical livre a fim de formar um alceno. Contínuas cisões produzem moléculas cada vez menores, com ligações duplas nas duas terminações, em uma terminação ou em nenhuma. O processo de cisão aleatória produz moléculas com uma ampla variedade de tamanhos de cadeia, conforme ilustrado na Figura 8 (CROMPTON, 2006).

Da decomposição do PEAD são obtidos diversos fragmentos moleculares. Entre os fragmentos gerados a um faixa de 335 °C a 450 °C estão inclusos hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos mono e diinsaturados provenientes de C₂– C₉₀. Temperaturas mais baixas favorecem a obtenção de fragmentos moleculares maiores. Este comportamento é válido também para o polietileno de baixa densidade (PEBD). Na pirólise a 500 °C, traços de hidrogênio, hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos mono e diinsaturados de C₁ – C₄₀ são obtidos (MOLDOVEANU, 2005).

Figura 8 – Processo de cisão aleatória em uma poliolefina



Fonte: adaptado de (CROMPTON, 2006, p. 109).

Pode-se citar também a formação de produtos voláteis primários, como eteno e etileno, óleos e ceras formados por alcenos, alcinos e alcadienos. A presença de cinza é desprezível e a composição resultante depende das condições a que o material foi submetido no ensaio (BAYLER, 1988; WILLIAMS e WILLIAMS, 1999).

Oakes e Richards (1949) descobriram que o polietileno é estável a temperaturas até 290 °C. Temperaturas mais altas reduzem o peso molecular, e os produtos de degradação são plásticos semelhantes ao polietileno original ou ceras duras. Com uma elevação da temperatura, são obtidos semissólidos pastosos ou líquidos. Abaixo de 370 °C, produtos gasosos não são formados em qualquer quantidade apreciável.

Walendziewski e Steininger (2001) relataram a degradação térmica de polietileno em temperatura de 370 a 450 °C. Um aumento da temperatura de degradação levou a uma maior produção de gás e de produtos líquidos, com a consequente diminuição do resíduo.

Kumar e Singh (2013) pirolisaram PEAD em reator semi-batelada a temperaturas entre 400 °C e 550 °C de modo a otimizar a produção de líquidos. A maior fração de líquidos foi obtida a 450 °C. Líquidos viscosos e cera foram obtidos a 500 °C e 550 °C. A análise química do óleo confirmou a presença de alcanos, alcenos, álcoois, éteres, ácidos

carboxílicos, ésteres, entre outros. Seus principais constituintes foram n-octadecano, n-heptadecano, 1-pentadeceno, octadecano, pentadecano e 1-nonadeceno. As propriedades físicas do óleo foram próximas às de misturas de produtos do petróleo.

Motawie *et al.* (2015) conduziram a pirólise de PEAD em autoclave em temperaturas de 400 °C e 450 °C entre 0,5 e 3 horas de degradação. Da elevação da temperatura e do tempo de residência, constatou-se maior produção de voláteis. Este comportamento decorreu de reações secundárias as quais promoveram o maior craqueamento dos hidrocarbonetos.

Serrano *et al.* (2001) realizaram a degradação térmica e catalítica do PEBDL em extrusora, variando a temperatura na faixa de 400 °C a 550 °C e operando o equipamento a diferentes velocidades de rotação da rosca. Comparado ao reator convencional de batelada, o sistema de extrusão leva à menor formação de gases. Degradado totalmente a 500 °C, o polímero gerou hidrocarbonetos na faixa da gasolina e de destilados médios (como o diesel). Parafinas lineares e α -olefinas foram os principais componentes presentes nessas frações.

De acordo com Moldoveanu (2005), da pirólise do polipropileno são obtidos hidrocarbonetos saturados desde C₂. O aquecimento entre 328 °C a 410 °C resulta em uma pequena fração de monômeros. Em valores mais elevados de temperatura, maiores são as cisões ocorridas e menores os fragmentos poliméricos gerados.

Achilias *et al.* (2007) promoveram a reciclagem de PEBDL, PEAD e PP por meio da pirólise a 450 °C na ausência e na presença de catalisador. Os gases e óleos analisados apresentaram compostos alifáticos de uma série de hidrocarbonetos (alcanos e alcenos). O tipo de polímero não se mostrou determinante na composição do produto gasoso. A produção de algumas quantidades de CO e CO₂ durante a pirólise de resíduos poliméricos indicou a presença de aditivos, os quais provavelmente contêm átomos de oxigênio.

Singh e Ruj (2016) pirolisaram em reator batelada uma mistura contendo PEAD, PEBD, PP, PS e PET entre temperaturas de 450 °C e 600 °C durante 60 minutos. Devido à presença de PET, cuja degradação produz CO e CO₂, a composição da mistura mostrou-se determinante na distribuição e na qualidade dos produtos da pirólise. O aumento da temperatura ocasionou a redução do craqueamento devido a um menor tempo de residência dos produtos no reator. Dessa forma, a fração líquida resultante passou a conter também uma parcela de sólidos em sua composição.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

Os materiais plásticos podem ser constituídos por uma matriz ou uma blenda polimérica e vários tipos de aditivos. Estes aditivos são utilizados, por exemplo, como plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de luz ou retardadores de chama para melhorar as propriedades físicas e químicas dos polímeros. A fim de caracterizar estes materiais poliméricos, são necessárias análises qualitativas e quantitativas, obtendo assim informações sobre os constituintes majoritários, bem como em nível de traço. Vários métodos analíticos têm sido aplicados para sua caracterização, como a cromatografia gasosa (*Gas Chromatography* - GC), cromatografia líquida de alta resolução (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC), espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* - MS), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), pirólise-GC/MS (Py-GC/MS) e análise térmica (*Thermal Analysis* - TA) (SHIONO *et al.*, 2015).

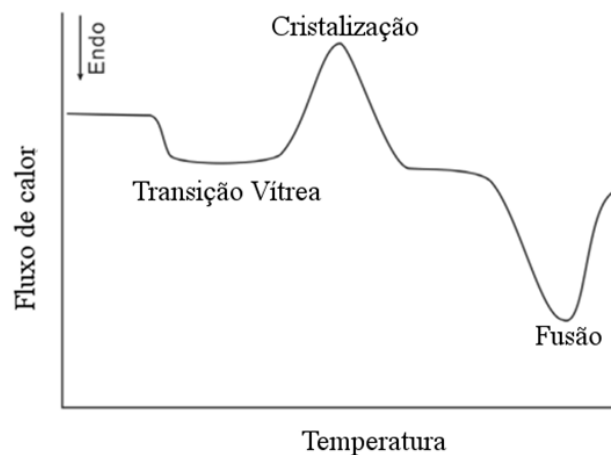
Na pirólise, moléculas grandes e complexas são fragmentadas pela aplicação de calor. A energia térmica aplicada na molécula, superior à energia das ligações específicas desta, dissocia tais ligações de modo previsível e reprodutível. As moléculas geradas nesse processo de cisão podem ser identificadas por ferramentas analíticas como a cromatografia gasosa e a espectrometria de massas. Uma vez identificadas, é possível compreender a estrutura da macromolécula original (CROMPTON, 2006).

2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica em que a diferença na quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma amostra em relação a uma referência é medida em função da temperatura. Dependendo se mais ou menos energia for fornecida à amostra, comparada à referência, são decorridos eventos endotérmicos ou exotérmicos. Da diferença no fluxo de calor, o equipamento mede a quantidade de calor absorvido ou liberado durante uma transformação física, como a mudança de fase (temperatura de fusão, transição vítrea). Por meio da calorimetria exploratória diferencial é possível observar transições térmicas de polímeros em uma faixa de -180 °C a 600 °C. Impurezas nos polímeros podem ser determinadas pela presença de picos anômalos e plastificantes são detectados pelo ponto de ebulição característico (KO e WAN, 2014; OSSWALD e MENGES, 2012).

Na Figura 9 é apresentado um exemplo de resposta gerada a partir da análise por DSC de uma amostra genérica de polímero. O gráfico de fluxo de calor *versus* temperatura sugere que o polímero passa por três eventos térmicos. O primeiro evento, à mais baixa temperatura, é endotérmico e caracterizado pela mudança da linha de base do sinal, indicando uma faixa de temperatura de transição vítrea. Com a elevação da temperatura, a amostra passa por um evento exotérmico, indicando a sua cristalização. Por fim, aumentando ainda mais a temperatura, o polímero sofre fusão, observado pela presença de um pico endotérmico característico.

Figura 9 – Esquema de curva DSC



Fonte: adaptado de (KO e WAN, 2014, p. 133).

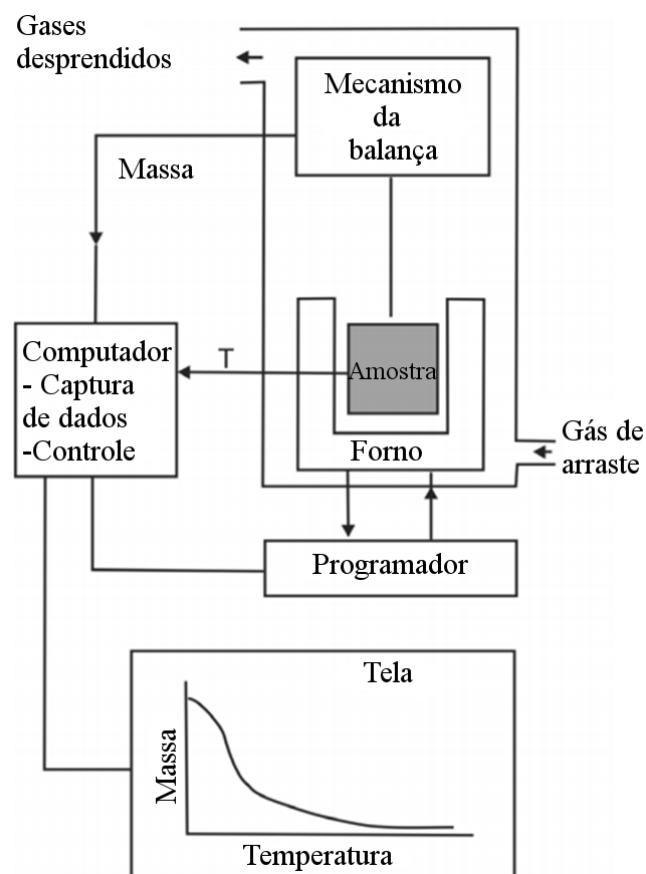
2.5.2 Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis, TGA*)

Através da Análise Termogravimétrica (TGA) podem ser medidas variações na massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo. O equipamento é constituído por uma microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um computador para controle. Esta configuração permite simultaneamente a pesagem e o aquecimento da amostra de forma controlada, e o registro dos dados de massa, tempo e temperatura. O sistema deve ser adequadamente selado, de modo que a temperatura, a natureza e a pressão da atmosfera que circunda a amostra possam ser controladas (KO e WAN, 2014).

A amostra pode ser submetida a temperaturas superiores a 1000 °C e ter gases (inertes ou reativos) inseridos no sistema. As medidas são realizadas em rampas de aquecimento e/ou em temperaturas fixas. A termogravimetria é geralmente usada para identificar componentes em uma mistura ou um composto baseado na estabilidade térmica de cada componente (OSSWALD e MENGES, 2012).

A Figura 10 mostra um esquema do analisador termogravimétrico. A massa, ou o percentual mássico, é geralmente plotado como eixo da ordenada (eixo y) e a temperatura ou o tempo como abscissa (eixo x). O percentual mássico apresenta a vantagem de que resultados de diferentes experimentos podem ser comparados em conjuntos normalizados (KO e WAN, 2014).

Figura 10 - Esquema de uma balança térmica para análise termogravimétrica



2.5.3 Pirólise analítica

Para Uden (1993), a pirólise analítica é a caracterização, em atmosfera inerte, de um material ou um processo químico por reações de degradação químicas induzidas por energia térmica. A pirólise analítica requer o aquecimento da amostra a temperaturas muito superiores à ambiente, comumente na faixa entre 500 °C e 800 °C, mas podendo ser maior ou menor. O processo pirolítico ocorre em uma unidade de pirólise (pirolisador), o qual possui a fonte de aquecimento. O pirolisador é conectado a um instrumento analítico, usado para mensurar os produtos gerados no processo. A pirólise seguida por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Py-GC/MS) é provavelmente a técnica mais comum em pirólise analítica, sendo normalmente realizada como pirólise instantânea. Nela ocorre uma rápida taxa de aquecimento, na ordem de $10.000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, pirolisando completamente a amostra em condições isotérmicas. Além da pirólise instantânea, existem outras variações de pirólise analítica. A amostra pode passar, por exemplo, por um aumento gradual de temperatura e os produtos são analisados ao passo em que são gerados.

A cromatografia gasosa é uma técnica importante para a separação dos componentes pirolisados, pois o processo de pirólise gera tipicamente uma mistura bastante complexa de moléculas. Quando associada à espectrometria de massas, a sensibilidade e a capacidade de identificação são ampliadas, tornando o conjunto Py-GC/MS a mais importante técnica de pirólise analítica. O resultado gerado possibilita a determinação da estrutura molecular do polímero ou até mesmo de misturas complexas de substâncias macromoleculares naturais e sintéticas. A pirólise analítica apresenta a vantagem de requerer pequenas quantias de amostra e pouco ou nenhum preparo de amostra (GONZÁLEZ-PÉREZ *et al.*, 2015)

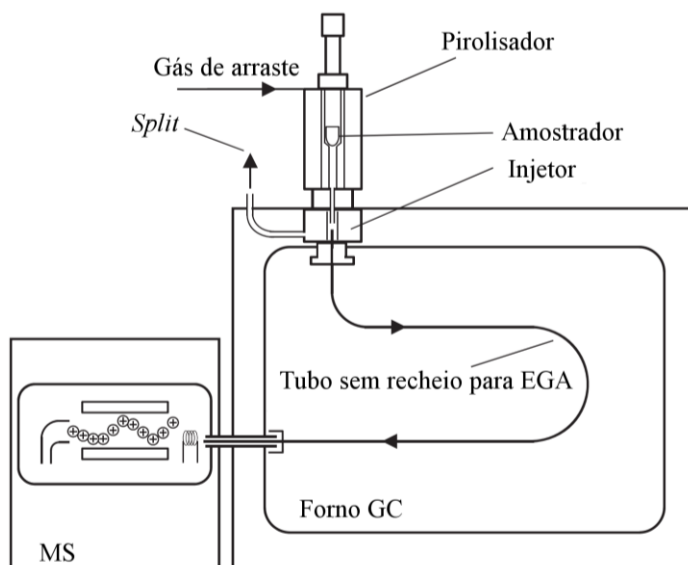
2.5.3.1 Pirólise acoplada à Análise de Gases Desprendidos e à Espectrometria de Massas (Pyrolysis - Evolved Gas Analysis Mass Spectrometry, Py-EGA/MS)

A Análise de Gases Desprendidos (*Evolved Gas Analysis* - EGA) é uma técnica para determinar tipos e/ou quantidades de componentes voláteis desprendidos de um material em função da temperatura ao variá-la de acordo com uma programação controlada. Como resultado, é gerado um gráfico de sinal de resposta *versus* temperatura da amostra, referido como termograma (FRONTIER, 2009).

Os gases desprendidos de uma amostra durante a pirólise atravessam um tubo não recheado e são introduzidos por um gás de arraste em um detector de espectrometria de

massas operado sob condições de alto vácuo (Figura 11). Diferente do que ocorre em uma coluna de separação cromatográfica, os produtos não sofrem fracionamento, saindo agrupados como materiais mais voláteis ou menos voláteis.

Figura 11 – Esquema do sistema Py-EGA/MS



Fonte: adaptado de (SHIONO *et al.*, 2015, p. 55).

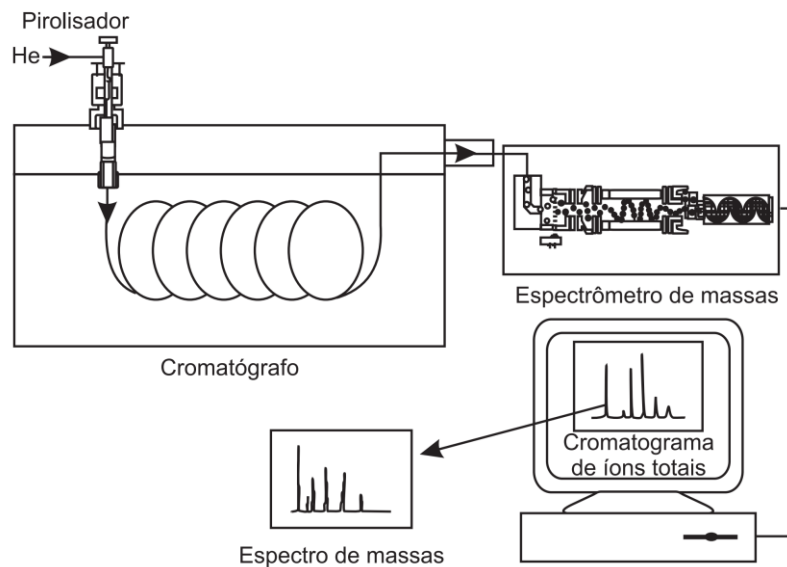
De certo modo, a EGA é uma técnica inversa à TGA. Se apenas um componente é despreendido durante a pirólise, então as técnicas devem fornecer informações semelhantes. Porém, durante o aquecimento de uma amostra é despreendido um número de componentes e a informação resultante é pouco refletida em uma curva de TGA (CROMPTON, 2006).

Quinze amostras de polímeros sintéticos foram pirolisadas por Shiono *et al.* (2015). Os autores realizaram a análise dos gases desprendidos durante o processo, sendo estes direcionados a um espectrômetro de massas. Os termogramas obtidos foram comparados aos resultados de análise termogravimétrica derivada. A boa linearidade dos resultados indicou a possibilidade de se aplicar a análise dos gases desprendidos na obtenção de dados confiáveis sobre as propriedades térmicas dos polímeros. A elevada sensibilidade e a utilização de pequena quantidade de amostra são fatores que tornam esta técnica uma alternativa viável à termogravimetria.

2.5.3.2 Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry, Py-GC/MS)

Nesta técnica, a amostra sofre pirólise instantânea, sendo degradada rapidamente a uma temperatura constante, geralmente entre 400 e 800 °C na presença de um gás de arraste inerte. O pirolisador é diretamente conectado à porta de injeção de um cromatógrafo gasoso, e os produtos são separados em uma coluna de separação cromatográfica e direcionados ao espectrômetro de massas (Figura 12). Como resultado, obtém-se um gráfico do sinal de resposta *versus* o tempo de eluição, denominado de pirograma (FRONTIER, 2009). Os fragmentos de massa gerados na pirólise contêm informações suficientes para identificar a química do polímero de origem. No entanto, informações do peso molecular médio são perdidas. A Py-GC/MS é um método relativamente simples para compreender a estrutura química de um material polimérico desconhecido, bem como investigar os caminhos de degradação térmica (HANTON, 2001).

Figura 12 - Esquema do sistema Py-GC/MS

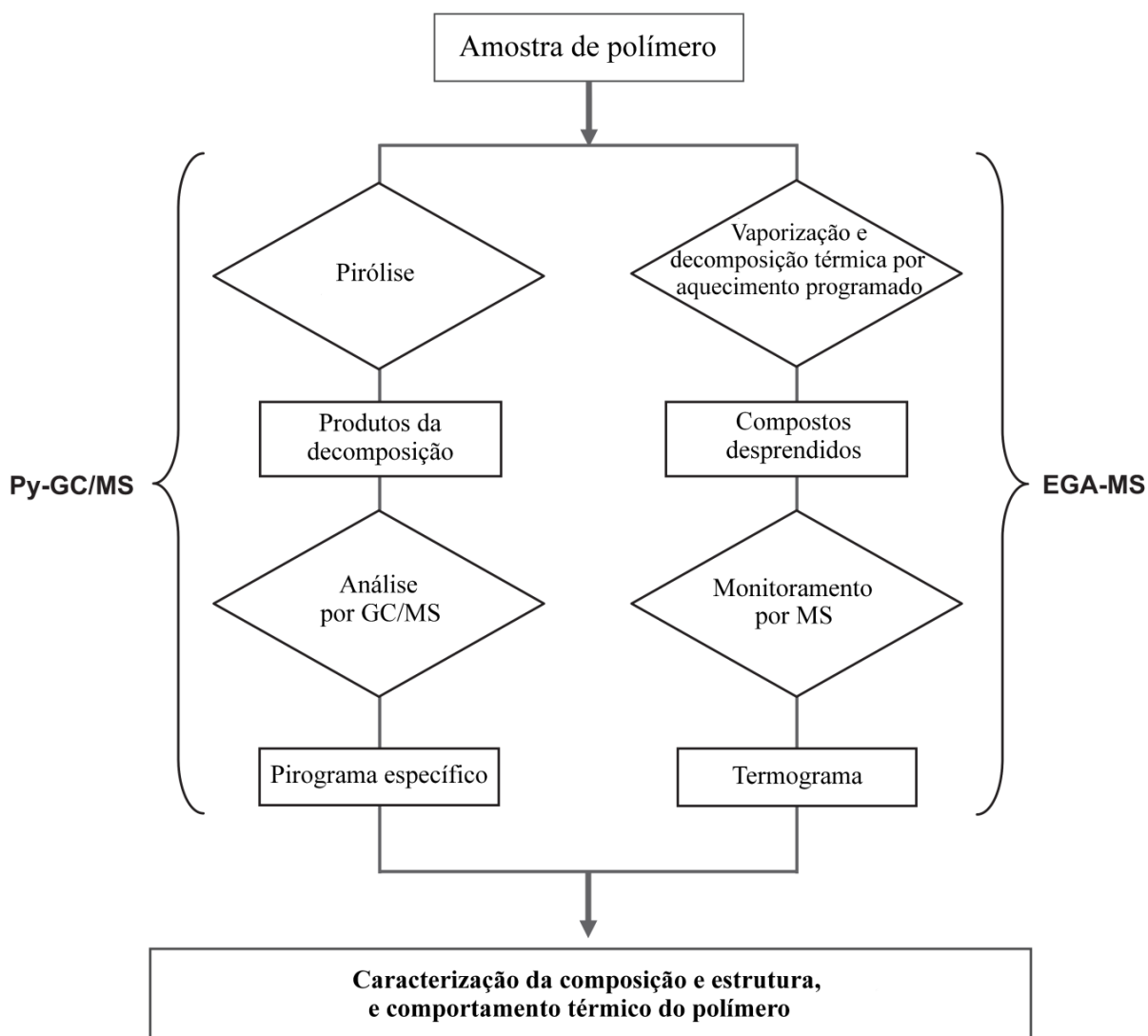


Fonte: adaptado de (TSUGE e OHTANI, 1997, p. 111).

2.5.3.3 Diferença nos resultados obtidos entre Py-EGA/MS e Py-GC/MS

A Figura 13 ilustra o diagrama de fluxo na Py-GC/MS e na Py-EGA/MS para a caracterização de polímeros. Nos ensaios de Py-GC/MS, uma dada amostra é instantaneamente pirolisada na presença ou ausência de catalisador e/ou reagentes sob um fluxo de nitrogênio ou hélio como gás de arraste. Os produtos da decomposição são transferidos para a coluna cromatográfica e então separados para formar o pirograma.

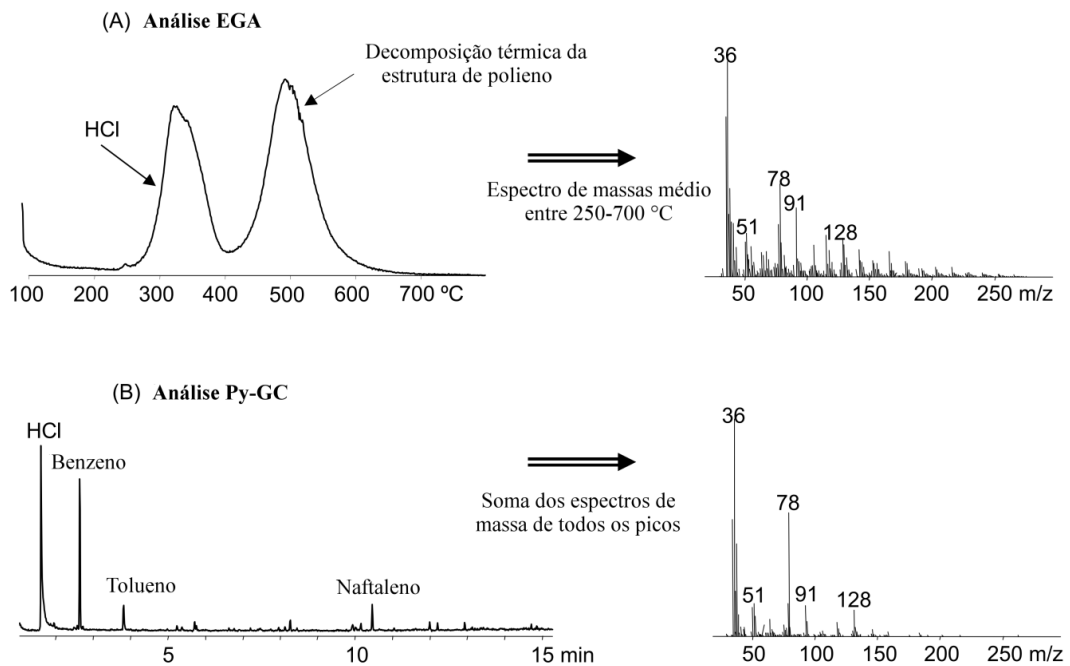
Figura 13 - Diagrama de fluxo para caracterização de polímeros por Py-GC/MS e EGA/MS



Cada componente detectado no pirograma é identificado através de seu espectro de massas característico. Na Py-EGA/MS, a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento e os gases desprendidos durante a pirólise são diretamente transferidos ao espectrômetro de massas para realizar o monitoramento dos componentes. A coluna de separação é substituída por uma linha de transferência aberta e desativada conectando diretamente o pirolisador com a fonte de íons do espectrômetro. Do ensaio resulta um termograma o qual reflete o perfil do gás desprendido da amostra como uma função da temperatura (TSUGE *et al.*, 2011).

A Figura 14 compara os resultados obtidos na pirólise de uma amostra de policloreto de vinila (PVC) através de EGA/MS e de GC/MS. Na Figura 14(a), o termograma contém dois picos correspondentes à eliminação do ácido clorídrico, à baixa temperatura, e a decomposição térmica da cadeia principal polimérica, em alta temperatura. Por outro lado, o pirograma mostrado na Figura 14(b) fornece informação sobre a estrutura do polímero. Os conjuntos dos dados são complementares. Combinados, eles facilitam a análise qualitativa da amostra (FRONTIER, 2009).

Figura 14 – Resultados de uma análise de PVC por (a) EGA e (b) Py-GC



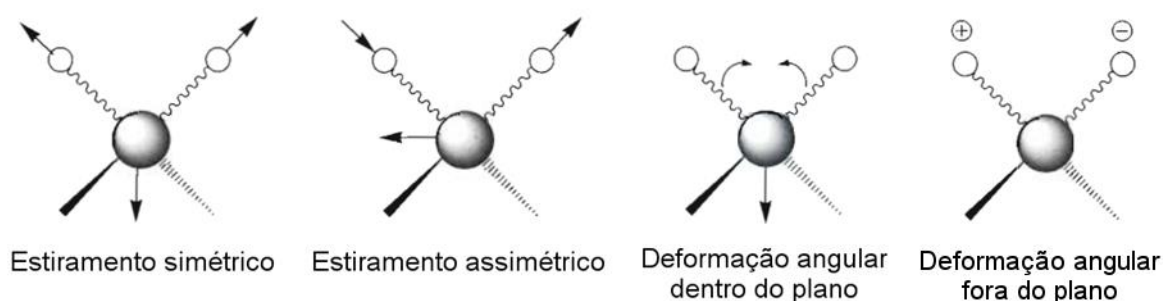
Fonte: adaptado de (FRONTIER, 2009, p. 19).

2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR*)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização essencial na identificação dos produtos da pirólise de polímeros. Os espectros de absorção atuam como impressões digitais da amostra, nas quais a composição química e a disposição de ligação dos componentes podem ser obtidas (BHARGAVA *et al.*, 2003). A absorção de um feixe de radiação infravermelha promove a transição das moléculas de um estado quântico vibracional para outro. Cada grupamento químico apresenta vários e diferentes padrões de vibração, como estiramento, flexão e balanço. Para polímeros, os espectros podem revelar características da composição, como as interações entre as moléculas em misturas poliméricas (BARRIOS *et al.*, 2012; MOLDOVEANU, 2005).

Existem dois tipos de vibrações moleculares. São elas a deformação axial (ou estiramento) e a deformação angular. As deformações axiais são oscilações ao longo do eixo da ligação que aumentam ou reduzem a distância entre os átomos, podendo ser simétricas ou assimétricas. A deformação angular envolve a mudança no ângulo entre as ligações ou o movimento de um grupo de átomos na molécula. Neste tipo de deformação podem ocorrer deformações simétricas ou assimétricas, bem como deformações dentro ou fora de um plano de referência (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). A Figura 15 ilustra alguns exemplos de vibrações moleculares para um grupamento CH_2 .

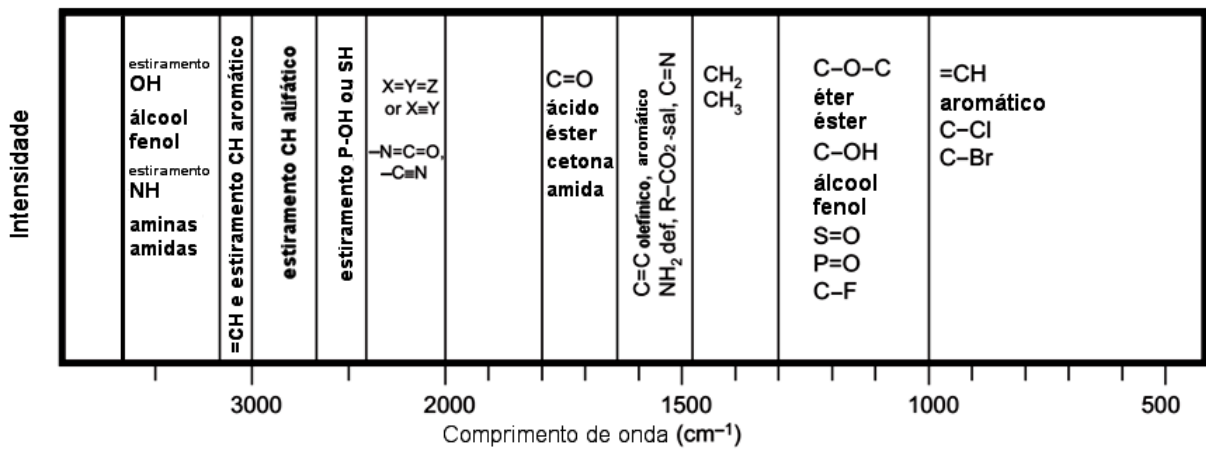
Figura 15 – Exemplos de deformações axiais e angulares para o grupo CH_2



⊕ ⊖ Indicam movimentos perpendiculares ao plano da folha

Certos grupos funcionais apresentam vibrações características e mecanicamente independentes do resto da molécula (SILVERSTERIN *et al.*, 2005). Essas vibrações possuem uma frequência específica, usada para identificar a presença e ausência de grupos funcionais em uma molécula, contribuindo assim para determinar sua estrutura. O espectro de vibração pode ser dividido em regiões típicas, como mostrado na Figura 16 (LARKIN, 2011).

Figura 16 – Regiões do espectro vibracional fundamental e frequências características

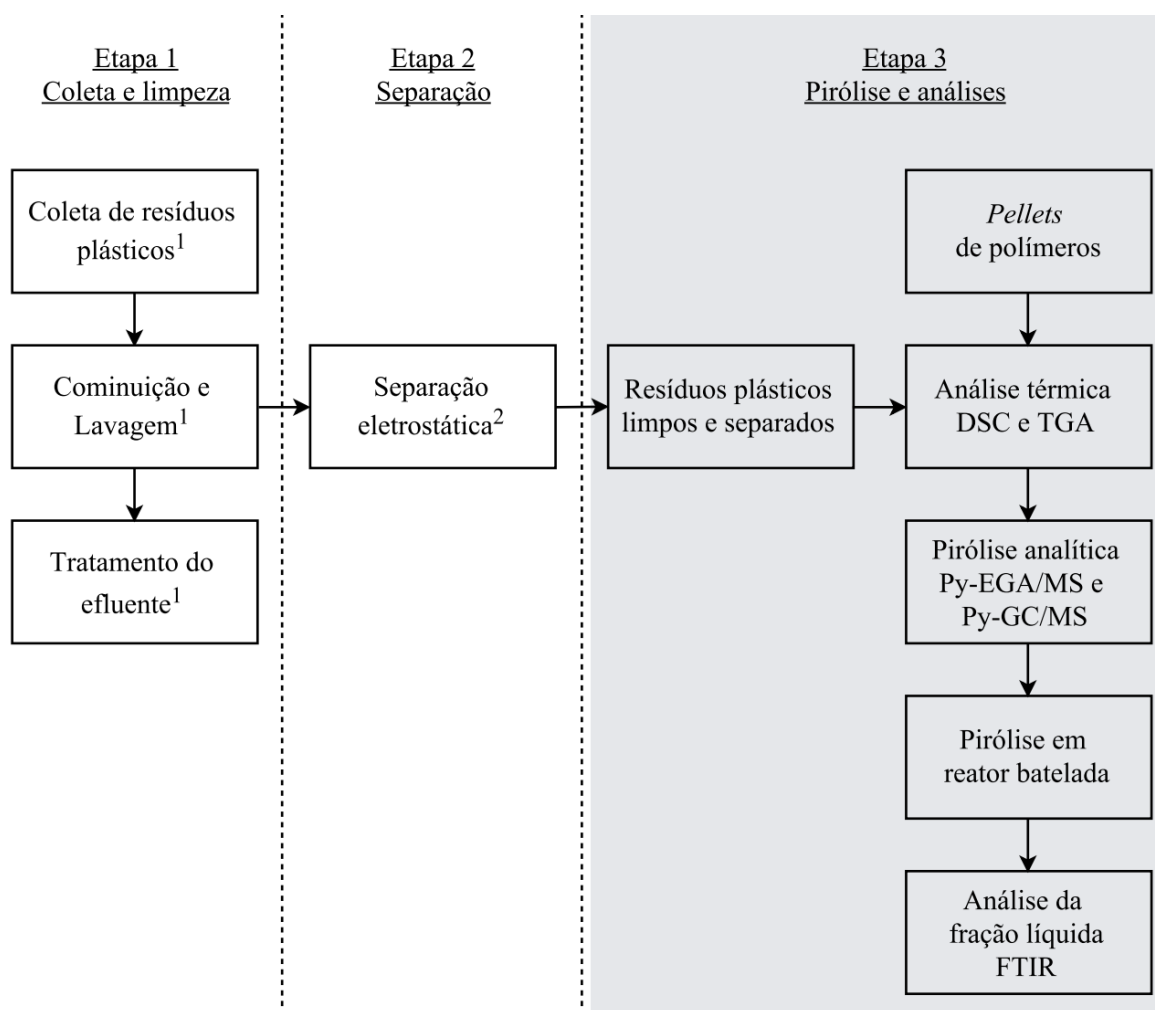


Fonte: adaptado de (LARKIN, 2011, p. 3).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho está contido em um projeto de maior amplitude, o qual visa estudar toda a cadeia de reciclagem de polímeros presentes no resíduo sólido urbano. Além da etapa de pirólise e análise da matéria-prima e dos produtos, o fluxograma da Figura 17 apresenta as etapas precedentes a tais ensaios. As Etapas 1 e 2, discutidas nos trabalhos de Streit (2016) e Silveira (2016), foram fundamentais para a obtenção de uma matéria-prima limpa e livre de contaminantes. A metodologia empregada para os itens apresentados na Etapa 3 são percorridas neste capítulo.

Figura 17 – Fluxograma do processo



¹ (STREIT, 2016)

² (SILVEIRA, 2016)

Fonte: autor.

De modo a possibilitar a execução das atividades, fez-se necessário o planejamento e a montagem do laboratório de análises térmicas e cromatográficas. Este laboratório é parte integrante do Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) e está situado no departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). O planejamento compreendeu a elaboração de projetos de rede elétrica e rede de gases, bem como a coleta de orçamentos para posteriores processos de licitação de equipamentos, *nobreaks*, dos componentes da rede elétrica e da rede de gases. Na Figura 18(a) observa-se o laboratório antes de todas as instalações serem efetuadas.

A montagem do laboratório foi composta pela instalação da rede elétrica e dos *nobreaks* para assegurar a demanda de energia requerida pelos equipamentos; pela instalação da rede de gases necessária para suprir os equipamentos com os gases utilizados nas análises; e pela instalação dos equipamentos e treinamento dos operadores. A Figura 18(b) mostra o laboratório após todos os componentes serem devidamente instalados.

Figura 18 – Laboratório (a) antes e (b) após as instalações dos equipamentos



3.1 AMOSTRAS DE POLÍMEROS

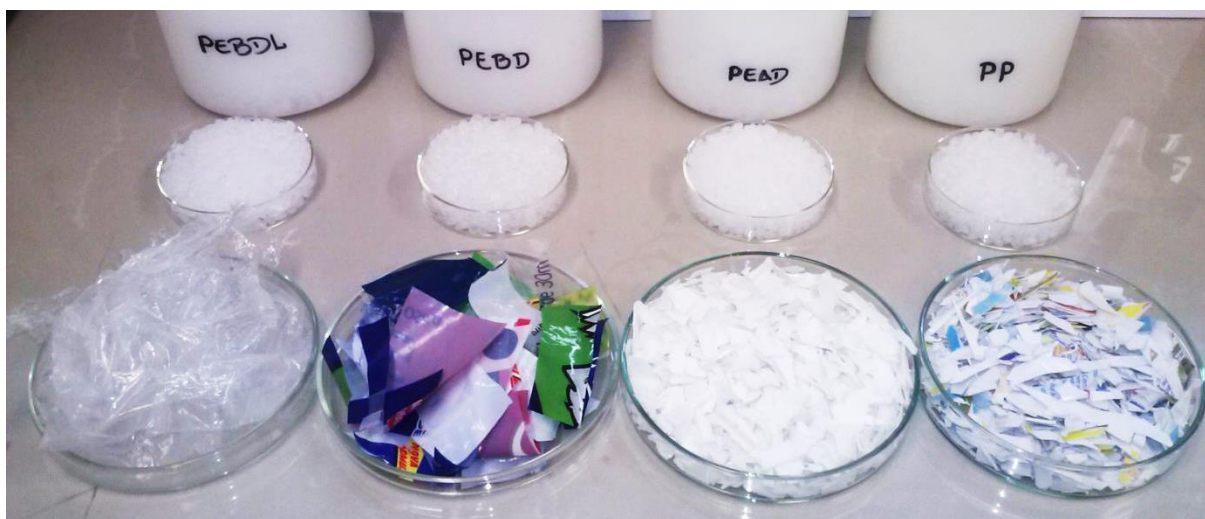
Os polímeros selecionados correspondem àqueles de maior representatividade no resíduo sólido urbano. Deste, fazem parte o PEAD, PEBD, PEBDL e PP.

Pellets de PEAD, PEBDL e PP produzidos pela Braskem foram utilizados a fim de comparação com os resíduos poliméricos.

Embalagens plásticas descartadas representaram os polímeros do resíduo sólido urbano, e foram fornecidos pela ASMAR (Associação dos Seleccionadores de Materiais Recicláveis de Santa Maria). Amostras de PEAD eram compostas por garrafas de iogurte; amostras de PEBD, por embalagens de alimentos e produtos de limpeza; amostras de PEBDL, por filmes comumente utilizados na paletização de cargas (também conhecidos por *stretch*); e amostras de PP, por potes de margarina.

Os resíduos utilizados encontravam-se cominuídos e devidamente livres de impurezas e contaminantes, conforme estudos de Streit (2016), e separados por tipo de resina, de acordo com os trabalhos de separação eletrostática de Silveira (2016). A Figura 19 apresenta amostras de *pellets* e de resíduos limpos e separados utilizados nos ensaios de análise térmica e pirólise.

Figura 19 – Amostras de polímeros utilizados nos experimentos



Fonte: autor.

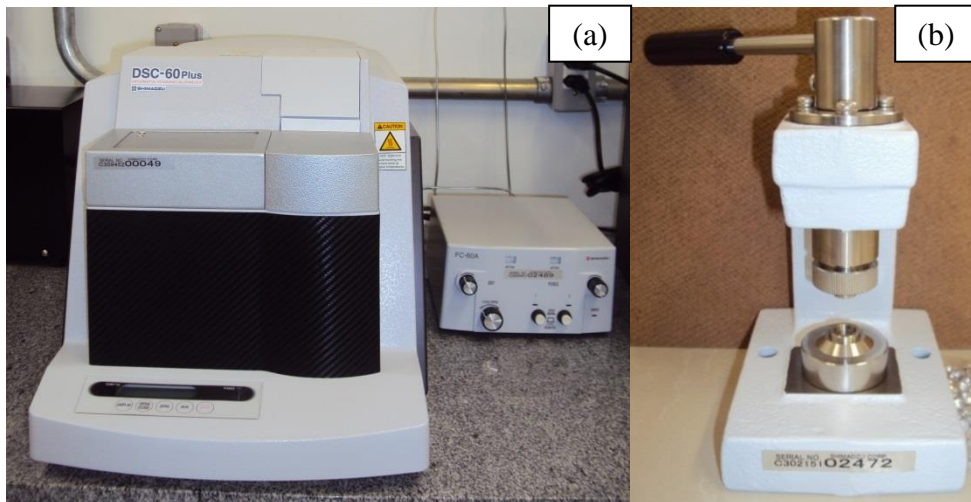
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR ANÁLISE TÉRMICA

3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios de caracterização dos polímeros pela temperatura de fusão foram realizados através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial, utilizando o equipamento DSC-60 Plus, Shimadzu, mostrado na Figura 20(a).

Cadinhos selados de alumínio foram utilizados para armazenar tanto a referência quanto a amostra. O cadinho de referência foi mantido vazio, enquanto que no de amostra foram inseridos de 5 a 10 mg do polímero a ser analisado. A Figura 20(b) ilustra o dispositivo utilizado para selar os cadinhos.

Figura 20 – (a) Equipamento para DSC e (b) dispositivo selador de amostras



Fonte: autor.

A metodologia seguida consistiu de três etapas. Na primeira etapa a amostra foi submetida a aquecimento, a fim de remover a história térmica do polímero (disposição morfológica das cadeias como consequência de algum tratamento prévio e/ou condições de armazenamento, como umidade e temperatura). Na segunda etapa, o polímero sofreu resfriamento gradual, permitindo assim uma reordenação mais natural de suas cadeias. Por

fim, na terceira etapa, a amostra foi novamente submetida a aquecimento. Os dados coletados nesta etapa foram tomados como resultados finais da análise por DSC.

Para o primeiro e segundo aquecimentos, as amostras inicialmente a temperatura ambiente tiveram a temperatura elevada até 150 °C (para PEAD, PEBD e PEBDL) e 180 °C (para PP), a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Desse modo, pôde-se determinar a temperatura de fusão dos polímeros analisados, a qual é inferior à temperatura máxima atingida no experimento. Na etapa de resfriamento as amostras tiveram sua temperatura reduzida a uma taxa de 20 °C/min até 30 °C. Gás nitrogênio foi utilizado para manter a atmosfera inerte, a uma vazão de 50 mL/min. A metodologia empregada foi adaptada dos trabalhos de Achilias *et al.* (2008) e Tsukame *et al.* (1997). Os resultados foram registrados no *software* TA-60WS *Collection Monitor* (Shimadzu) e analisados no *software* TA60 (Shimadzu).

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de perda de massa em função da degradação térmica dos polímeros foram realizados através de Análise Termogravimétrica, utilizando o equipamento TGA-50, Shimadzu (Figura 21). Amostras de polímeros de 10-15 mg foram inseridas em um cadinho de platina e degradadas em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma vazão de 100 mL/min. O aquecimento se deu a partir da temperatura ambiente até ser atingida a temperatura de 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Para avaliação do efeito causado pela taxa de aquecimento, *pellets* de PEAD foram submetidos à TGA com taxas de 5, 10 e 20 °C/min. A metodologia empregada tomou como base para sua formulação as metodologias propostas por Aboulkas *et al.* (2010), Aguado *et al.* (2007), Khaghanikavkani e Farid (2011) e Kumar e Singh (2013). A perda de massa percentual foi plotada em função da temperatura. Os resultados foram registrados no *software* TA-60WS *Collection Monitor* (Shimadzu) e analisados no *software* TA60 (Shimadzu).

Os dados coletados serviram para estudar o comportamento da degradação dos polímeros em função da temperatura, bem como da taxa de aquecimento. Da faixa de temperatura compreendida entre o início e o término da degradação, selecionaram-se temperaturas específicas para os ensaios de pirólise analítica, Py-GC/MS, e de pirólise em reator batelada.

Figura 21 – Equipamento para análise termogravimétrica



Fonte: autor.

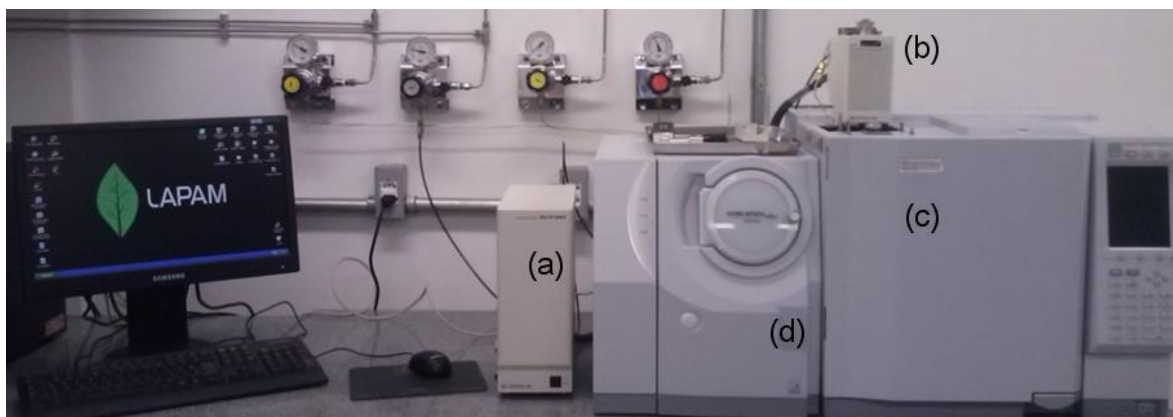
3.3 PIRÓLISE ANALÍTICA

Os ensaios de pirólise analítica com polímeros pós-uso foram divididos em dois tipos. O primeiro tipo corresponde à Pirólise acoplada à Análise dos Gases Desprendidos e à Espectrometria de Massas (Py-EGA/MS). O segundo, à Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Py-GC/MS). Para ambos, fez-se uso de um micropirolisador EGA/PY-3030D, marca Frontier Lab., conectado a um sistema de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas GCMS-QP2010 Ultra, marca Shimadzu.

Um adaptador *Vent-free* para GC/MS situado no interior do forno do GC possibilitou a substituição entre coluna de separação e tubo para EGA ao passo em que mantinha o vácuo do MS. Dessa forma, reduziu-se o tempo requerido para alterar o método empregado. Os resultados foram analisados nos *softwares F-Search* (Frontier Lab.) e *GCMS Postrun Analysis* (Shimadzu). Para os ensaios de Py-EGA/MS, os resultados foram comparados para com a biblioteca EGA-MS14B (Frontier Lab.). Para resultados de Py-GC/MS, utilizou-se as bibliotecas PyGC-MS14B, ADD-MS13B, Pyrolyzate-MS13B (Frontier Lab.) e NIST14. O sistema completo para realização dos experimentos de pirólise analítica está disposto na

Figura 22 e consta de (a) uma interface de controle de temperatura; (b) um forno de pirólise; (c) um sistema de cromatografia gasosa e (d) um sistema de espectrometria de massas.

Figura 22 - Sistema para pirólise analítica



Fonte: autor.

Com auxílio de um estilete, lâminas com massa entre 0,1 e 0,3 mg foram obtidas para cada amostra de polímero analisada. A massa das lâminas foi aferida por meio de uma balança analítica Marte AY220. Um cadinho de aço inoxidável com superfície desativada (de modo a torná-lo inerte) foi fixado a uma haste de mesma composição. Inserida a amostra no interior do cadinho, a haste teve sua extremidade superior conectada ao amostrador. Este conjunto é visualizado na Figura 23.

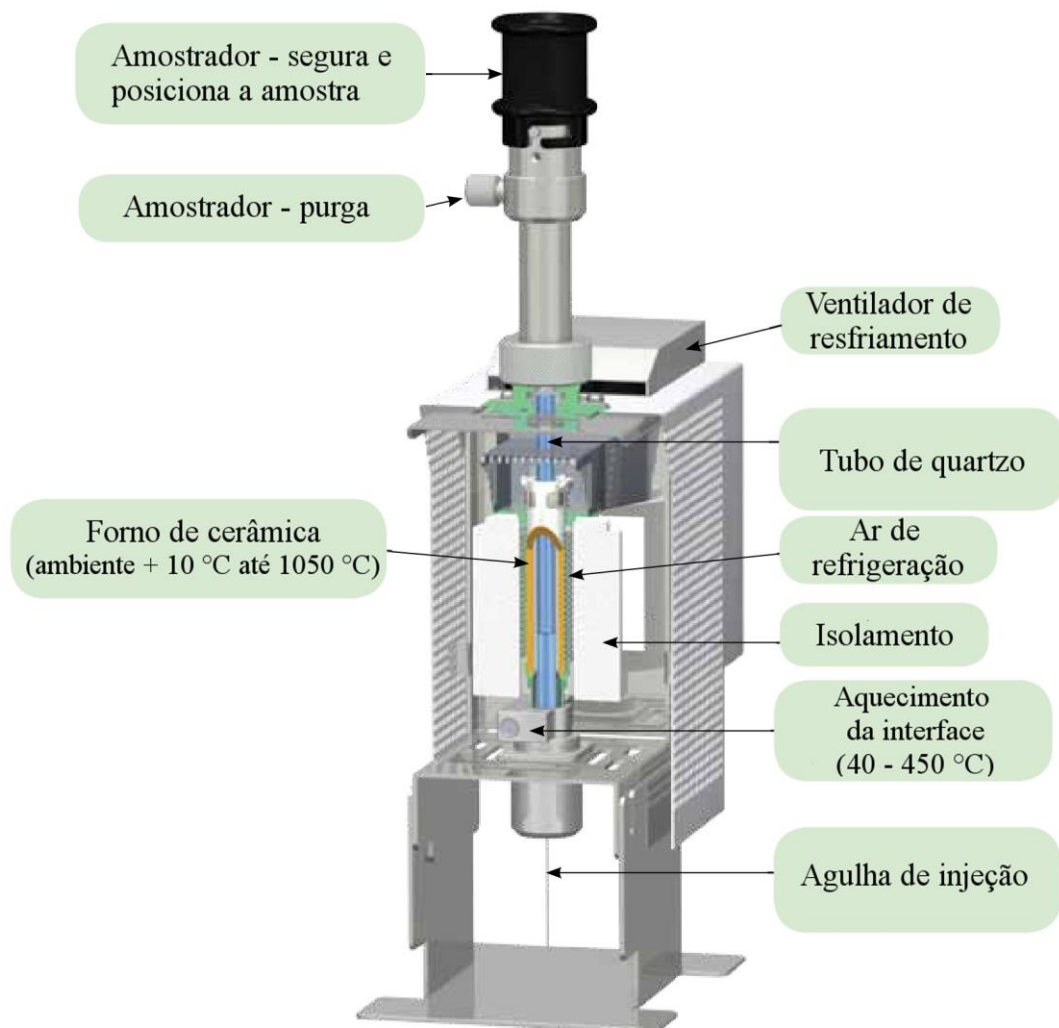
Figura 23 – Sistema de amostragem para pirólise analítica



Fonte: autor.

Estando o equipamento devidamente configurado para a pirólise, o amostrador foi conectado ao pirolisador e a amostra liberada em seu interior. A Figura 24 ilustra a visão interna do micropirolisador utilizado. Nele, um forno de cerâmica aqueceu a amostra contida no cadinho às condições de pirólise definidas. Os produtos gerados volatilizam e, com o auxílio de um gás de arraste inerte, são direcionados ao sistema de injeção, por sua vez conectado ao cromatógrafo gasoso. Ao término de cada ensaio, a haste e o cadinho foram recuperados e limpos com o solvente diclorometano e em contato com uma chama de butano a fim de serem reutilizados em novos experimentos.

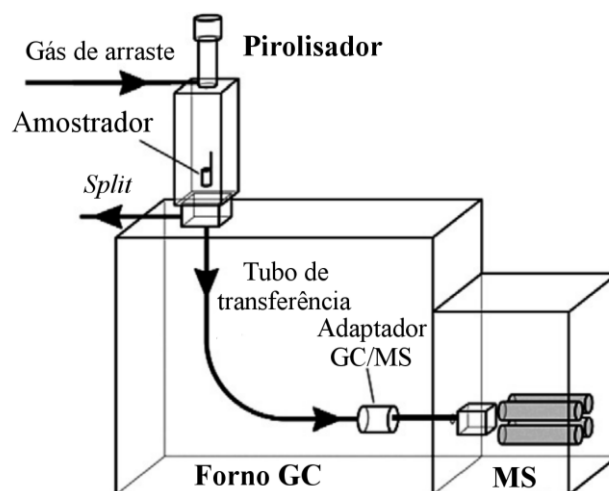
Figura 24 - Vista interna do pirolisador EGA/PY-3030D



3.3.1 Pirólise acoplada à Análise de Gases Desprendidos e à Espectrometria de Massas (Py-EGA/MS)

Os experimentos de pirólise analítica envolvendo a técnica de EGA foram conduzidos utilizando um tubo capilar inerte no lugar da coluna de separação cromatográfica (Figura 25). Quando uma amostra de polímero é aquecida, os componentes voláteis nela presentes são liberados e, posteriormente, o polímero é degradado. Como resultado, obtém-se um gráfico da resposta do detector em função da temperatura (termograma). O termograma provê uma indicação da complexidade da amostra. Usando uma combinação de cromatogramas de íons extraídos e do espectro de massas médio, pode-se determinar a região térmica contendo os compostos de interesse (FRONTIER LABORATORIES Ltd, 201-).

Figura 25 – Esquema do sistema Py-EGA/MS



Fonte: Adaptado de (TSUGE *et al.*, 2011, p. 9).

Gás nitrogênio 5.0 (pureza 99,999 %) foi utilizado para manutenção de atmosfera inerte e gás hélio 5.0 (pureza 99,999 %) atuou como agente carreador dos produtos da pirólise. Informações detalhadas a respeito da metodologia empregada para os ensaios de Py-EGA/MS estão dispostos na Tabela 5 e foram baseadas na metodologia proposta por Tsuge *et al.* (2011).

Tabela 5 – Condições utilizadas na Py-EGA/MS

Pirólise	Py-EGA/MS
Massa de amostra	0,1 – 0,3 mg
Temperatura de pirólise	100 °C – 700 °C
Taxa de aquecimento	20 °C/min
Temperatura da interface	300 °C
Cromatógrafo gasoso	
Temperatura do forno	300 °C
Modo de injeção	<i>Split</i>
Temperatura de injeção	320 °C
<i>Split ratio</i>	1/50
Vazão na coluna	1 mL/min
Gás de arraste	Hélio (5.0)
Coluna	Tubo desativado e sem revestimento
Comprimento	3 m
Diâmetro	0,15 mm
Espectrômetro de massas	
Temperatura da fonte de íons	230 °C
Temperatura da interface	300 °C
m/z	29 - 600 u.m.a.

Fonte: autor.

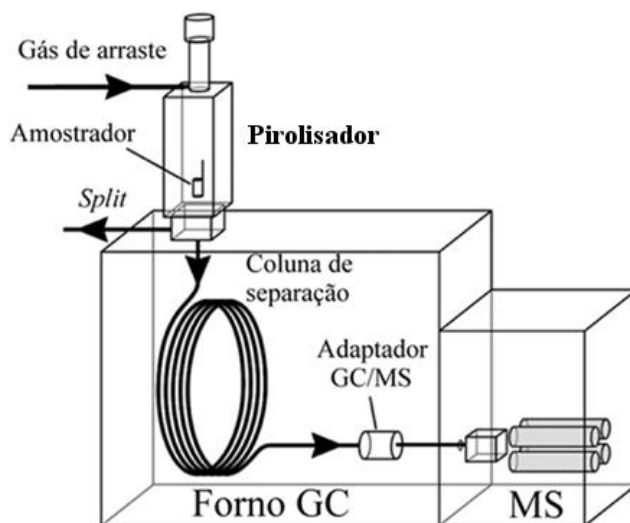
3.3.2 Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Py-GC/MS)

A pirólise analítica seguida de cromatografia gasosa foi conduzida utilizando uma coluna capilar de separação cromatográfica Frontier Lab. Ultra ALLOY-5 com fase 5 % difenil – 95 % dimetilpolisiloxano. O esquema de montagem do sistema está disposto na Figura 26. Neste método, a amostra de polímero foi submetida a uma pirólise instantânea à temperatura pré-selecionada. Os gases gerados no forno foram carregados pelo gás de arraste e divididos. Uma porção seguiu à coluna de separação para análise enquanto que a porção restante eliminou-se pela abertura de purga.

Assim como na Py-EGA/MS, utilizou-se gás nitrogênio 5.0 e gás hélio 5.0 para manter a atmosfera do forno inerte e para transportar os produtos da pirólise na coluna de separação, respectivamente. A metodologia empregada nos ensaios de Py-GC/MS encontra-se detalhada na Tabela 6 e baseou-se na metodologia proposta por Tsuge *et al.* (2011). As temperaturas de pirólise (450 °C, 475 °C e 500 °C) estão compreendidas dentro da faixa de degradação dos

polímeros, obtida por meio das análises de TGA e de Py-EGA/MS. Os dados resultantes deram origem a cromatogramas de íons totais (*Total Ion Chromatogram - TIC*), contendo informações a respeito da composição química dos produtos formados durante a pirólise.

Figura 26 - Esquema do sistema Py-GC/MS



Fonte: Adaptado de (TSUGE *et al.*, 2011, p. 8).

3.4 PIRÓLISE DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS EM REATOR BATELADA

Ensaio de pirólise em reator batelada foram realizados usando amostras individuais de PEAD, PEBD, PEBDL e PP de embalagens pós-uso de alimentos e materiais de higiene e limpeza. Realizaram-se também experimentos contendo uma mistura destes polímeros, de forma a simular a proporção encontrada no resíduo sólido urbano.

Os experimentos mantiveram fixados o tempo de reação (60 minutos), a taxa de aquecimento (20 °C/min) e a vazão de nitrogênio (100 mL/min). Como forma de avaliar a influência da temperatura no rendimento de produtos sólidos, líquidos e gasosos, a temperatura foi ajustada para ensaios de 450 °C, 475 °C e 500 °C. Em cada teste adicionou-se ao reator de vidro 20 g de amostra previamente triturada em moinho de facas Rone N150. Os polímeros foram submetidos à separação granulométrica para obtenção de partículas de tamanho médio de 8 mm. Para a escolha dos parâmetros experimentais, foram levadas em

consideração as metodologias propostas nos trabalhos de Adrados *et al.* (2012), Kumar e Singh (2013) e Williams e Slaney (2007).

Tabela 6 – Condições utilizadas na Py-GC/MS

Pirólise	Py-GC/MS
Massa da amostra	0,1 – 0,3 mg
Temperatura da pirólise	450, 475 e 500 °C
Temperatura da interface	320 °C
Cromatógrafo gasoso	
Temperatura do forno	40 °C
Modo de injeção	<i>Split</i>
Temperatura de injeção	320 °C
<i>Split ratio</i>	1/100
Vazão na coluna	1 mL/min
Gás de arraste	Hélio (5.0)
Programação do forno	
Temperatura inicial	40 °C (2 min)
Temperatura final	320 °C (13 min)
Taxa de aquecimento	20 °C/min
Tempo total de análise	29 min
Coluna	Ultra ALLOY-5
Comprimento	30 m
Diâmetro	0.25 mm
Espessura do filme	0.25 µm
Espectrômetro de massas	
Temperatura da fonte de íons	230 °C
Temperatura da interface	320 °C
m/z	29 - 600 u.m.a.

Fonte: autor.

Para os ensaios envolvendo mistura de polímeros, a proporção PEAD:PEBD:PEBDL:PP foi de 0,350:0,275:0,275:0,100, tendo como referência o fornecimento de resíduos plásticos da ASMAR. Utilizou-se nitrogênio gasoso a uma vazão de 100 mL/min para manter a atmosfera inerte durante a reação, bem como promover o transporte dos produtos ao condensador. Neste, conectou-se o banho termostático com temperatura ajustada para 20 °C. O reator foi inserido em um forno SANCHIS – ESP a temperatura e tempo programados. No interior do forno, foi colocado um termopar tipo K

para medida da temperatura. Fez-se uso de um controlador Novus N1200 para programação e controle das condições experimentais.

Ao término do ensaio, esperou-se a redução da temperatura para desligamento dos equipamentos e remoção do reator do interior do forno. As massas de sólido e de líquido foram então aferidas. Obteve-se a fração de gás mediante balanço de massa. O produto sólido foi acondicionado em um coletor universal estéril e o líquido em um tubo de ensaio com tampa rosqueada. As Figuras 27 e 28 apresentam o esquema de montagem do experimento de pirólise.

Figura 27 - Experimento de pirólise em batelada

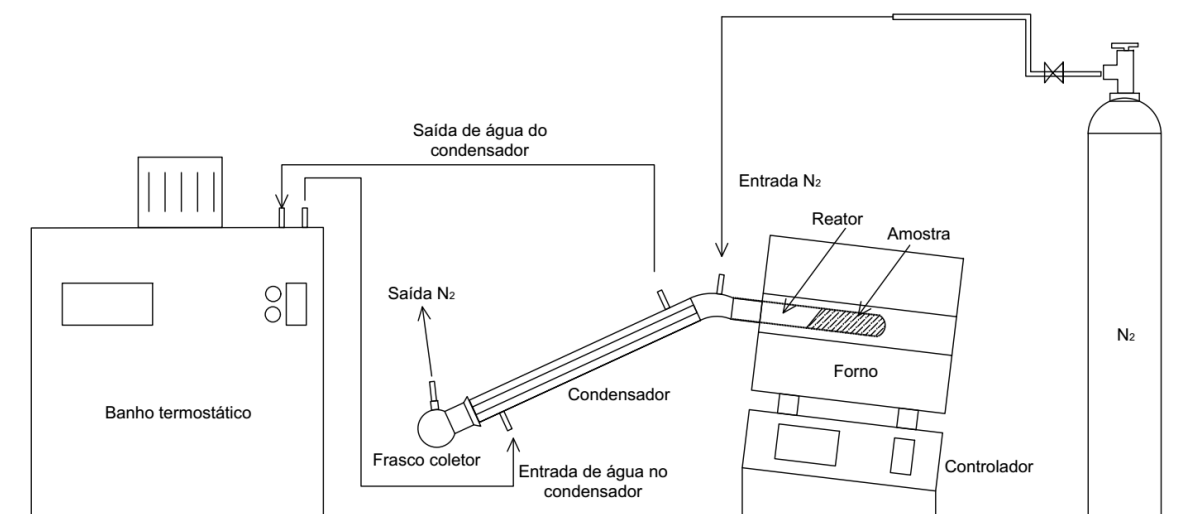


Fonte: autor.

3.4.1 Análise da fração líquida por FTIR

A estrutura química dos produtos líquidos obtidos na pirólise em batelada foi confirmada por espectros no infravermelho. Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na região entre 650 e 4000 cm^{-1} em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimadzu (IRPrestige-21), acoplado ao acessório HATR (Refletância Total Atenuada Horizontal) da marca Pike Technologies, adequado para análise de líquidos e óleos. A Figura 29 ilustra o equipamento utilizado.

Figura 28 - Esquema de experimento de pirólise em batelada



Fonte: autor.

Figura 29 – Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier



Fonte: autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TÉRMICA

Métodos de análise térmica são definidos, de uma forma geral, como técnicas analíticas que estudam o comportamento de materiais em função da temperatura. Podem ser destrutivos ou não destrutivos, oferecendo vantagens no que diz respeito: à forma de aplicação da energia térmica (gradual, em ciclos ou contínua); ao pequeno tamanho de amostra requerido, ao seu estado (sólido, líquido, gel, vítreo) e fácil preparo; à variação da atmosfera; e ao relativamente curto tempo de ensaio (CROMPTON, 2006). Neste item, serão discutidos os resultados envolvendo calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica.

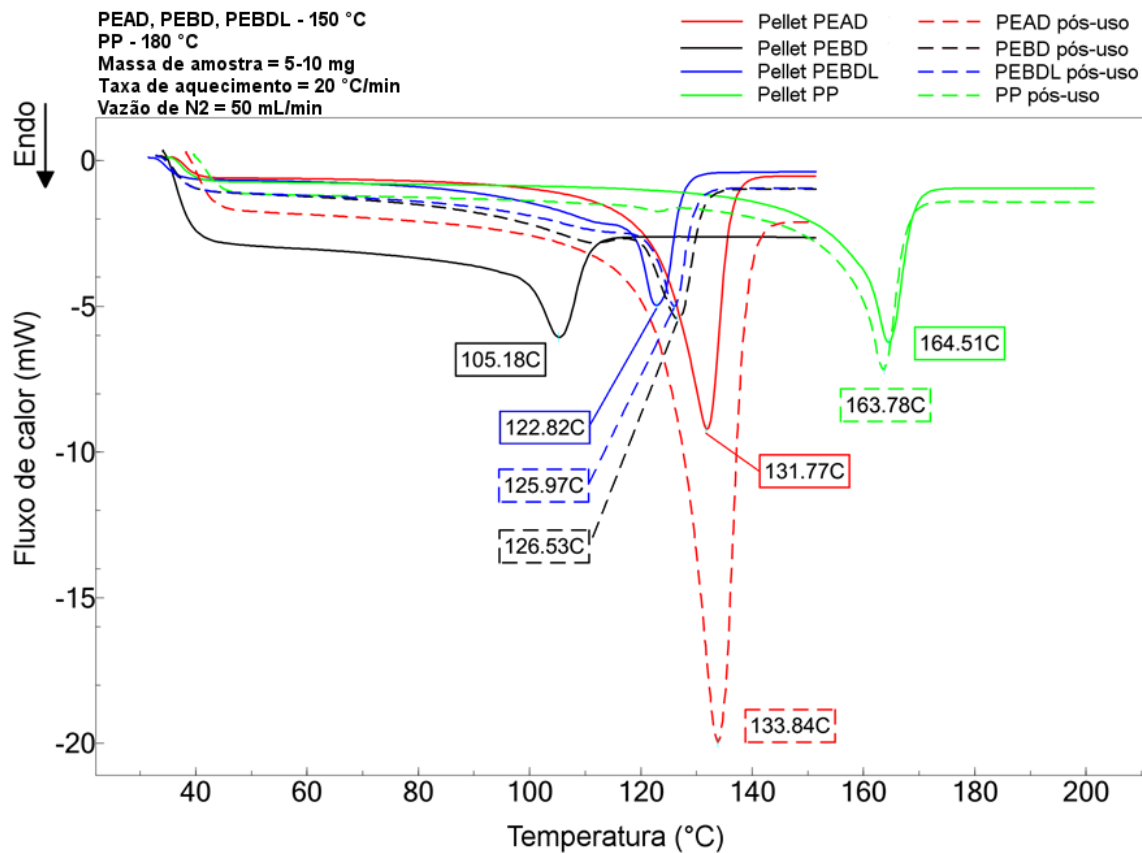
4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios de análise térmica a partir da técnica de DSC foram realizados com o propósito de caracterizar as amostras de polímeros a partir de sua temperatura de fusão (T_m). A temperatura de fusão é a maior temperatura em que estruturas cristalinas podem existir. Acima dela, o polímero pode ser considerado um líquido viscoso ou viscoelástico (OSSWALD e MENGES, 2012). A T_m é uma propriedade característica de um material, e é usada para controle de qualidade e identificação de polímeros semicristalinos (CROMPTON, 2006).

Os experimentos foram primeiramente realizados com *pellets* dos polímeros, de forma a se ter uma noção do comportamento esperado com os polímeros do pós-uso e, assim, poder compará-los. As curvas apresentadas na Figura 30 correspondem ao segundo aquecimento de cada amostra. As curvas do primeiro aquecimento e do resfriamento não foram consideradas, visto que estas têm o propósito apenas de remover a história térmica do polímero.

No início da leitura, há um curto período de instabilidade para a energia ser transmitida à amostra e à referência. Este comportamento geralmente é endotérmico e denominado como fase transiente. A fusão cristalina é uma das mais comuns medidas de transição, e aparece na forma de um pico na linha de fluxo de calor. A fusão é um processo endotérmico, uma vez que a amostra absorve energia a fim de fundir (GABBOTT, 2008).

Figura 30 - Temperaturas de fusão de *pellets* e polímeros pós-uso através de análise DSC



Fonte: autor.

O valor da T_m depende da estrutura molecular do polímero. Temperaturas de fusão mais baixas (entre 105,18 °C e 126,53 °C) são características de PEBD e PEBDL. Os valores de 131,77 °C e 133,84 °C são típicos de PEAD. O PP, por sua vez, é um polímero linear contendo pouca ou nenhuma insaturação. A presença de um grupamento metil anexado a átomos de carbono da cadeia principal altera as propriedades do polímero, elevando a temperatura de fusão quando comparado ao polietileno (BRYDSON, 1995). Os valores de T_m encontrados para as amostras de *pellet* e resíduo pós-uso foram de 164,51 °C e 163,78 °C, e estão compreendidos na faixa correspondente ao PP. Os resultados são condizentes com os valores propostos por Lechner (2005) e Manivannan e Seehra (1997).

De todas as amostras analisadas na Figura 30, o PEBD foi o único polímero cuja curva de DSC (linha preta tracejada) apresentou comportamento destoante da curva de seu respectivo *pellet* (linha preta contínua). A T_m obtida para o PEBD pós uso foi de 126,53 °C, enquanto que a T_m para o *pellet* de PEBD correspondeu à temperatura de 105,18 °C. Este

valor se aproxima daqueles comumente encontrados para amostras de PEBDL (126 °C) e PEAD (polietileno de média densidade) (120-125 °C) (Lechner, 2005). Além disso, na região próxima a 115 °C foi observado o leve surgimento de um segundo pico, o que pode induzir à heterogeneidade da amostra. O pico de menor intensidade possivelmente está associado ao PEBD, enquanto que o pico de maior intensidade faz referência ao PEBDL. O comportamento observado é referente a uma blenda polimérica, e está de acordo com o proposto por Tsukame *et al.* (1997).

Durante o processo de separação dos resíduos plásticos por associações de selecionadores de material reciclável, não ocorre distinção entre PEBD e PEBDL, uma vez que a NBR 13.230 classifica ambos os polímeros através da mesma simbologia. Assim, na amostra tomada como PEBD existe a possibilidade de que PEBDL também esteja presente.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

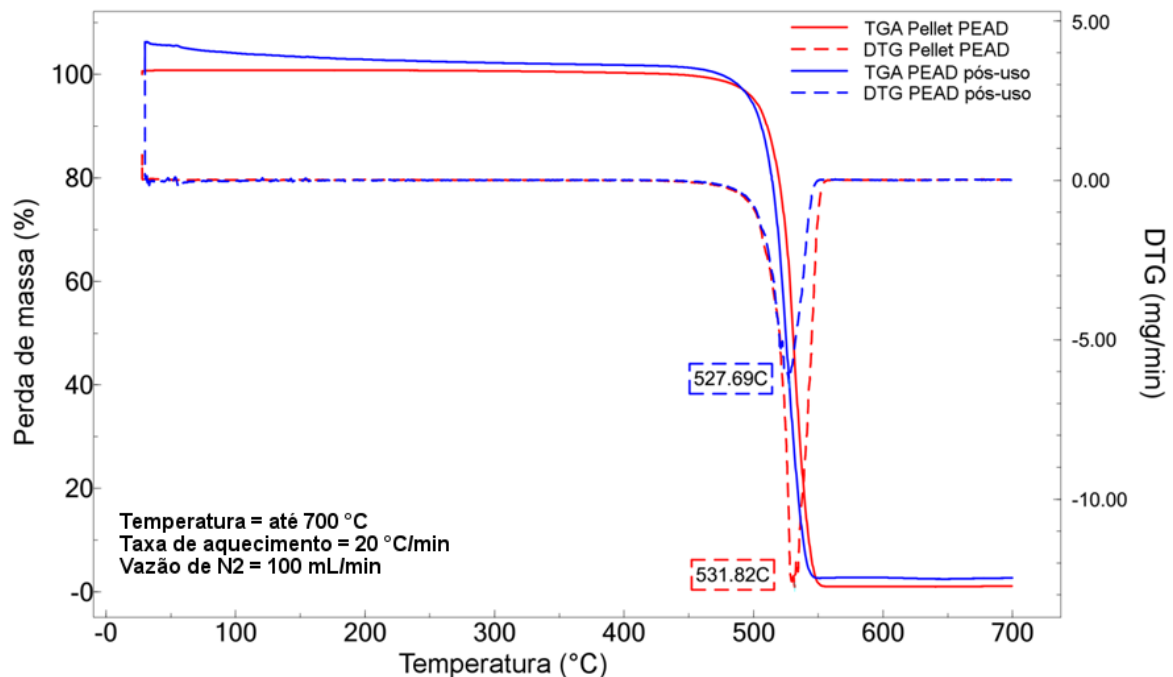
A partir da análise termogravimétrica (TGA), é possível medir a mudança de massa de um material em função da temperatura e do tempo em um ambiente controlado. Isto se torna útil na investigação da estabilidade térmica do dado material, seja em uma atmosfera inerte ou reativa (KUMAR e SINGH, 2013).

A amostra é tipicamente aquecida a uma taxa constante ou mantida a uma temperatura constante. O resultado de uma medição TGA é geralmente apresentado como uma curva em que a massa ou o percentual de massa é relacionado com a temperatura ou com o tempo. Uma apresentação alternativa e que auxilia na interpretação dos resultados é a primeira derivada da curva de TGA, a curva de termogravimetria derivada (DTG - *Derivative Thermogravimetry*). A variação de massa produz degraus na curva de TGA, enquanto que na curva de DTG estes degraus se apresentam na forma de picos (BOTTOM, 2008; GABBOTT, 2008).

Na Figura 31 são mostradas as curvas de TGA e DTG para o *pellet* e o resíduo pós-uso de PEAD. A degradação teve início próximo a 450 °C, sendo concluída em torno de 550 °C. Os resultados estão de acordo com os encontrados por Khaghanikavkani e Farid (2011). As análises diferenciais termogravimétricas contêm apenas um pico, indicando apenas uma etapa de degradação (KUMAR e SINGH, 2013). Através das curvas de DTG, foi possível visualizar que a degradação máxima ocorreu a uma temperatura de 531,82 °C para o *pellet* de PEAD e 527,69 °C para o PEAD pós-uso. Acima destas temperaturas, a porcentagem mássica das amostras reduziu consideravelmente, levando ao aumento da fração de compostos voláteis, o que não era desejado. Portanto, de forma a elevar as frações de líquido e sólido coletadas

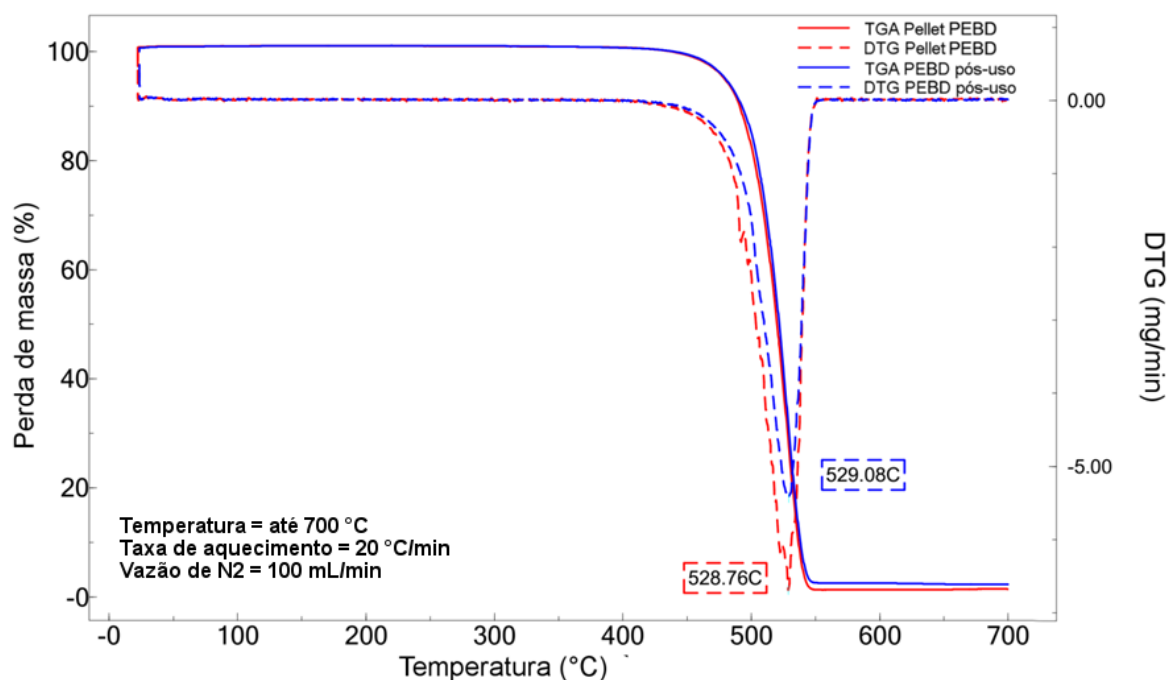
durante a pirólise, os ensaios em batelada foram realizados dentro da faixa de temperatura que compreende o início da degradação até o seu ponto de máximo. Ao término da análise termogravimétrica, restaram 1,04 % e 2,60 % de massa das amostras de *pellet* e polímero pós-uso, respectivamente, o que sugere a presença de impurezas no material descartado.

Figura 31 – Curvas de TGA e DTG de *pellet* e resíduo pós-uso de PEAD



Fonte: autor.

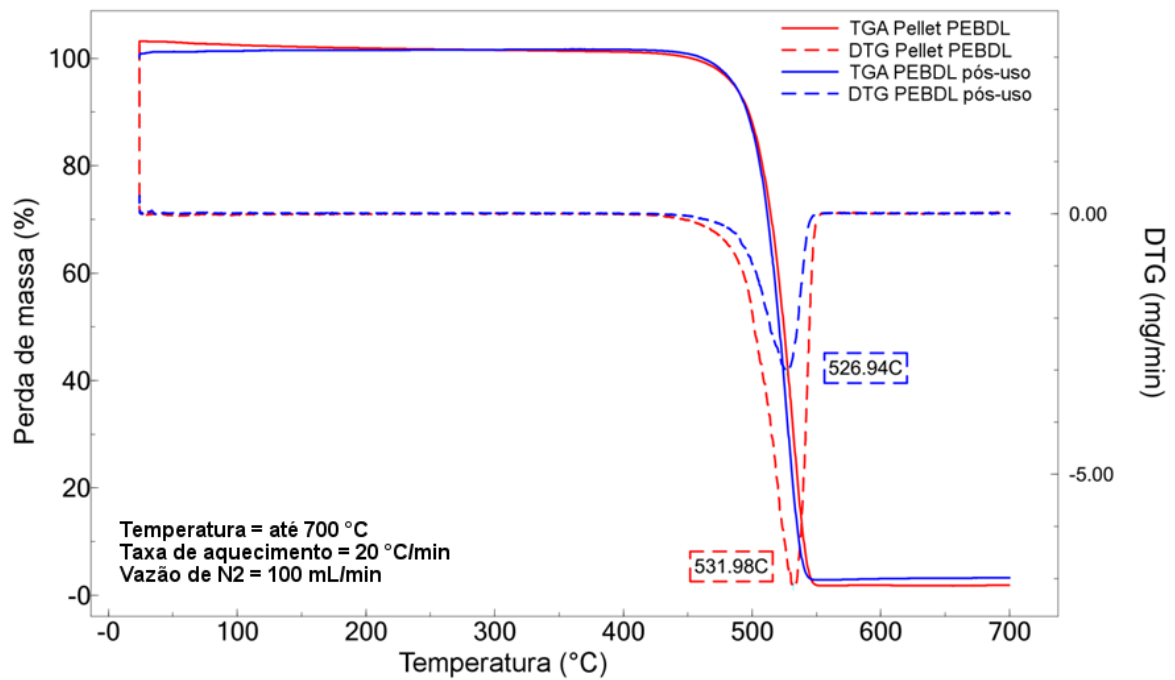
A Figura 32 apresenta as curvas de TGA e DTG para o *pellet* e para o resíduo pós-uso de PEBD. A faixa de degradação das amostras está compreendida entre 425 °C e 550 °C. Assim como nas análises envolvendo o PEAD, as curvas de DTG contêm apenas uma etapa de degradação (KUMAR e SINGH, 2013). A degradação máxima ocorreu em 528,76 °C para o *pellet* de PEBD e 529,08 °C para o PEBD pós-uso. Acima destas temperaturas a porcentagem mássica continuou a reduzir, aumentando a fração de compostos voláteis. Uma vez que os ensaios de pirólise em batelada visam à obtenção de líquido e sólido, foram avaliados os rendimentos obtidos com temperaturas dentro da faixa entre o início da degradação e o ponto de máximo. Ao fim da TGA, restaram 1,35 % e 2,21 % de massa das amostras de *pellet* e polímero pós-uso, respectivamente.

Figura 32 – Curvas de TGA e DTG de *pellet* e resíduo pós-uso de PEBD

Fonte: autor.

As curvas de TGA e DTG para o *pellet* e o resíduo pós-uso de PEBDL estão dispostas na Figura 33. A degradação iniciou em torno de 450 °C, terminando por volta de 550 °C. Novamente, as curvas de DTG contêm apenas um pico, indicando uma etapa de degradação (KUMAR e SINGH, 2013). Destas curvas, observou-se a degradação máxima em 531,98 °C para o *pellet* de PEBDL e 526,94 °C para o PEBDL pós-uso. Com o aumento da temperatura, a amostra seguiu tendo sua massa reduzida, porém em uma menor taxa. Mesmo assim, a fração de gases gerados aumentou. Para elevar as frações de líquido e sólido na pirólise em batelada, trabalhou-se com temperaturas dentro da faixa do início da degradação até o seu ponto de máximo. Após a análise termogravimétrica, as porcentagens mássicas restantes de *pellet* e polímero pós-uso foram de 1,81 % e 3,16 %, respectivamente. Isto indicou a presença de impurezas no polímero pós-uso.

Figura 33 – Curvas de TGA e DTG de *pellet* e resíduo pós-uso de PEBDL



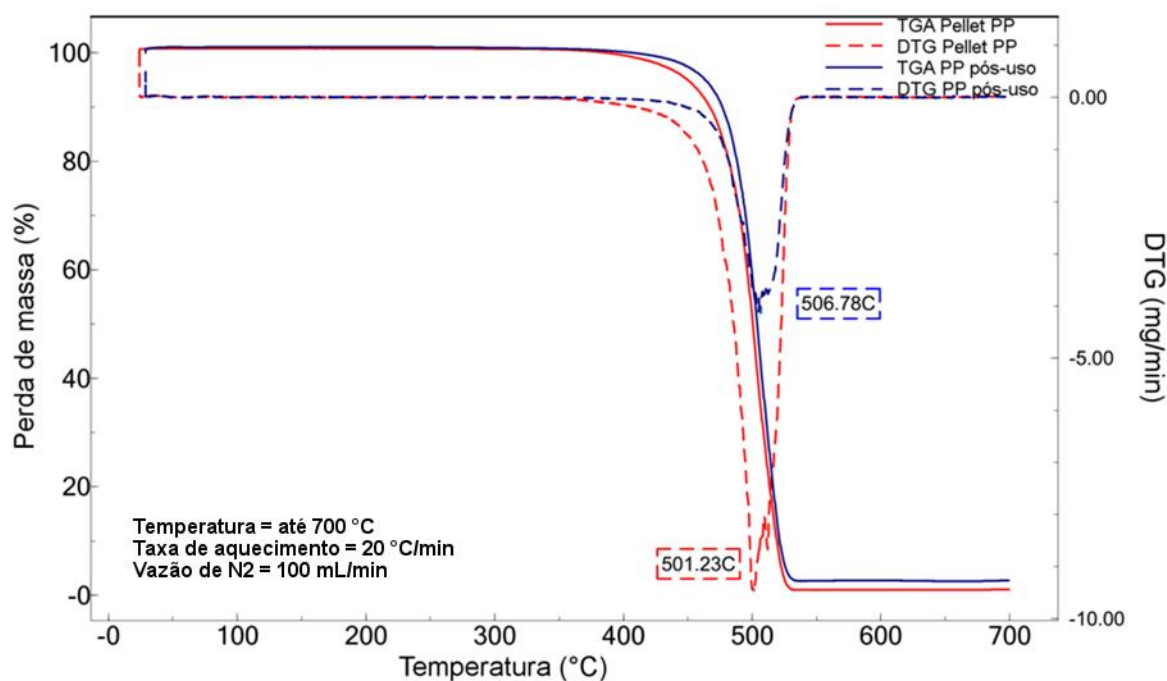
Fonte: autor.

A Figura 34 ilustra a análise termogravimétrica e diferencial para o *pellet* e o resíduo pós-uso de PP. Observou-se próximo a 400 °C o início da degradação do polímero e, próximo a 530 °C, o fim da degradação. Da mesma maneira que nas análises anteriores, as curvas de análise diferencial apresentam apenas um pico, sugerindo assim uma etapa de degradação (KUMAR e SINGH, 2013). A degradação máxima ocorreu em 501,23 °C para o *pellet* de PP e 506,78 °C para o PP pós-uso. De forma a reduzir a geração de compostos voláteis e elevar as frações de líquido e sólido durante a pirólise, os ensaios em batelada foram executados na faixa de temperatura entre o início da degradação e o seu ponto de máximo. Atingidos os 700 °C, restaram no cadinho 0,99 % e 2,64 % de massa das amostras de *pellet* e polímero pós-uso.

Aguado *et al.* (2007) realizaram testes de análise termogravimétrica com resíduos poliméricos. Em seus resultados, foi observada uma perda de massa antes do início da degradação do resíduo de polímero, o que poderia estar associado à eliminação de contaminantes voláteis e aditivos. Para as amostras de polímeros pós-uso analisadas no presente trabalho, este comportamento não foi evidenciado. Entretanto, é possível notar que todas as curvas de degradação do material pós-uso apresentaram uma porcentagem maior de resíduo ao fim do ensaio. Isto pode ser indicativo da presença de contaminantes

possivelmente inorgânicos, aditivos ou cargas que não foram eliminados junto aos componentes voláteis, permanecendo no cadinho.

Figura 34 – Curvas de TGA e DTG de *pellet* e resíduo pós-uso de PP

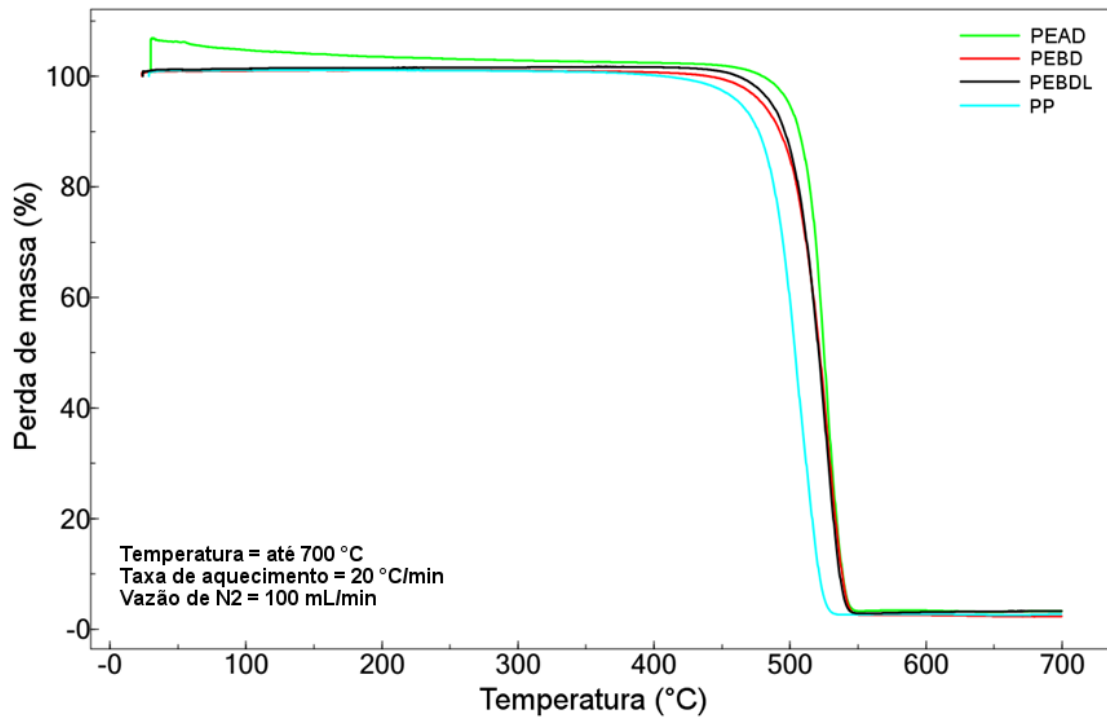


Fonte: autor.

Na Figura 35 estão dispostas as curvas de TGA para todas as amostras de resíduo polimérico. Assim como observado nos resultados de Lee e Shin (2007), as curvas de TGA das amostras de polietileno acabaram se sobrepondo. No caso da curva do PP, apesar do comportamento similar, o decaimento ocorre em uma faixa de temperatura menor, o que é confirmado pelos trabalhos de Abouklas *et al.* (2010) e Ranzi *et al.* (1997). Este comportamento se deve à elevada presença de carbonos terciários, ocasionando uma menor energia de ativação necessária para a cisão do polipropileno (RANZI *et al.*; 1997).

As curvas de perda de massa da Figura 35 possuem a mesma tendência, indicando mesmo comportamento de pirólise devido a ligações químicas semelhantes em suas estruturas moleculares. A degradação do plástico ocorre em uma única etapa, evidenciada pela presença de apenas um decaimento das curvas (ABOUKLAS *et al.*, 2010).

Figura 35 – Curvas de TGA para polímeros de resíduo pós-uso



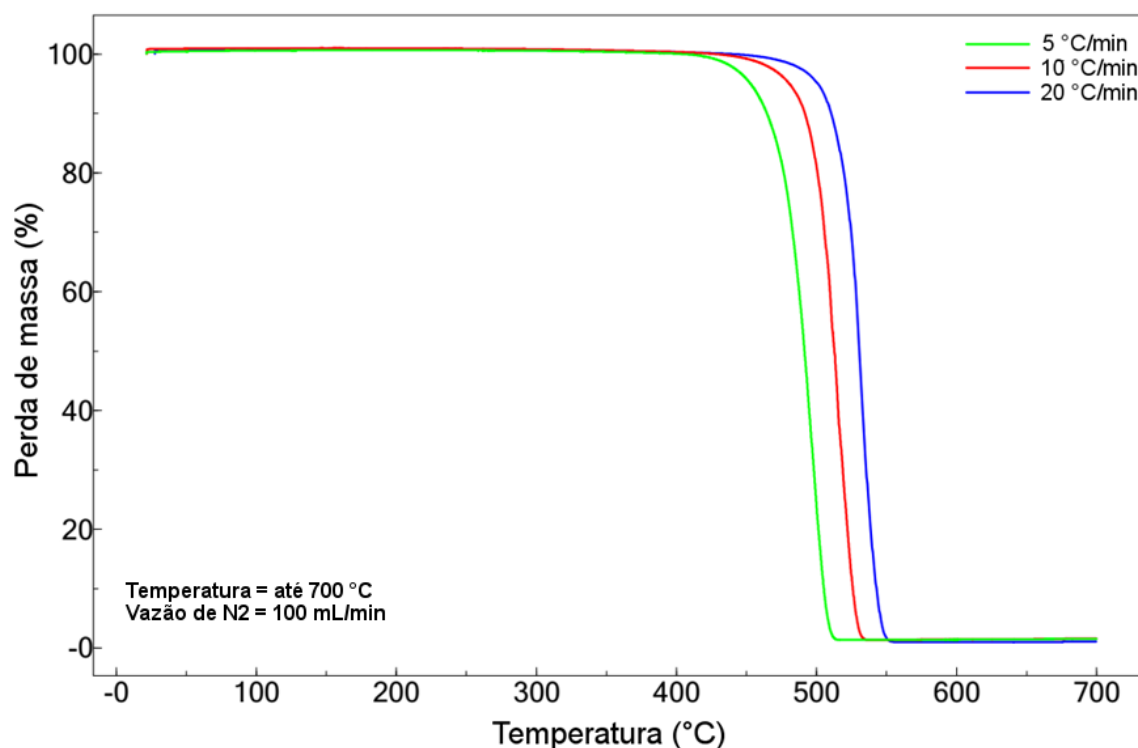
Fonte: autor.

Levando em consideração a temperatura de máxima degradação, a ordem de degradação, por tipo de resíduo plástico, foi PP < PEBDL < PEAD < PEBD e está de acordo com os resultados obtidos por Lee e Shin (2007). Segundo os autores, a partir desse comportamento, espera-se que misturas de polímeros com diferentes composições resultem em produtos diferentes durante a pirólise. Na pirólise de misturas plásticas, o PP é mais facilmente degradado em produtos líquidos e gasosos, enquanto que o PE apresenta maior dificuldade em degradar.

Na literatura, os intervalos de degradação encontrados para esses polímeros são geralmente inferiores (AGUADO *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2004; JOBERT *et al.*, 2015; KUMAR e SINGH, 2013). Os desvios observados nos resultados, quando comparados aos da literatura, podem ser parcialmente explicados pelas diferenças entre os parâmetros utilizados na análise, como taxa de aquecimento e vazão de nitrogênio. Variações de peso, de distribuição de peso molecular e da pureza das amostras também são fatores que devem ser levados em consideração para a ocorrência de tais desvios (RANZI *et al.*, 1997).

Testes de termogravimetria com *pellets* de PEAD, tendo como variável a taxa de aquecimento, também foram realizados e os resultados estão apresentados na Figura 36. De acordo com esta, a elevação da taxa de aquecimento resulta no deslocamento da curva de perda de massa para regiões de maiores temperatura e a temperatura na superfície da amostra tende a ser muito superior que no seu interior. Com a redução da taxa de aquecimento, o processo de pirólise tem início em temperaturas mais baixas. No entanto o tempo gasto para atingir a temperatura de reação é muito maior (KHAGHANIKAVKANI e FARID, 2011).

Figura 36 – Curvas de TGA para *pellet* de PEAD a diferentes taxas de aquecimento



Fonte: autor.

O deslocamento das curvas pode ser explicado por uma possível mudança no mecanismo reacional, a qual pode ocorrer quando a taxa de aquecimento é alterada. A eficiência da transferência de calor da fonte para a amostra também sofre influência do tipo de reator utilizado, e tende a se reduzir com o aumento da taxa de aquecimento (ABOULKAS *et al.*, 2010).

4.2 PIRÓLISE ANÁLITICA

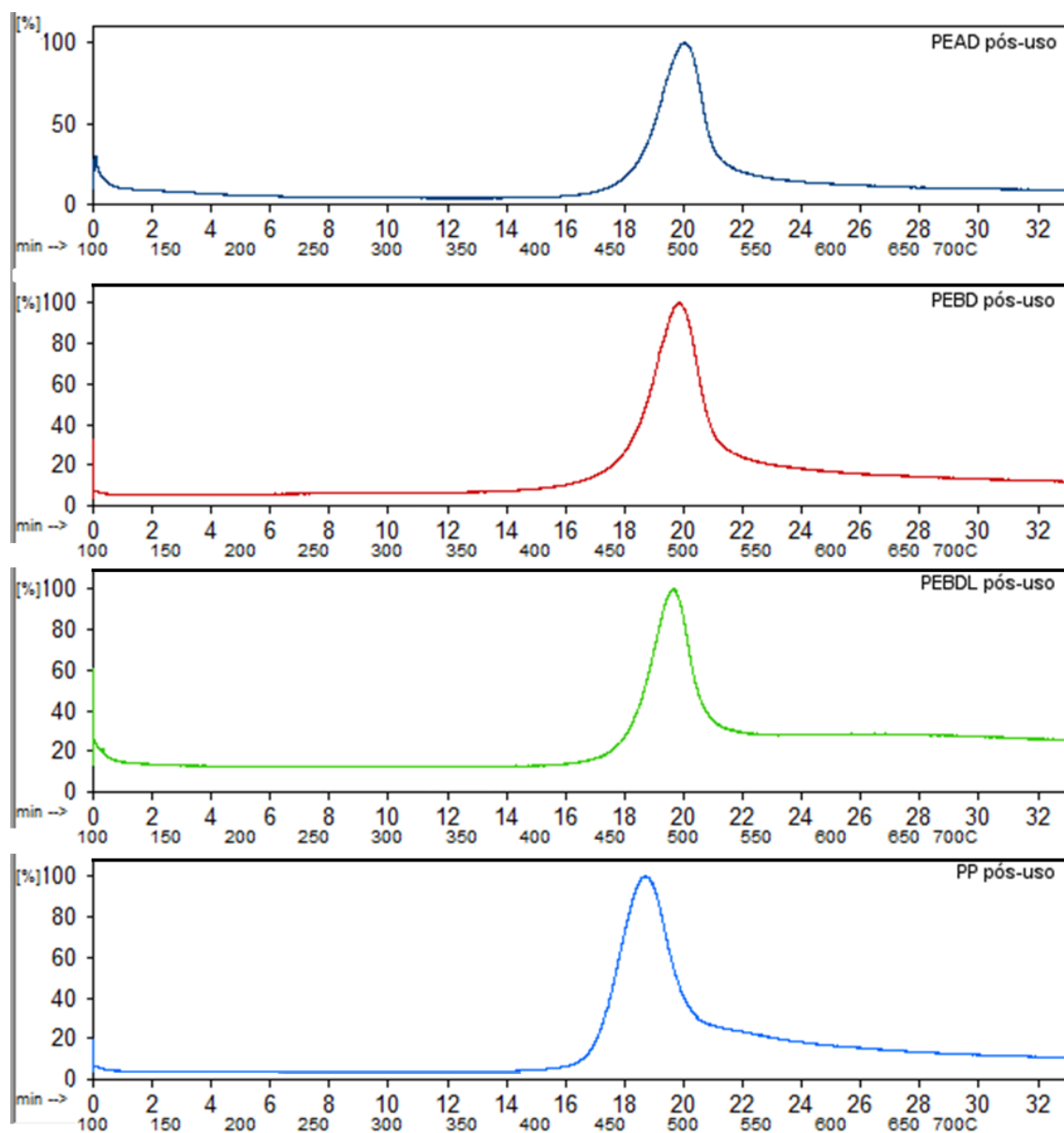
4.2.1 Pirólise acoplada à análise de gases desprendidos e à espectrometria de massas (Py-EGA/MS)

A análise de gases desprendidos acoplada à espectrometria de massas promove uma conexão direta entre o pirolisador e o espectrômetro de massas através de um tubo capilar inerte. Desta técnica é gerado um perfil de degradação térmica, comparável à curva diferencial da análise termogravimétrica, e também um espectro de massas dos gases desprendidos da amostra (KATSUMI *et al.*, 2016). Embora a Py-EGA/MS e a DTG sejam métodos complementares, poucos estudos tem sido reportados correlacionando dados experimentais medidos por ambas as técnicas. Shiono *et al.* (2015) compararam as duas metodologias quando aplicadas para diversos polímeros, dentre eles o polietileno e o polipropileno. De acordo com os autores, a técnica de Py-EGA/MS fornece resultados de maior sensibilidade ao passo que utiliza uma quantidade muito inferior de amostra quando comparada à TGA.

Na Figura 37 são dispostos os termogramas gerados a partir da Py-EGA/MS de resíduos de PEAD, PEBD, PEBDL e PP pós-uso. Eles são compostos pelo cromatograma de íons totais (TIC - *Total Ion Chromatogram*), criado pelo somatório de intensidades de todos os picos do espectro de massas pertencentes ao escaneamento. Todos os termogramas apresentam um único pico de degradação, sugerindo que as reações ocorreram em uma só etapa.

A Figura 38 apresenta um comparativo dos resultados de Py-EGA/MS e DTG para uma amostra de polipropileno do resíduo pós-uso. Enquanto a curva da DTG reflete a perda de massa do material à medida que a temperatura aumenta, na Py-EGA/MS os gases desprendidos na pirólise são encaminhados para a fonte de íons do espectrômetro de massas, detectando as espécies ionizadas. Diferenças nas faixas de temperatura e no ponto de máxima degradação encontrados no termograma e na DTG foram encontradas para todas as amostras analisadas e podem estar associadas à técnica utilizada bem como às propriedades estruturais do polímero, tendo em vista a diversidade das amostras (SHIONO *et al.*, 2015). Ainda assim, a degradação do PP se deu a uma faixa de temperatura inferior que a faixa de degradação das amostras de polietileno, tal como ocorrido nas análises termogravimétricas.

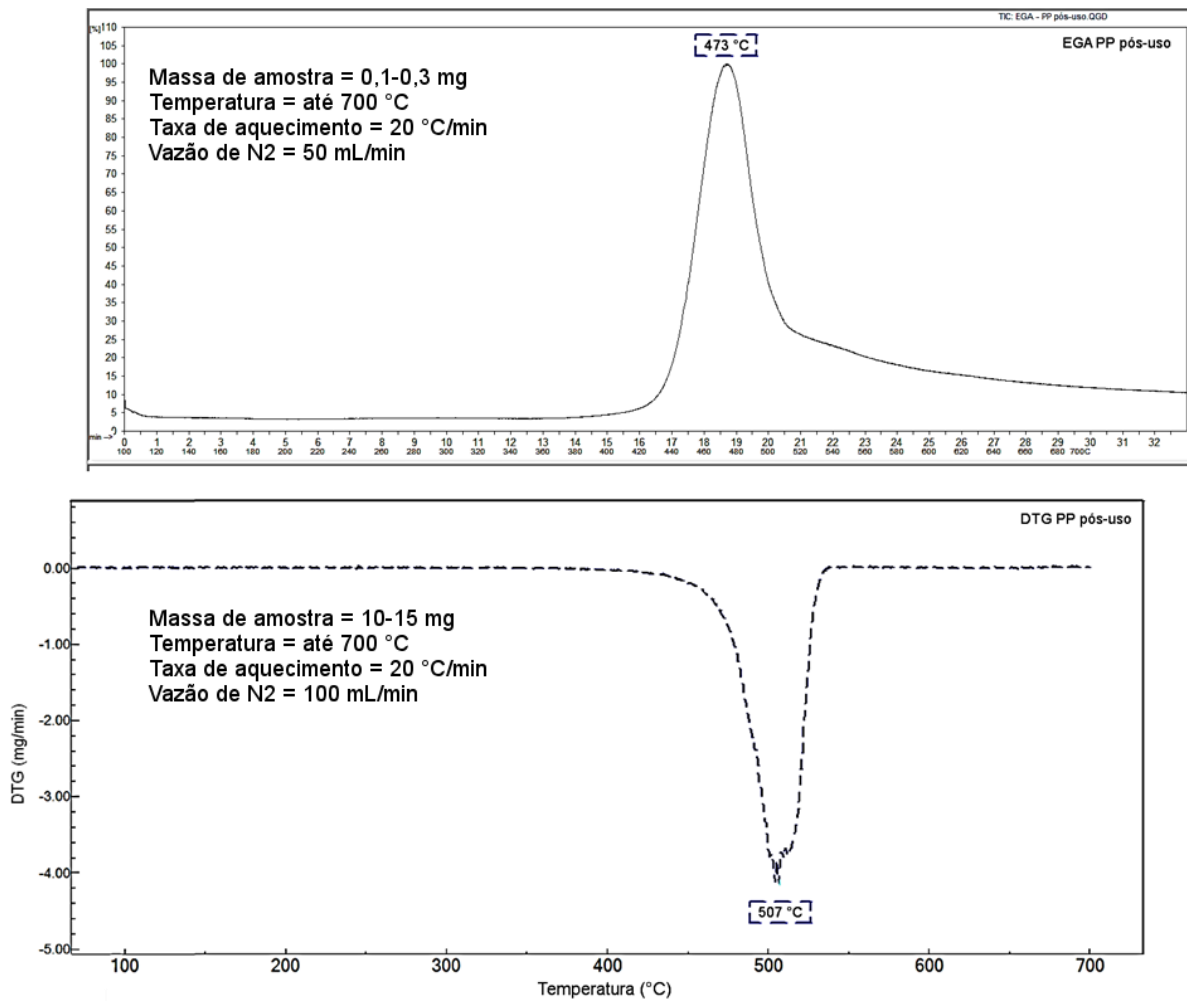
Figura 37 – Curvas de EGA para resíduos pós-uso de PEAD, PEBD, PEBDL e PP



Fonte: autor.

Com o desprendimento de compostos da amostra durante a pirólise, cabe ao espectrômetro de massas monitorar o perfil de degradação. Os espectros gerados são específicos de cada substância. De sua interpretação e comparação com espectros de referência de banco de dados, tal substância pode ser caracterizada e o mecanismo de decomposição química, compreendido (BOTTOM, 2008; KIM *et al.*, 2012).

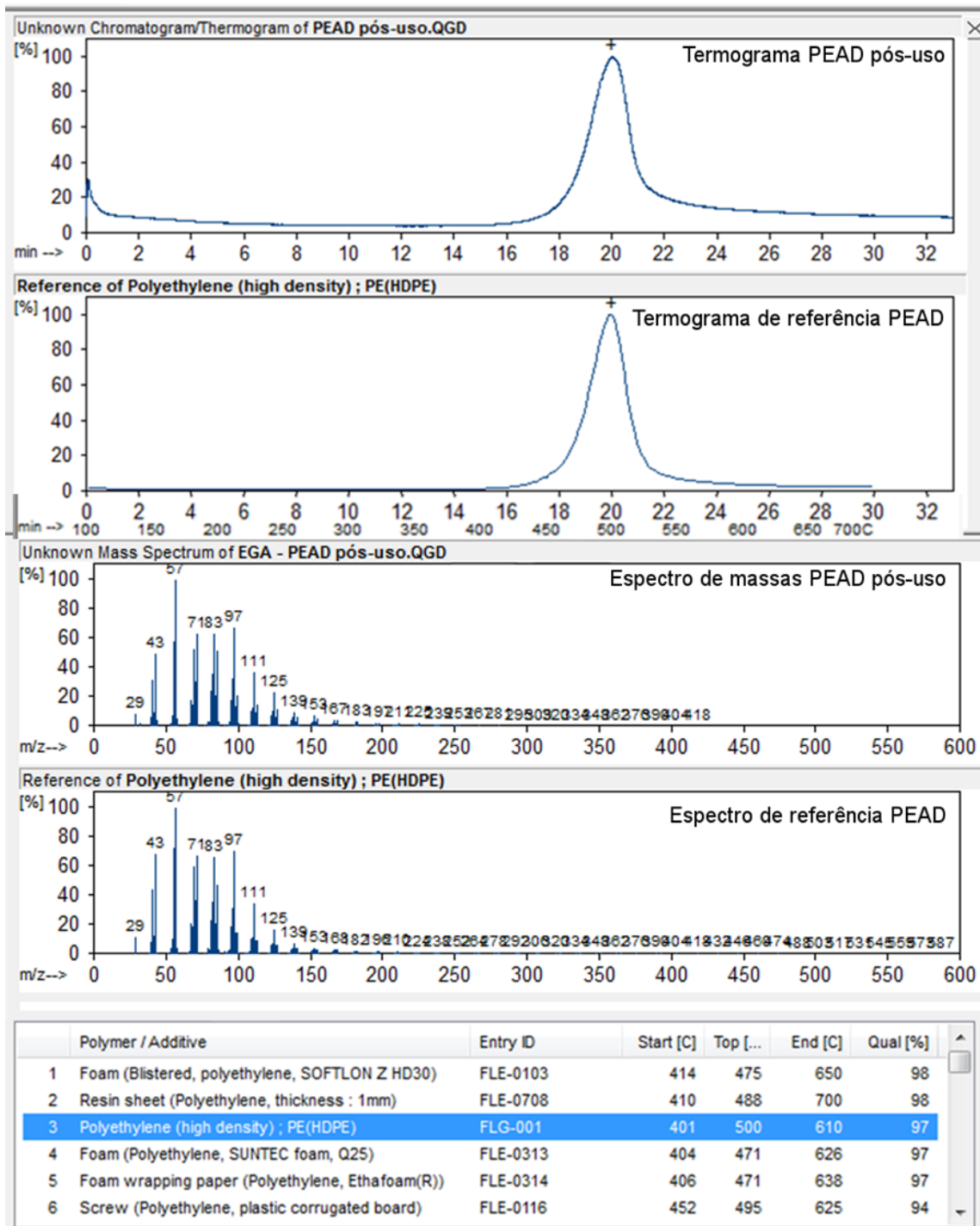
Figura 38 – Comparativo entre análises de Py-EGA/MS e DTG para resíduo pós-uso de PP



Fonte: autor.

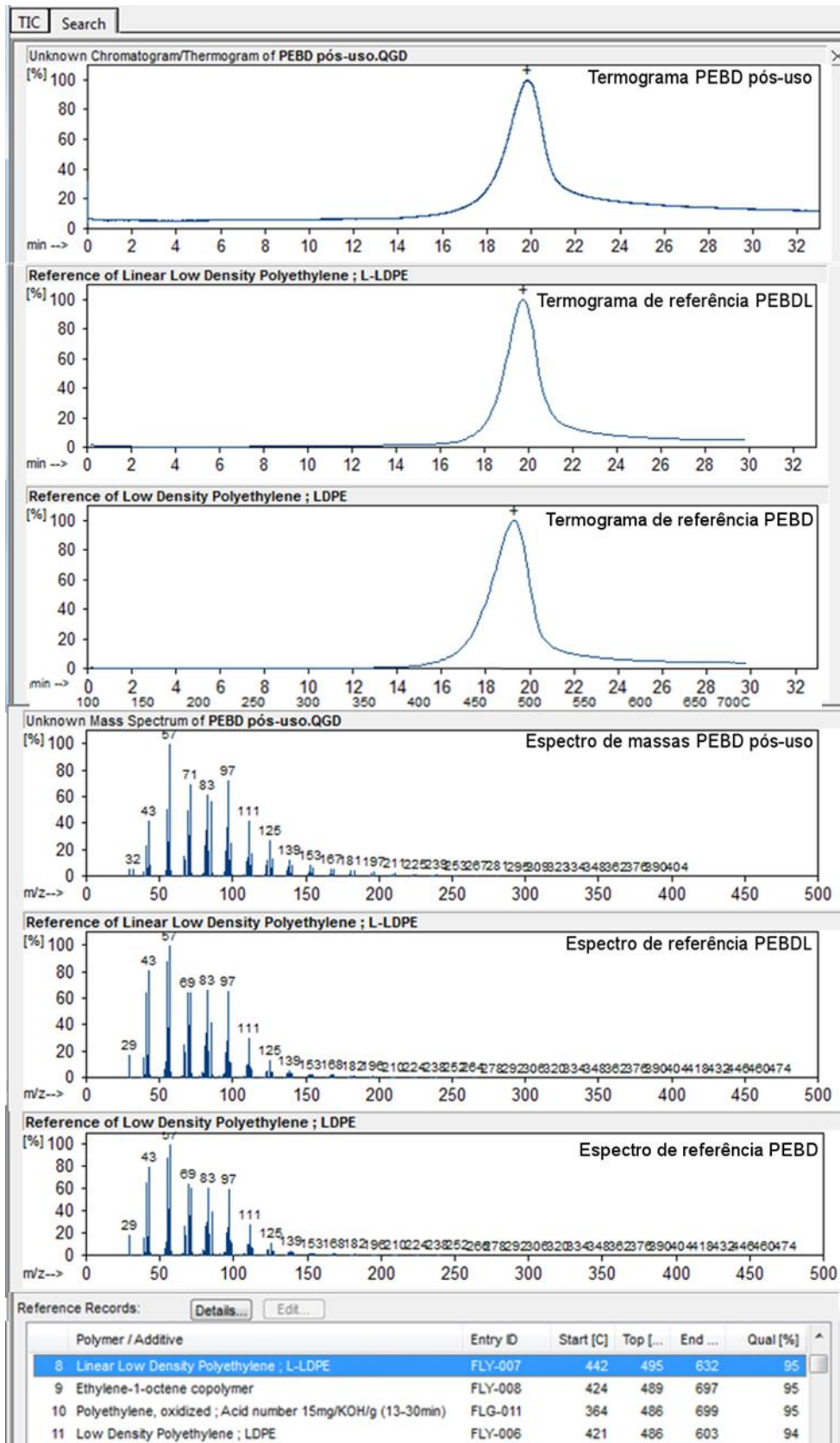
Nas Figuras 39, 40, 41 e 42 os termogramas e os espectros de massa obtidos para os resíduos poliméricos de PEAD, PEBD, PEBDL e PP, respectivamente, foram comparados com as referências disponibilizadas na biblioteca EGA-MS14B (Frontier Lab.). As referências que mais se assemelharam aos resultados indicaram o polímero que compunha a amostra.

Figura 39 – Caracterização de PEAD pós-uso pelo termograma e espectro de massas



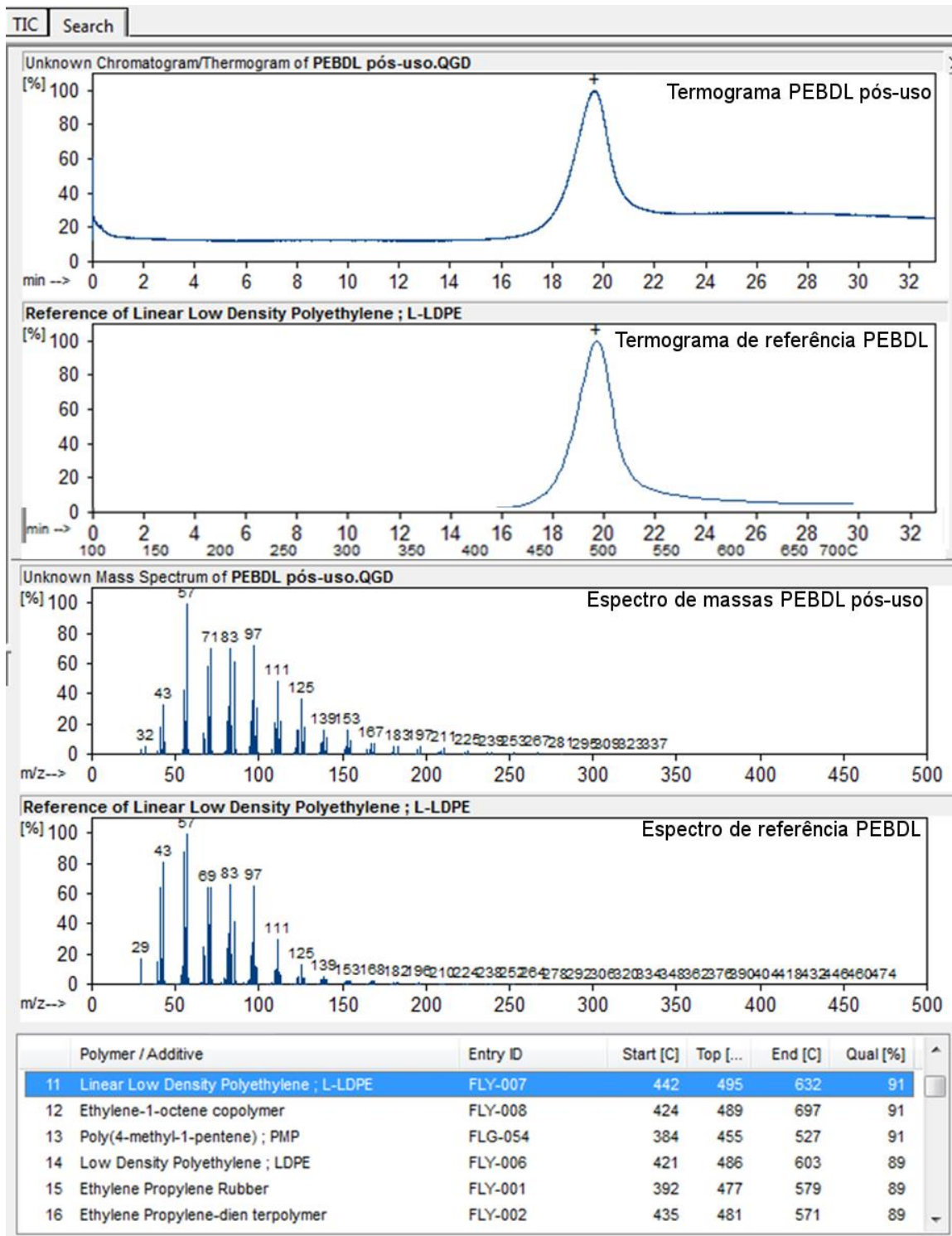
Fonte: autor.

Figura 40 – Caracterização de PEBD pós-uso pelo termograma e espectro de massas



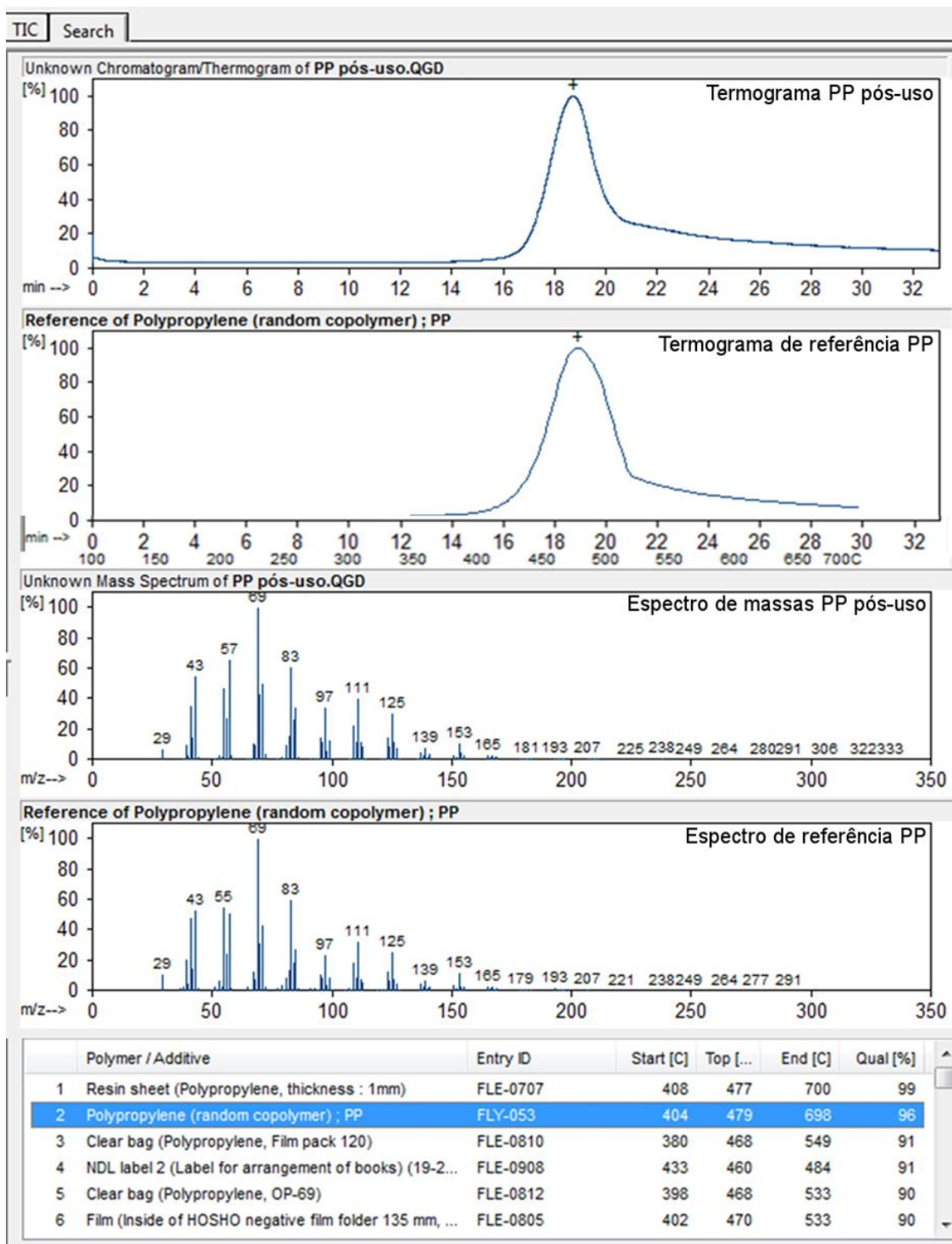
Fonte: autor.

Figura 41 – Caracterização de PEBDL pós-uso pelo termograma e espectro de massas



Fonte: autor.

Figura 42 – Caracterização de PP pós-uso pelo termograma e espectro de massas



Fonte: autor.

A amostra de PEAD foi identificada com uma qualidade de 97 %. As amostras de PEBDL e PP obtiveram 91 % e 96 % de qualidade, respectivamente. Para o PEBD (Figura 40), o termograma de referência que mais se assemelhou ao da amostra pós-uso indicou uma qualidade de 95 % para PEBDL. É provável que nas embalagens plásticas consideradas como PEBD estejam presentes também amostras de PEBDL ou de blendas poliméricas de PEBD/PEBDL. De acordo com a simbologia de identificação de materiais plásticos presente na ABNT NBR 13230, não há distinção na identificação de PEBD e PEBDL. Assim é possível que uma amostra de PEBDL tenha sido coletada para análise. Este resultado vai de acordo ao encontrado na análise de DSC.

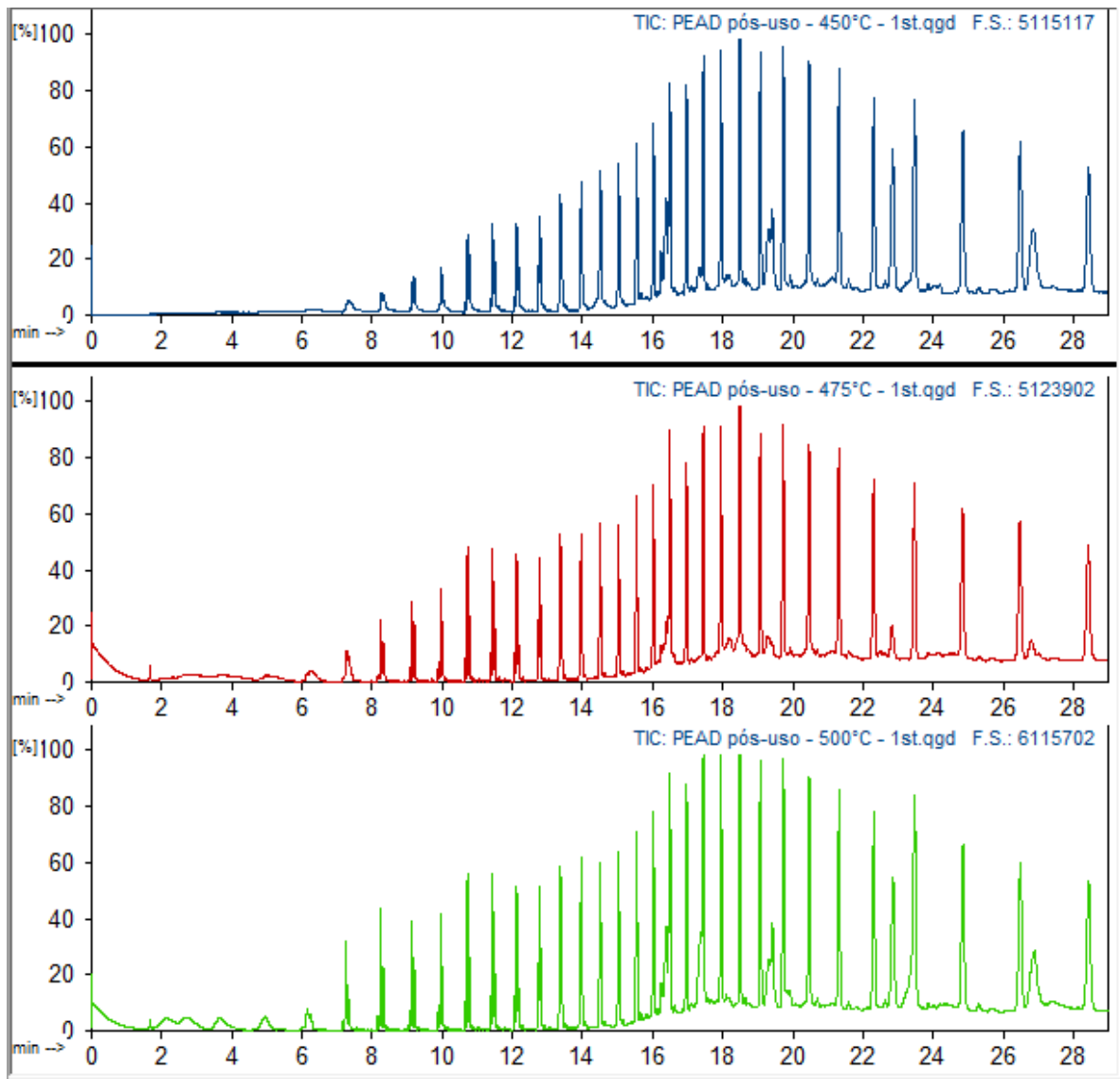
4.2.2 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS)

A técnica de Py-GC/MS possibilita a rápida obtenção de informações sobre a composição química dos produtos da pirólise de polímeros. Quando pirolisadas, as poliolefinas formam uma grande variedade de fragmentos. Esses fragmentos são direcionados à coluna de separação cromatográfica, resultando em pirogramas com muitos picos. Uma série de produtos forma um padrão específico do polímero analisado (WAMPLER, 2012). Cada pico do pirograma tem associado um espectro de massas. A análise do espectro envolve a formação de íons gasosos do analito separado durante a cromatografia e a subsequente medida da razão massa-carga (m/z) desses íons. Os padrões de fragmentação resultantes podem ser utilizados como uma impressão digital para identificar a amostra (POLCE e WESDEMIOTIS, 2002).

Embalagens plásticas do resíduo sólido urbano consistem, em sua maioria, de poliolefinas como o polietileno e o polipropileno. Estes são quimicamente compostos por macromoléculas de hidrocarbonetos saturados. O caminho típico da sua degradação térmica é o de cisão aleatória, sendo influenciada pela natureza dos grupamentos ligados à cadeia principal. A partir da cisão aleatória é formado um amplo espectro de fragmentos de hidrocarbonetos, os quais podem conter qualquer número de átomos de carbono (BLAZSÓ, 2006).

Na Figura 43 observam-se os pirogramas de uma amostra de PEAD pós-uso pirolisada às temperaturas de 450 °C, 475 °C e 500 °C. Neles é possível ver o efeito da temperatura na composição dos produtos.

Figura 43 – Pirograma para a pirólise de PEAD pós-uso



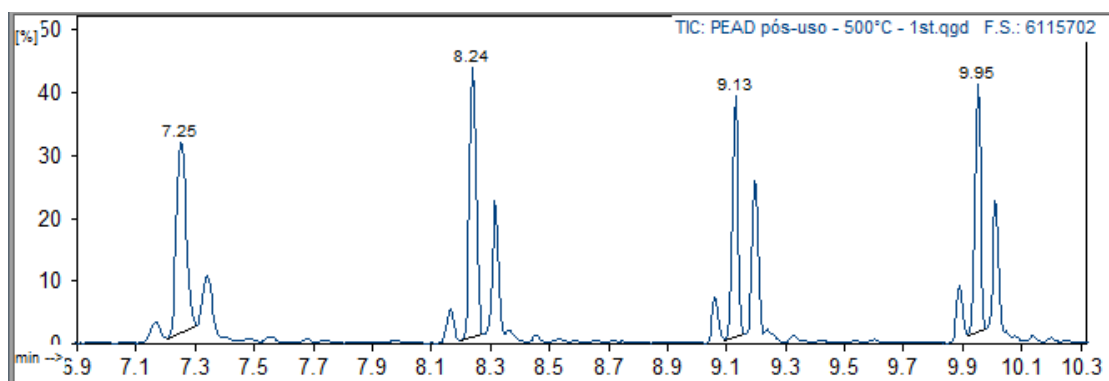
Fonte: autor.

Nas temperaturas de 450 °C e 475 °C não foram observados picos significativos de compostos com baixo peso molecular. Com a temperatura elevada para 500 °C, maior energia foi disponibilizada para o rompimento das ligações químicas e, assim, visualizou-se o surgimento de picos pouco definidos no início do pirograma. A região abaixo de 2 minutos do tempo de retenção cobre hidrocarbonetos leves (C_1 - C_5), os quais não foram observados, uma vez que a temperatura é baixa para a sua formação. No intervalo de 2-10 minutos estão inclusos compostos de gasolina (C_6 - C_{12}). Picos mais distantes correspondem a

hidrocarbonetos de cadeia linear C_{13} - C_{19} , característicos de óleo diesel (tempo de retenção entre 10-17 minutos). A partir de C_{20} estão compreendidos os óleos pesados e ceras (BLAZSÓ, 2006).

No mecanismo de cisão aleatória podem surgir compostos contendo o mesmo número de carbonos. No pirograma, isto equivale à presença de tripletos, em que o maior dos três picos, de tempo de retenção intermediário, corresponde a 1-alceno e os dois picos menores, de menor e maior tempo de retenção, correspondem a alcadieno e alceno, respectivamente (ACHILIAS *et al.*, 2007; BLAZSÓ, 2006). Na Figura 44 foi selecionada uma região do pirograma da pirólise de PEAD a 500 °C. Nela são observados tripletos, característicos da cisão aleatória. Este comportamento também foi evidenciado por González-Pérez *et al.* (2015) para o mesmo polímero e mesma temperatura de pirólise.

Figura 44 – Detalhe do pirograma de PEAD pós-uso destacando a presença de tripletos



Fonte: autor.

A ligação C-C é fraca na estrutura de poliolefinas. Durante a degradação, o radical formado tende à estabilização, formando ligações C=C na estrutura. A alta concentração de alcenos na pirólise confirma a presença de compostos contendo ligações duplas (WILLIAMS, 2006). Na Tabela 7 são apresentados alguns dos compostos identificados na Py-GC/MS de PEAD a 500 °C. Apesar das áreas dos picos do pirograma não serem verdadeiramente proporcionais às massas dos compostos correspondentes, uma estimativa grosseira de sua contribuição pode ser feita com base nas áreas relativas obtidas (BLAZSÓ, 2006).

Tabela 7 – Composição da Py-GC/MS de PEAD pós-uso a 500 °C

Tempo de retenção (min)	Área (%)	Nome do composto	Fórmula molecular
2,19	0,45	1-Hexeno	C ₆ H ₁₂
3,65	0,32	1-Hepteno	C ₇ H ₁₄
3,68	0,49	Heptano	C ₇ H ₁₆
6,15	0,32	1-Noneno	C ₉ H ₁₈
7,25	0,70	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀
8,24	0,59	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂
9,13	0,47	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄
9,20	0,33	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆
9,95	0,50	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆
10,72	0,68	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀
12,17	0,43	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄
12,76	0,64	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄
13,41	0,41	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈
14,51	1,08	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈
16,61	0,38	1,19-Eicosadieno	C ₂₀ H ₃₈

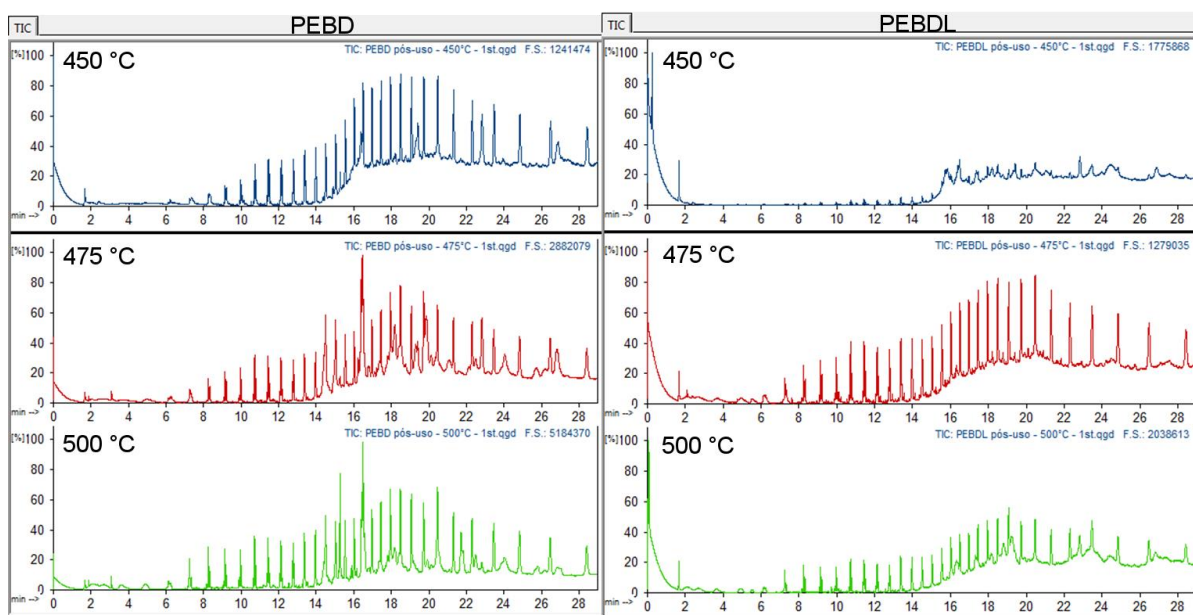
Fonte: autor.

Assim como nas pirólises de PEAD realizadas por Achilias *et al.* (2007) e Kumar e Singh (2011), foram encontrados compostos alifáticos consistindo de uma série de hidrocarbonetos (alcanos e alcenos). O pirograma, seus picos e os espectros de massas correspondentes estão de acordo com o proposto por TSUGE *et al.* (2011).

Para a pirólise analítica das amostras de PEBD e PEBDL, observou-se um comportamento semelhante ao da amostra de PEAD. Na Figura 45 estão ilustrados os pirogramas referentes à pirólise a 450 °C, 475 °C e 500 °C de PEBD e PEBDL. Com a elevação da temperatura, compostos passam a ser identificados em tempos de retenção mais baixos. Isto indica que em temperaturas inferiores não há energia suficiente para a cisão das moléculas em compostos de menor cadeia, reduzindo a formação de gases não condensáveis e óleos leves. Em 500 °C passaram a ser detectados compostos C₅-C₆ (entre 2 e 7 minutos de tempo de retenção) os quais não haviam sido detectados nas demais temperaturas. Os picos observados nos tempos de retenção inferiores a 2 minutos são ruídos associados a possíveis impurezas no detector e não se originam na amostra. A composição dos produtos se assemelhou à do PEAD, embora não nas mesmas proporções. Soják *et al.* (2006) pirolisou PEBD a uma temperatura de 450 °C. O autor também constatou a presença de 1-alcenos e n-

alcanos, bem como de centenas de picos pequenos de outros componentes e picos largos com baixa resolução de compostos associados a misturas multicomponentes de hidrocarbonetos.

Figura 45 – Pirogramas para a pirólise de PEBD e PEBDL pós-uso



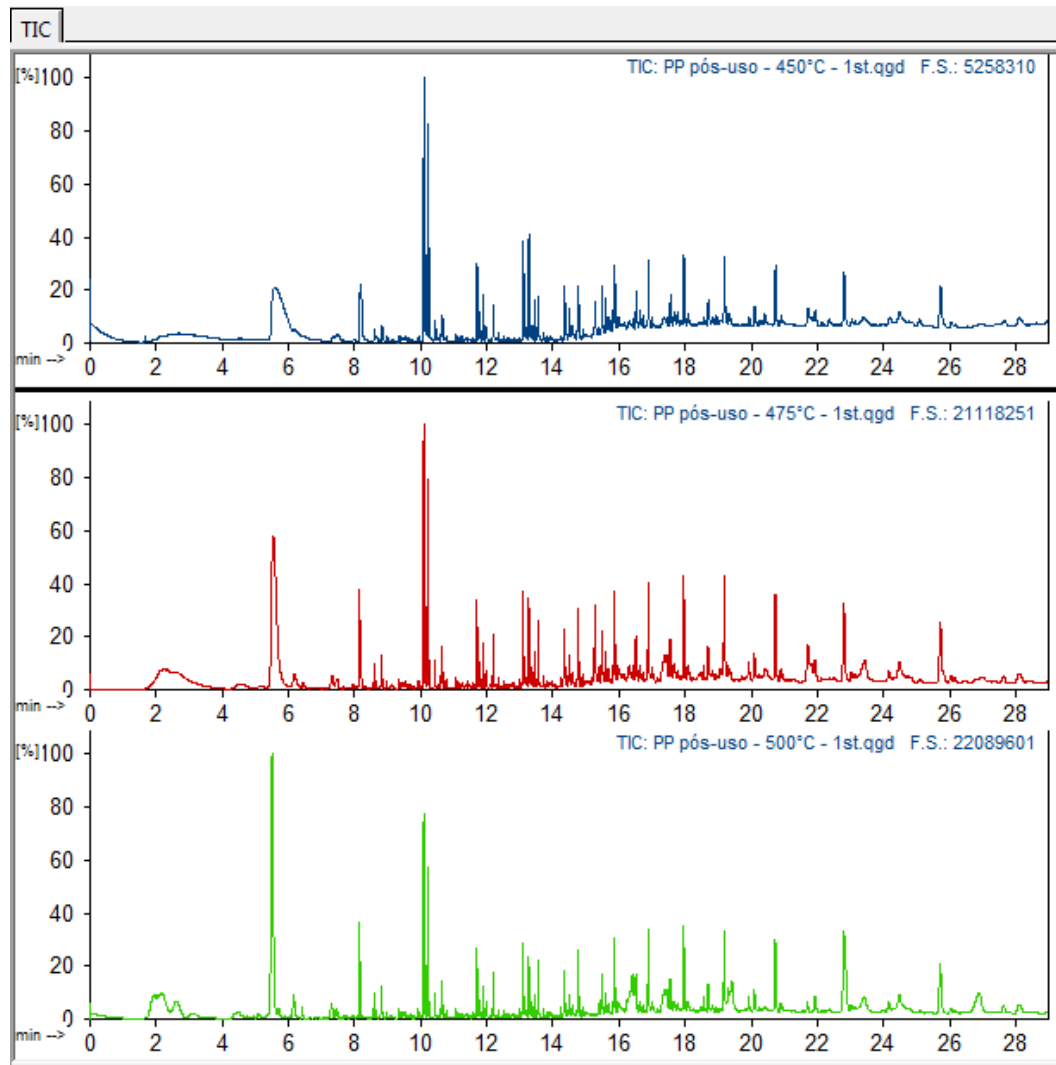
Fonte: autor.

A degradação térmica do polipropileno também é atribuída à cisão aleatória, a qual leva à formação de um grande número de espécies de hidrocarbonetos com estruturas moleculares dos mais variados tamanhos (BLAZSÓ, 2006). A estrutura do PP, similar à do PE, faz com que a degradação térmica resulte em uma série de alcanos, alcenos e alcadienos. Entretanto, a presença da ligação CH_3 pode formar diferentes hidrocarbonetos além daqueles obtidos do polietileno (WILLIAMS, 2006). A Figura 46 apresenta os pirogramas da amostra de PP pós-uso pirolisada em temperaturas de 450 °C, 475 °C e 500 °C.

Diferentemente do ocorrido nos ensaios envolvendo PEAD, PEBD e PEBDL, na pirólise de PP foram visualizados picos, embora com baixa resolução, de compostos com baixa cadeia molecular (faixa abaixo dos 4 minutos do tempo de retenção). Isto sugere que o polipropileno seja mais suscetível à cisão aleatória que as demais poliolefinas. Devido à presença de radicais CH_3 , prevalece na pirólise do PP a formação de compostos insaturados com estrutura ramificada (ACHILIAS *et al.*, 2007; SOJÁK *et al.*, 2006). Os átomos de

carbono terciário do PP são propensos à formação de isômeros (JAKAB *et al.*, 2000). Assim, a complexidade dos produtos obtidos, quando comparada ao PE, é maior.

Figura 46 – Pirogramas para a pirólise de PP pós-uso



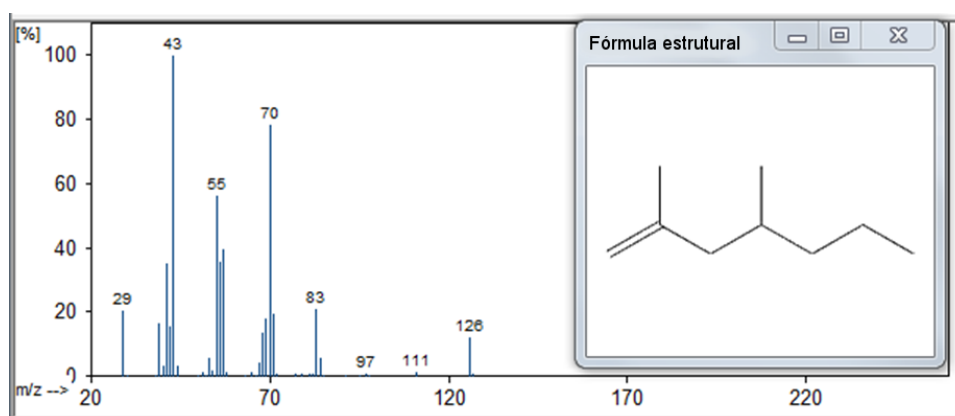
Fonte: autor.

Propeno e n-pentano são eluídos nos primeiros picos do pirograma (tempo de retenção inferior a 4 minutos) e foram detectados apenas nas amostras de PP. Em 5,51 minutos há o aparecimento de um pico não visualizado nos ensaios anteriores, correspondente ao 2,4-dimetil-1-hepteno. À medida que a temperatura aumenta, o pico se torna mais intenso e com maior resolução. Seu espectro característico e sua fórmula estrutural estão dispostos na Figura

47. A região do pirograma acima de 13 minutos compreende a fração de óleos pesados e é constituída por picos de oligômeros de isoalcadienos (BLAZSÓ, 2006).

Na Tabela 8 constam alguns dos compostos formados na Py-GC/MS do PP à temperatura de 500 °C e presentes no pirograma da Figura 46.

Figura 47 – Espectro característico do 2,4-dimetil-1-hepteno



Fonte: autor.

Tabela 8 – Composição da Py-GC/MS de PP pós-uso a 500 °C

Tempo de retenção (min)	Área (%)	Nome do composto	Fórmula molecular
1,94	2,21	Propileno	C ₃ H ₆
2,18	2,09	Pentano	C ₅ H ₁₂
2,61	2,13	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂
5,51	10,34	2,4-dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈
6,16	0,74	2,4,6-trimetil-1-hepteno	C ₁₀ H ₂₀
8,14	1,19	2,4,6-trimetil-1-noneno	C ₁₂ H ₂₄
10,09	2,35	2,4,6,8-Tetrametil-1-undeceno	C ₁₅ H ₃₀

Fonte: autor.

Os produtos contêm olefinas que se assemelham à estrutura molecular do PP. As concentrações de hidrocarbonetos leves são muito superiores às encontradas para o PEAD, PEBD e o PEBDL. A fração gasosa contém níveis elevados de propileno e pentano. De

acordo com Scheirs (2006), o PP produz mais produtos líquidos que o PE, com alta parcela de óleos leves, e está de acordo com os resultados encontrados. Compostos como os obtidos com os polímeros de polietileno também foram detectados e compõem uma série de alcanos, alcenos e alcadienos.

4.3 PIRÓLISE EM REATOR BATELADA

Durante o processo de pirólise, as macromoléculas de hidrocarbonetos que compõem os polímeros são afetadas pela ação da temperatura, formando moléculas menores (MISKOLCZI, 2006). Dependendo do tamanho da cadeia carbônica, os produtos gerados podem ser gases não condensáveis, hidrocarbonetos líquidos, compostos sólidos e resíduos (UDDIN *et al.*, 1997). Estes produtos podem ser aplicados, por exemplo, como combustíveis e como insumos na indústria química e petroquímica. O rendimento de cada fração é consequência do tipo de polímero (ou mistura de polímeros) e das condições operacionais utilizadas (reator, temperatura, tempo, pressão, catalisador). Os produtos compreendem misturas de inúmeros compostos, os quais devem ser separados e ter removidas as impurezas como cargas, pigmentos e aditivos. A presença de heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio e cloro, é indesejável, pois eles se distribuem pelos produtos da pirólise e reduzem o valor potencial destes (BUEKENS, 2006).

A pirólise pode ocorrer por meios térmicos ou catalíticos, e cada meio ocasiona diferentes níveis de conversão e frações. O uso de catalisadores está associado a um aumento no rendimento de gases. Por outro lado, a degradação térmica fornece menores frações de gases e eleva a produção de óleos e sólidos (WALENDZIEWSKI, 2006). Por esse motivo, optou-se pela não utilização de catalisadores nos experimentos realizados.

4.3.1 Pirólise de resíduos poliméricos individuais

A temperatura de degradação dos experimentos de pirólise foi definida com base na composição dos plásticos selecionados, pois eles apresentam diferentes temperaturas de degradação. A faixa de temperatura, obtida por meio da análise termogravimétrica, compreende temperaturas entre 450 °C e 500 °C, pois acima disso são formados compostos voláteis em excesso. Na Figura 48 observa-se o reator de vidro contendo uma amostra de polímero para a realização da pirólise.

Figura 48 – Reator de vidro utilizado para pirólise em batelada



Fonte: autor.

A Figura 49 destaca a formação de compostos gasosos e líquidos e o transporte destes para o sistema de condensação. A mangueira conectada ao reator forneceu nitrogênio gasoso de forma a tornar a atmosfera inerte. Além disso, o nitrogênio exerceu a função de gás de arraste, auxiliando o transporte dos gases para o condensador.

Figura 49 – Passagem da fração gasosa do reator para o condensador

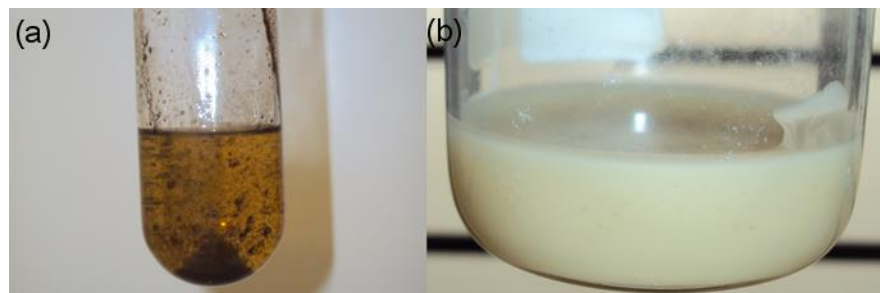


Fonte: autor.

Os sólidos gerados encontravam-se no interior do reator ao término da reação. Este foi retirado do forno à temperatura de 170 °C, de modo a garantir que a fração de sólidos se mantivesse ainda fundida e pudesse ser despejada em um béquer. À medida que resfriava, a amostra passou a solidificar. Na Figura 50(a) pode-se ver o produto da pirólise de PEBDL ainda líquido no reator e na Figura 50(b) o produto se encontra solidificado. Os líquidos

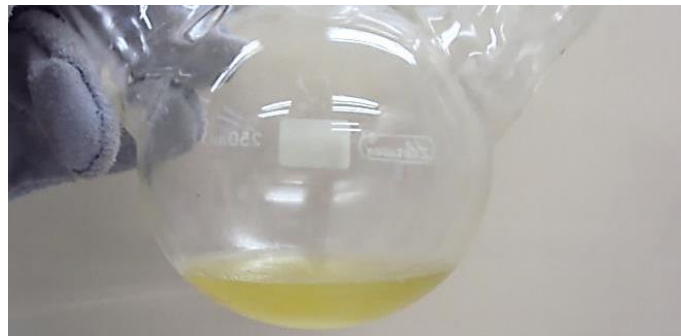
foram coletados em um balão conectado à saída do condensador. A Figura 51 apresenta uma amostra de óleo obtida ao fim da pirólise de polipropileno. Após a massa ser medida, o produto foi armazenado em um tubo de ensaio com tampa rosqueada.

Figura 50 – Fração sólida obtida através da pirólise de PEBDL pós-uso (a) em estado líquido e (b) solidificado



Fonte: autor.

Figura 51 – Balão contendo amostra de óleo resultante da pirólise de PP pós-uso



Fonte: autor.

A Tabela 9 apresenta os rendimentos (em fração mássica) de sólido, líquido e gás para a pirólise de cada polímero realizada em diferentes temperaturas. Os dados deram origem a gráficos relacionando os rendimentos com a temperatura de reação e foram construídos através do *software Statistica 8.0 (StatSoft)*.

Tabela 9 – Rendimentos obtidos para a pirólise de resíduos poliméricos

Amostra	T (°C)	% sólidos	% líquidos	% gases
PEAD	450	65,00	23,50	11,50
	475	25,65	58,00	16,35
	500	13,35	65,00	21,65
PEBD	450	70,30	16,00	13,70
	475	37,90	43,50	18,60
	500	25,10	56,50	18,40
PEBDL	450	81,25	8,00	10,75
	475	58,20	27,50	14,30
	500	37,95	47,00	15,05
PP	450	15,65	64,50	19,85
	475	6,80	74,50	18,70
	500	3,50	80,50	16,00

Fonte: autor.

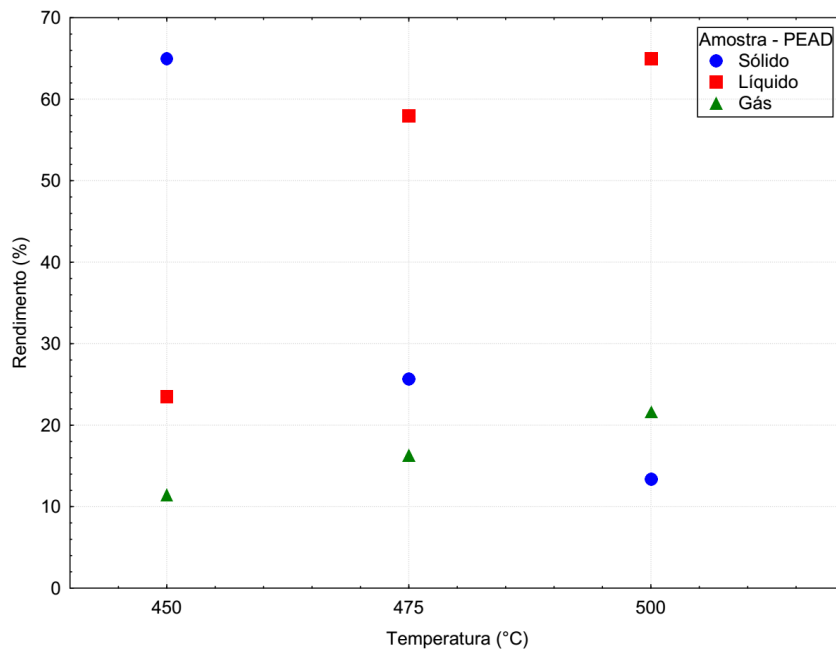
No processo de pirólise, a temperatura é a variável operacional mais importante. Ela determina a taxa de decomposição e a estabilidade dos produtos da reação. Temperaturas elevadas favorecem a produção gases, compostos por moléculas simples. Reduzindo-se a temperatura, há um decréscimo na obtenção de componentes gasosos e um acréscimo tanto na obtenção de líquidos quanto de sólidos. Buekens (2006) sugere o uso de temperaturas entre 400 °C e 500 °C para a geração de compostos líquidos. Curtos tempos de residência da amostra no reator levam à obtenção de produtos primários, como monômeros e hidrocarbonetos de cadeia intermediária à do monômero e à do polímero. Tempos maiores de reação tendem a gerar produtos de maior estabilidade, como hidrogênio, metano e compostos aromáticos.

A composição química dos produtos depende essencialmente dos polímeros utilizados e dos parâmetros do processo (WALENDZIEWSKI, 2006). Poliolefinas como o polietileno e o polipropileno se decompõem em parafinas e olefinas. A distribuição do peso molecular e a razão parafina-olefina reduzem com o aumento da temperatura (BUEKENS, 2006).

Os rendimentos em função de diferentes temperaturas de pirólise das frações de sólido, líquido e gás de resíduos de PEAD estão dispostos na Figura 52. Observou-se que a fração de sólidos obtida em 450 °C (65 %) reduziu significativamente (23,50 %) quando a

temperatura foi elevada para 475 °C. Em 500 °C, esta fração sofreu um decréscimo ainda maior. Os produtos líquidos apresentaram maior rendimento com o aumento da temperatura, chegando a atingir 65 % de conversão para a temperatura de 500 °C. Comportamento semelhante aconteceu para os gases gerados, em que sua fração de 11,5 % em 450 °C subiu para 21,65 % em 500 °C. Abbas e Shubar (2008) realizaram a pirólise em autoclave de PEAD, variando a temperatura entre 470 °C e 495 °C e o tempo de reação até 90 minutos. Suas melhores condições foram de 480 °C e 20 minutos, obtendo uma fração líquida de 70 %.

Figura 52 - Rendimentos dos produtos da pirólise de PEAD pós-uso *versus* temperatura



Fonte: autor.

A Figura 53 exibe os produtos da pirólise de resíduo de PEAD pós-uso. Os óleos correspondem às frações líquidas obtidas em 450 °C, 475 °C e 500 °C, enquanto que o sólido é oriundo da pirólise a 450 °C. O produto condensável obtido em 450 °C apresentou, visualmente, o aspecto de um líquido pouco viscoso e de coloração clara, assim como nos estudos de Williams (2006). Com o aumento da temperatura, observou-se que o produto tornava-se mais viscoso. Comportamento semelhante foi relatado por Kumar e Singh (2013) durante a pirólise de PEAD entre 400 °C e 500 °C. A coloração da fração sólida está associada à presença de aditivos os quais, ao serem degradados, podem oxidar a amostra.

Figura 53 – Produtos obtidos na pirólise de PEAD pós-uso

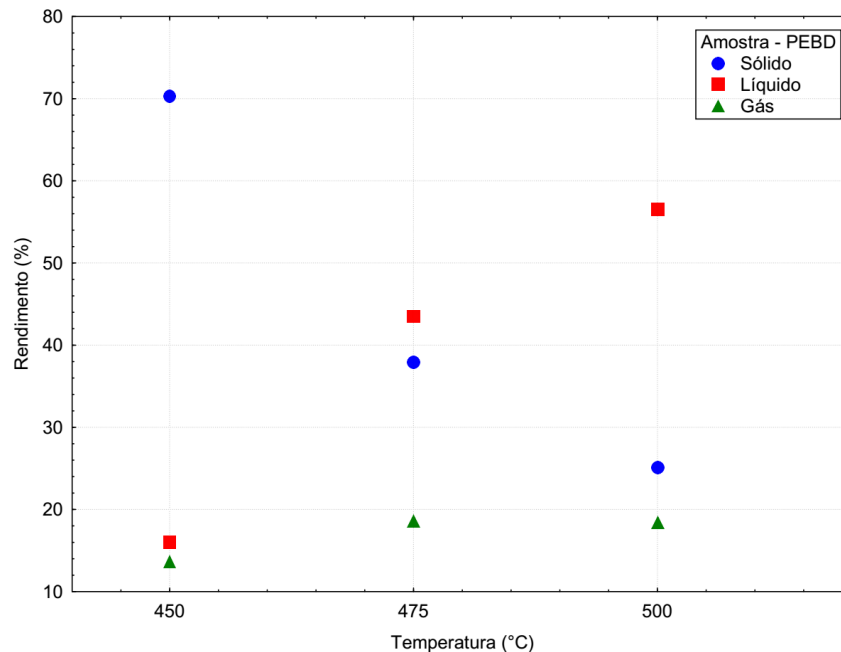


Fonte: autor.

O volume de óleo coletado na pirólise de PEAD pós-uso a 475 °C foi visualmente maior que o volume obtido em 500 °C (Figura 53). No entanto, a porcentagem mássica de óleo em 475 °C (equivalente a 58 %) foi inferior à obtida em 500 °C (65 %). Este comportamento pode ser explicado pela redução de reações secundárias durante o aumento da temperatura de pirólise do polímero, favorecendo a geração de hidrocarbonetos de maior cadeia molecular e, portanto, de óleos pesados. Associado a isso, a viscosidade do produto líquido foi visualmente alterada e a coloração adquiriu um aspecto turvo.

O gráfico da Figura 54 relaciona os rendimentos das diferentes frações em função da temperatura de reação para a pirólise de resíduos de PEBD. As frações resultantes de sólido, quando comparadas às de PEAD, mostraram-se superiores. Para as frações de líquido, observou-se o contrário. Na temperatura de 500 °C, 13,35 % de sólidos foi obtido para o PEAD. No caso do PEBD, esta fração atingiu o valor de 25,10 %. Este comportamento está associado ao excesso de aditivos, principalmente pigmentos, na amostra de embalagens de PEBD que, além de afetarem os rendimentos, alteram a composição e as características físicas dos produtos gerados (WILLIAMS, 2006).

Figura 54 – Rendimentos dos produtos da pirólise de PEBD pós-uso *versus* temperatura



Fonte: autor.

Na Figura 55 são apresentados os produtos da pirólise de PEBD pós-uso. Para os óleos, podem-se observar resultados visualmente diferentes conforme a temperatura de reação aumenta. Na temperatura de 450 °C a amostra passou por uma taxa de reação menor, ocasionando a formação de produtos de reação secundária, mais estáveis. Assim, apenas gases de maior estabilidade foram transportados do reator para o condensador, e o líquido obtido apresentou maior homogeneidade. Com o aumento da temperatura, houve um excesso de produtos de reações primárias sendo produzidos, volatilizados e direcionados ao condensador. Estes produtos, menos estáveis e de maior cadeia molecular, acabaram por carregar consigo os aditivos presentes na amostra. Dessa maneira, são obtidos óleos passíveis de serem separados em diferentes frações, como óleos leves e óleos pesados. A presença de aditivos afeta as qualidades combustíveis do produto, sendo requerida a remoção de tais impurezas por meio de técnicas como extração por solventes (CROMPTON, 2007; ZHOU e ROBY, 2016) e filtração (AGBLEVOR e BESLER, 1996).

Os sólidos da pirólise de PEBD (Figura 55), independente da temperatura de reação, mostraram a forte presença de aditivos. Estes ocasionaram à fração um aspecto bastante diferente do observado para os demais polímeros pirolisados. Assim como para os líquidos,

etapas de purificação se fazem necessárias para eliminação das impurezas e melhoria da qualidade final do produto.

Figura 55 – Produtos obtidos na pirólise de PEBD pós-uso



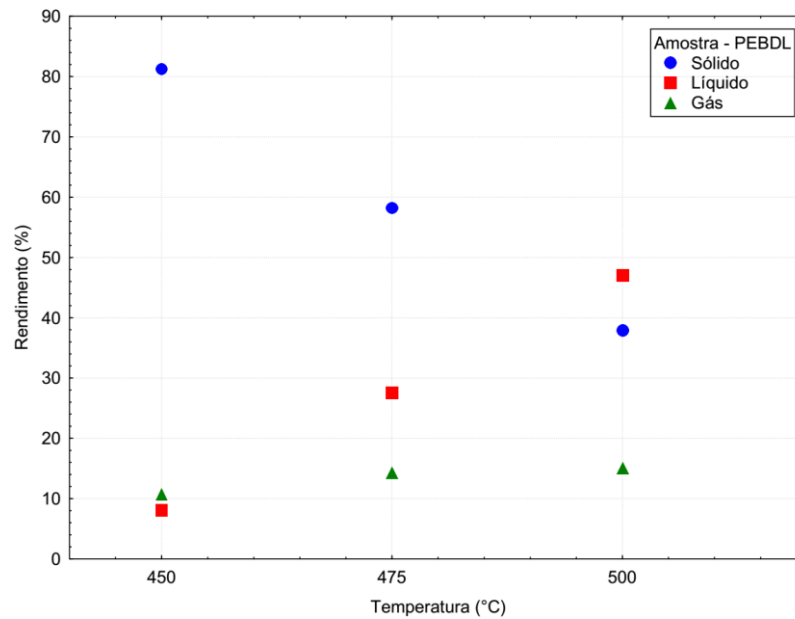
Fonte: autor.

Na Figura 56, o gráfico exibe os rendimentos de sólido, líquido e gás para a reciclagem de PEBDL através da pirólise em diferentes temperaturas. Embora a presença de aditivos não seja visualmente observável, como na amostra de PEBD, a fração de sólidos obteve valores ainda maiores comparados ao PEAD e ao PEBD. Isto pode estar associado à presença de aditivos comumente inseridos em filmes plásticos, como antioxidantes e termoestabilizantes. A fração líquida aumentou significativamente de 450 °C (8 % de líquido) para 500 °C (47 % de líquido), o que fica visível na Figura 57. Comportamento menos acentuado foi observado para a formação de gases, aumentando de 10,75 % para 15,05 % em 450 °C e 500 °C, respectivamente. A quantidade de sólidos reduziu consideravelmente com o aumento da temperatura, sendo convertidos, principalmente, em produtos condensáveis.

À medida que a temperatura aumentou, a fração de óleo adquiriu uma tonalidade mais escura (Figura 57). O mesmo ocorreu para os sólidos. Nos líquidos, presenciou-se ainda uma maior turbidez na amostra de 500 °C, bem como a formação de um pequeno depósito de óleos mais densos ao fundo do recipiente. Em maiores temperaturas, houve um aumento da taxa de

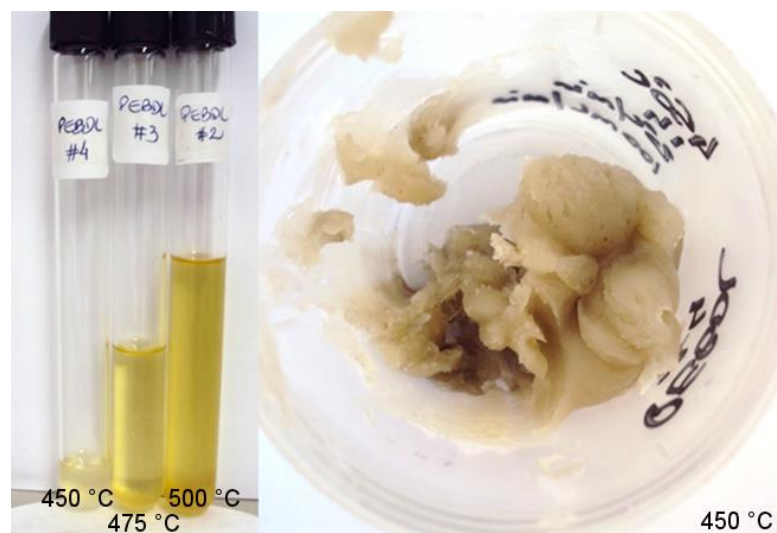
reação e, como consequência, hidrocarbonetos de maior cadeia molecular foram volatilizados e posteriormente condensados na forma de óleos pesados (BLAZSÓ, 2006).

Figura 56 – Rendimentos dos produtos da pirólise de PEBDL pós-uso *versus* temperatura



Fonte: autor.

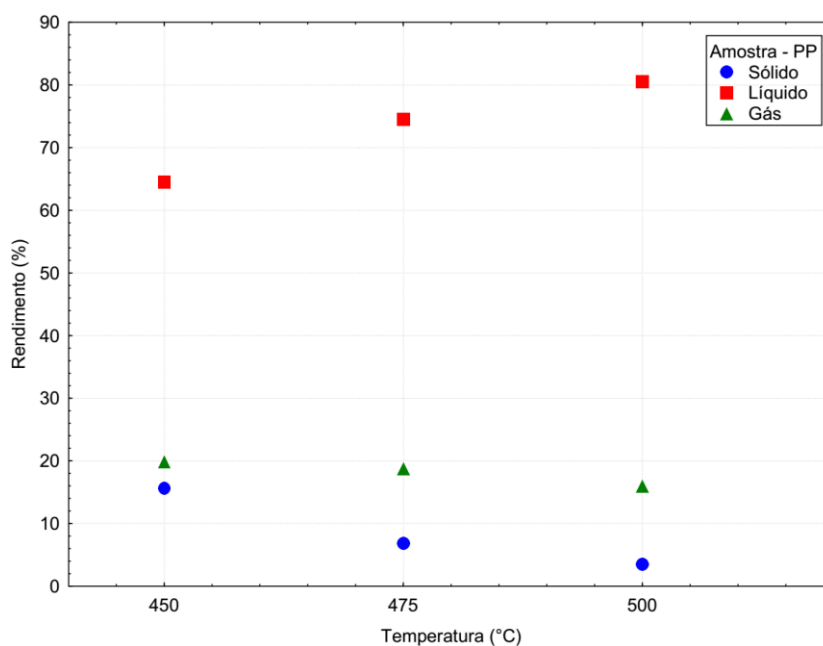
Figura 57 – Produtos obtidos na pirólise de PEBDL pós-uso



Fonte: autor.

Os rendimentos dos produtos da pirólise de resíduos de PP em função da temperatura de degradação encontram-se no gráfico da Figura 58. Nas três temperaturas estudadas, a quantidade obtida de óleo foi bastante superior à resultante da pirólise de PEAD, PEBD ou PEBDL, da mesma forma que evidenciado por Scheirs (2006). Para as temperaturas de 450 °C, 475 °C e 500 °C foram obtidos 64,5 %, 74,5 % e 80,5 % de óleo, respectivamente. As frações de sólido e gás, que em 450 °C foram de 15,65 % e 19,85%, reduziram para 3,5 % e 16 % em 500 °C. Buekens (2006) realizou a pirólise de PEBD e de PP à temperatura de 450 °C. O autor também constatou maior geração de óleo na pirólise de PP. As frações de gás e da mistura sólido-líquido condizem com os resultados encontrados.

Figura 58 – Rendimentos dos produtos da pirólise de PP pós-uso *versus* temperatura

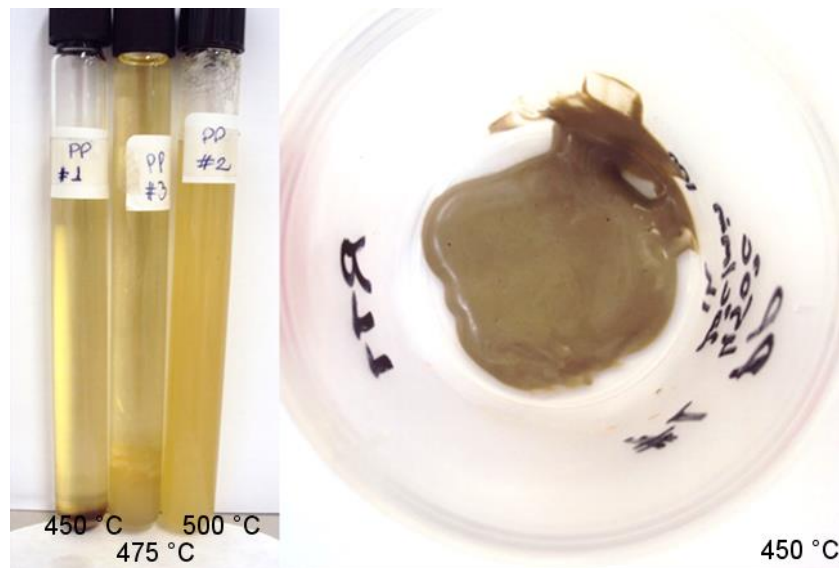


Fonte: autor.

Os produtos líquido e sólido da pirólise do resíduo de PP são mostrados na Figura 59. Semelhante ao que aconteceu com as frações de PEAD, o óleo coletado em 475 °C, apesar do maior volume, apresentou menor massa. O principal produto obtido a 450 °C foi um óleo pouco viscoso. Para as temperaturas de 475 °C e 500 °C, uma maior formação de óleos pesados ocorreu, bem como um aumento da viscosidade. Panda e Singh (2013) pirolisaram PP entre 400-550 °C e visualizaram o mesmo da fração líquida. Na temperatura de 500 °C, os

autores obtiveram o rendimento de 82,25 %, valor bem próximo ao encontrado no presente trabalho (80,5 %). O sólido coletado apresentou aspecto altamente viscoso e uma coloração acinzentada, resultado da presença de aditivos no polímero, como pigmentos.

Figura 59 – Produtos obtidos na pirólise de PP pós-uso



Fonte: autor.

4.3.2 Pirólise de mistura de resíduos poliméricos

Para simular a composição de plásticos do resíduo sólido urbano de Santa Maria, consideraram-se os dados referentes à coleta de uma associação de selecionadores de material reciclável do município, os quais foram reunidos por Streit (2016). As resinas de polietileno e polipropileno coletadas pela associação compuseram mais de 60 % de todo o resíduo plástico por ela coletada no município. Desse valor, 35 % correspondeu à PEAD, 27,5 % a PEBD e PEBDL e 10 % a PP. Assim, estas porcentagens foram tomadas como referência para a obtenção de 20 g de uma mistura contendo estes polímeros. Os ensaios de pirólise envolvendo esta mistura seguiram o mesmo procedimento e as mesmas condições das pirólises de polímeros individuais.

A Tabela 10 apresenta os rendimentos (em fração mássica) de sólido, líquido e gás para a pirólise da mistura de polímeros contendo poliolefinas. Os dados foram utilizados para

a construção do gráfico relacionando os rendimentos com a temperatura de reação, obtido através do *software Statistica 8.0 (StatSoft)*.

Tabela 10 – Rendimentos obtidos para a pirólise de uma mistura de resíduos poliméricos

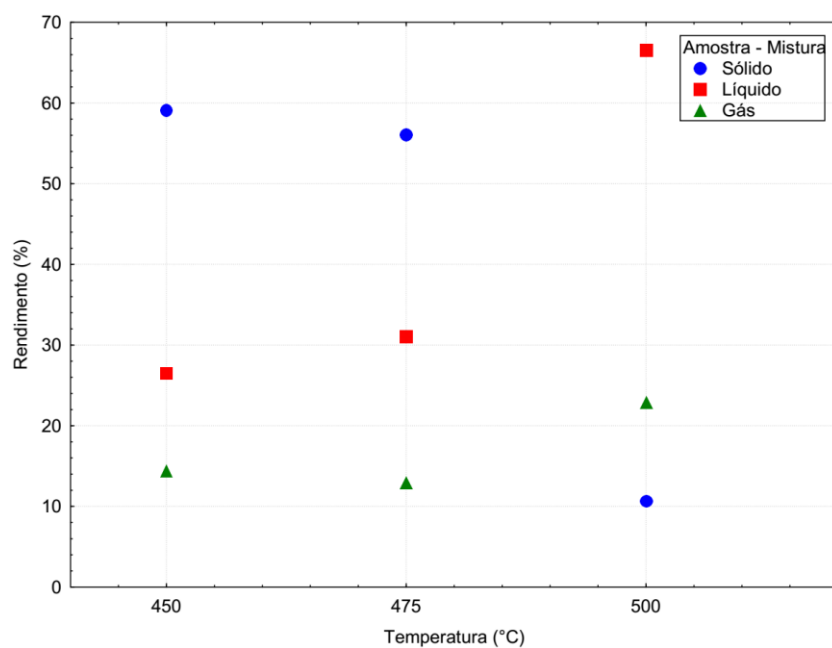
Amostra	T (°C)	% sólidos	% líquidos	% gases
Mistura (PEAD, PEBD, PEBDL e PP)	450	59,10	26,50	14,40
	475	56,05	31,00	12,95
	500	10,65	66,50	22,85

Fonte: autor.

O gráfico da Figura 60 apresenta as frações de produtos gerados na pirólise de uma mistura de polietileno e polipropileno em função da temperatura. De 450 °C para 475 °C não ocorreram grandes variações nas frações de sólido, líquido e gás. No entanto, em 500 °C houve o favorecimento da produção compostos voláteis condensáveis e não condensáveis (89,35 % da composição total).

Williams e Slaney (2007) pirolisaram a 500 °C uma mistura de cinco polímeros (PEAD, PP, PS, PET e PVC). Desta mistura, 48,7 % de óleo, 3,7 % de gases e 34,6 % de sólidos foram obtidos. Para a mistura de mesmos polímeros, porém em diferentes proporções e à temperatura de 700 °C, Williams e Williams (1997) obtiveram cerca de 75 % de óleo. Singh e Ruj (2016) realizaram a pirólise de PEAD, PEBD, PS e PET em temperaturas entre 450 °C e 600 °C e constataram que, com o aumento da temperatura, não houve alteração no volume de óleo obtido. Porém, ocorreu um aumento da densidade devido à maior formação de hidrocarbonetos pesados, na forma de aromáticos.

Na Figura 61 visualizam-se os produtos coletados da pirólise da mistura de resíduos plásticos composta por PEAD, PEBD, PEBDL e PP. Nas temperaturas de 450 °C e 475 °C observam-se óleos de coloração clara, contendo uma pequena parcela de óleos pesados no fundo do frasco. Embora em volume os óleos de 475 °C e 500 °C sejam parecidos, a fração mássica em 500 °C (66,5 %) foi consideravelmente maior. O aumento da temperatura proporcionou a geração de compostos condensáveis de maior peso molecular. As colorações do óleo e da fração sólida foram influenciadas principalmente pela fração de PEBD na mistura, devido à presença de aditivos.

Figura 60 – Rendimentos da pirólise de mistura de poliolefinas *versus* temperatura

Fonte: autor.

Figura 61 – Produtos obtidos na pirólise de mistura de resíduos poliméricos



Fonte: autor.

A qualidade dos produtos é imprescindível no desenvolvimento de tecnologias de reciclagem para a conversão de plásticos, aumentando assim seu valor agregado. Espera-se que as propriedades dos combustíveis derivados pirólise de plásticos sejam comparáveis às propriedades de combustíveis convencionais (poder calorífico, viscosidade, densidade, octanagem, entre outros). O óleo deve apresentar, por exemplo, uma viscosidade razoável para uma combustão adequada e eficiente. No caso de uma viscosidade elevada, o bombeamento do óleo é dificultado, o processo de queima é prejudicado e o resíduo gerado é alto. Para um óleo de baixa viscosidade, no entanto, a combustão incompleta ocorre e, assim, há uma perda de rendimento (LEE, 2006).

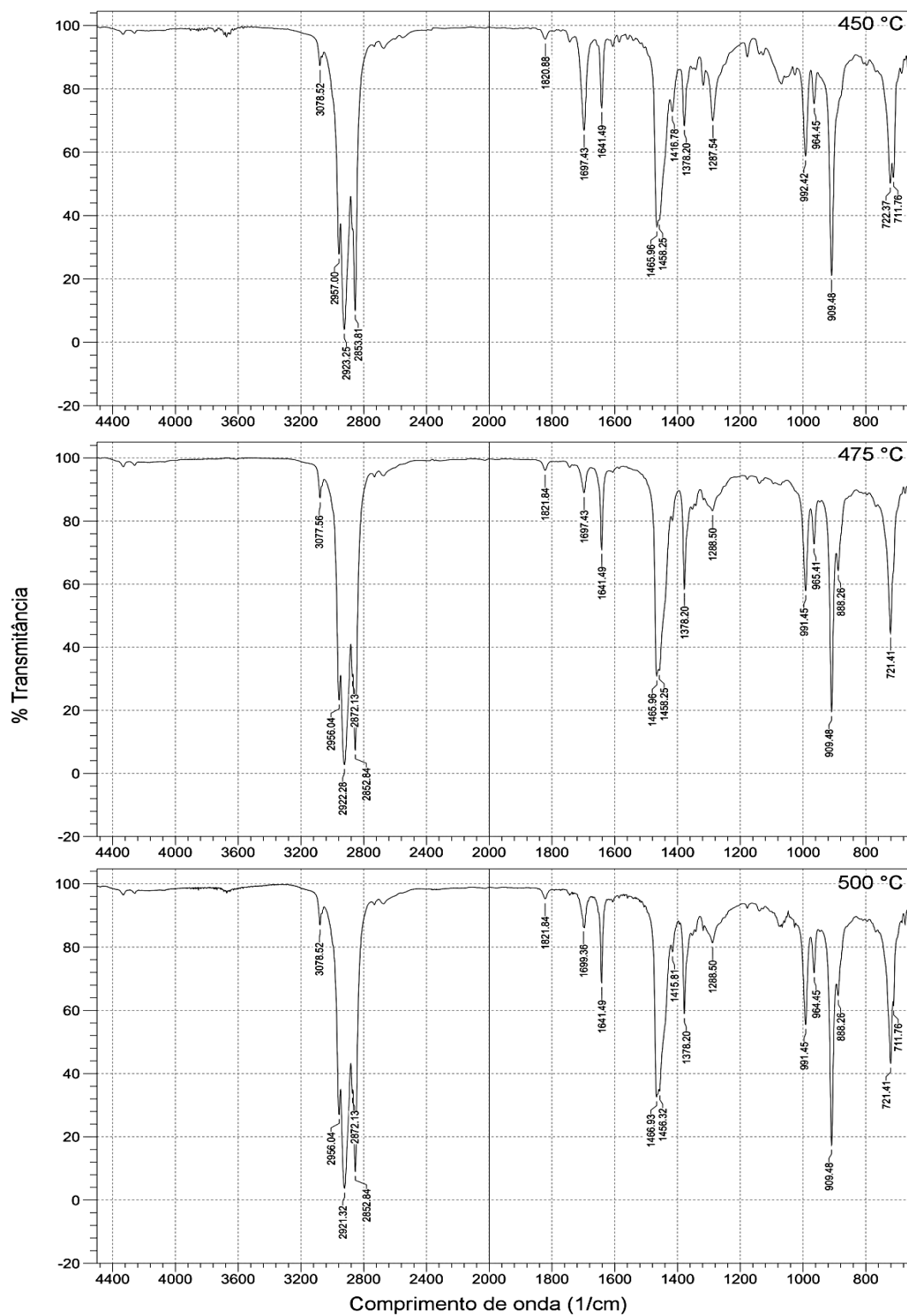
Também se faz necessário conhecer os rendimentos e a composição química dos produtos, pois eles são afetados pela composição e estrutura dos polímeros utilizados, bem como pela interação entre estes; pela presença de aditivos (plastificantes, antioxidantes, redutores de chama, corantes) ou de compostos passíveis de formar gases tóxicos (BLAZSÓ, 2006; WILLIAMS, 2006). Baseado na determinação desses diversos parâmetros, os produtos podem ser testados para se determinar a sua inserção no mercado consumidor (LEE, 2006).

4.3.3 Análises dos óleos por FTIR

Independente da temperatura utilizada na pirólise, os espectros dos óleos obtidos para um mesmo tipo de polímero não apresentaram diferenças significativas, como observado na Figura 62. Nesta figura são comparados os espectros de óleos de resíduo de PEAD pirolisado a temperaturas de 450, 475 e 500 °C. Os resultados são condizentes com os encontrados na literatura (AHMAD *et al.*, 2015; KUMAR e SINGH, 2011; MOTAWIE *et al.*, 2015; WILLIAMS e WILLIAMS, 1997) e indicam a presença de grupos funcionais relacionados a alcanos e alcenos.

Os espectros podem ser divididos em três regiões. A primeira compreende comprimentos de onda entre 1000 e 700 cm^{-1} e apresenta bandas de deformação C-H angular (722 cm^{-1} , 909 cm^{-1} e 991 cm^{-1}) característica de alcenos. No segundo intervalo, de 1700 a 1200 cm^{-1} , observam-se bandas características de deformação de C=C de alcenos (1466 cm^{-1} e 1641 cm^{-1}) e deformação angular simétrica de C-H (1378 cm^{-1} e 1456 cm^{-1}). Na terceira região, com comprimentos de onda variando de 3000 a 2800 cm^{-1} , ocorrem deformações axiais simétrica e assimétrica de -CH do grupo funcional alcanos próximas a 2853 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} , respectivamente. Em 2956 cm^{-1} ocorre uma banda de deformação axial C-H característica de um grupamento alceno (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

Figura 62 – FTIR dos óleos de PEAD obtidos a diferentes temperaturas de pirólise



Fonte: autor.

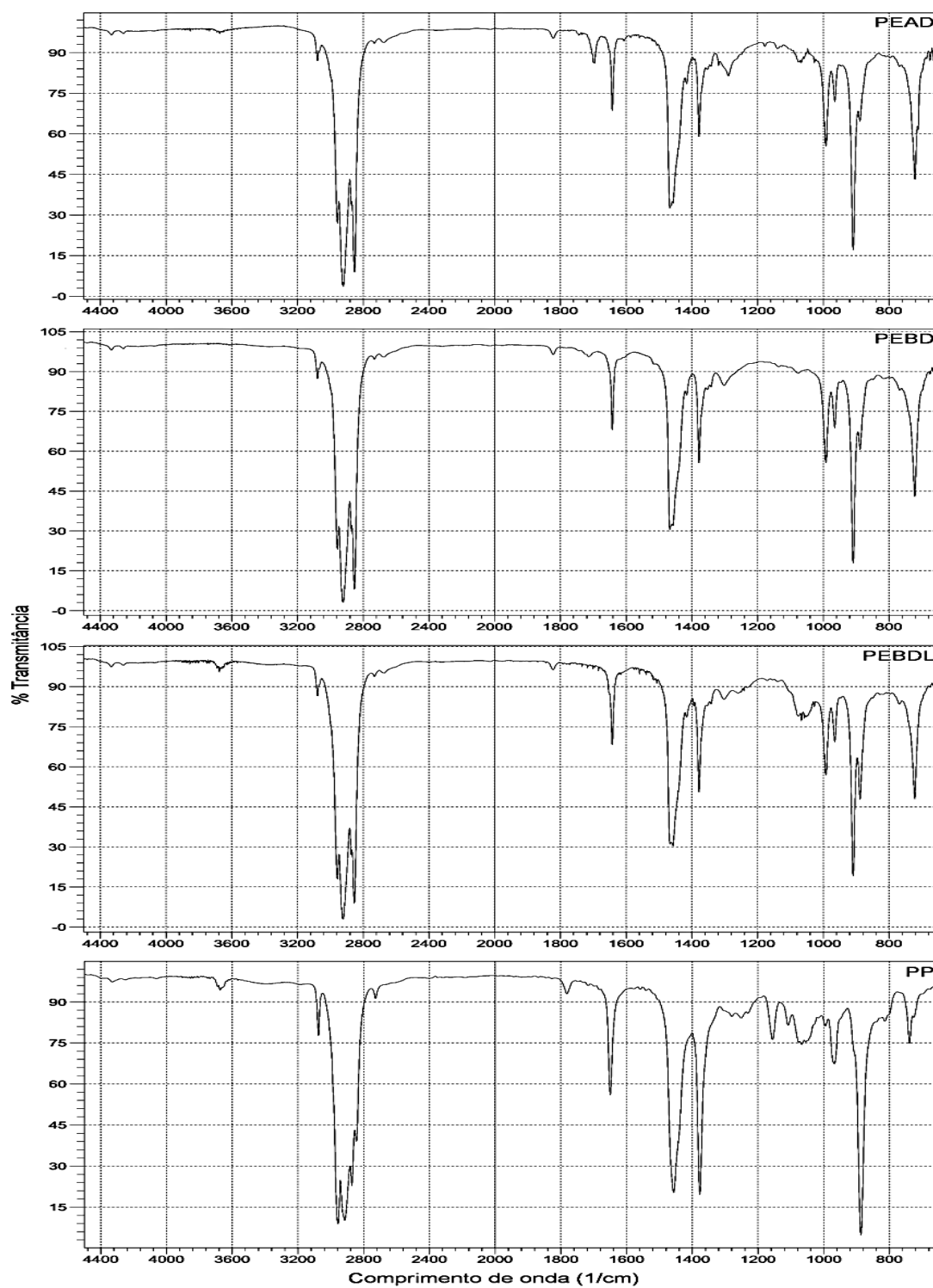
Na Figura 63 visualiza-se a análise composicional por FTIR dos óleos derivados da pirólise de polímeros individuais obtidos a 500 °C. Uma vez que o PEAD, o PEBD, o PEBDL e o PP possuem estruturas poliméricas parecidas e a sua degradação térmica produz compostos similares, os espectros de FTIR são bastante semelhantes. Os mesmos resultados foram obtidos por WILLIAMS e WILLIAMS (1997).

Os espectros exibem picos de absorção entre 3000-2840 cm^{-1} , correspondente a vibrações axiais de C-H, e indicam a presença de grupos funcionais $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e C-H de espécies alifáticas, como alcanos e alcenos. Picos entre 1700 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} referentes à deformação C=C confirmam a existência de alcenos no óleo. Na faixa de 1470-1370 cm^{-1} têm-se picos de vibrações axiais de C-H para grupos CH_2 . Os picos entre 1000 e 960 cm^{-1} sugerem vibrações axiais de alcenos. O pico de 887 cm^{-1} , mais evidenciado na amostra de PP, indica deformação angular fora do plano correspondente ao grupo funcional alceno. A região de 740 a 720 cm^{-1} sinaliza deformações de C-H, sugerindo a presença de anel aromático ou alceno oriundos de grandes cadeias de oligômero (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

A Figura 64 ilustra o espectro de FTIR para o óleo da pirólise a 475 °C de uma mistura de PEAD, PEBD, PEBDL e PP. Assim como ocorrido para os óleos de polímeros individuais, não houve discrepâncias entre os espectros de óleos obtidos a diferentes temperaturas. A mistura de plásticos simula a composição encontrada no resíduo sólido urbano do município de Santa Maria (RS). É de se esperar que a composição do óleo da mistura de resíduos plásticos seja reflexo da degradação destes polímeros. Foram encontradas bandas de grupos funcionais semelhantes às encontradas para os óleos da pirólise de plásticos individuais. Williams (2006) realizou testes de pirólise para uma mistura de polímeros contendo PEAD, PEBD, PP, PS, PET e PVC. O espectro de FTIR do óleo desta mistura sugeriu a ocorrência de interações entre os produtos da reação dos polímeros individuais, as quais resultaram em uma composição química um pouco diferente. No entanto, os polímeros degradam de forma parecida e, no geral, o espectro de FTIR não apresenta diferenças significativas quando comparado aos espectros dos óleos de polímeros individuais.

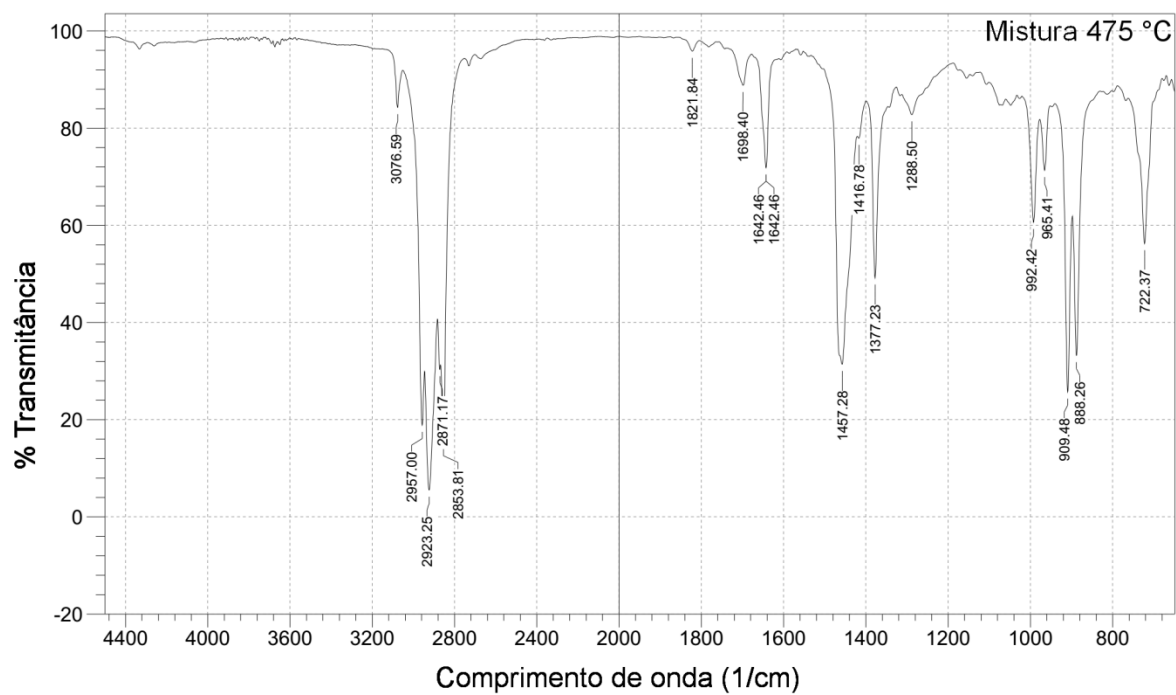
O processo de estabilização dos radicais após a cisão de ligações fracas C-C da estrutura das poliolefinas leva à formação de compostos insaturados. A presença de compostos com ligações C=C são evidenciados nos resultados de FTIR, pela alta concentração de alcenos no óleo resultante da pirólise (WILLIAMS, 2006).

Figura 63 – FTIR dos óleos de PEAD, PEBD, PEBDL e PP obtidos a 500 °C



Fonte: autor.

Figura 64 – FTIR do óleo da mistura de poliolefinas obtido a 475 °C



Fonte: autor.

5 CONCLUSÃO

O trabalho consistiu de uma série experimentos envolvendo polímeros presentes no resíduo sólido urbano, a fim de caracterizá-los e propor por meio da pirólise uma rota alternativa de reciclagem.

O estudo da análise térmica das amostras avaliou o comportamento dos materiais em função da temperatura. Da técnica de DSC, foram obtidos gráficos de fluxo de calor *versus* temperatura para os polímeros pós-uso, bem como para polímeros puros, cujos resultados foram utilizados como referência. Observou-se a presença de picos endotérmicos em intervalos característicos de cada amostra analisada, associados à temperatura de fusão. O PEAD apresentou picos em 131,77 °C e 133,84 °C, para amostra pura e pós-uso, respectivamente. Abaixo dessas temperaturas surgiram picos de polietilenos de baixa densidade e baixa densidade linear.

A T_m registrada para o PEBD pós-uso foi de 126,53 °C, valor superior ao encontrado para o PEBD puro (105, 18 °C) e mais próximo da região característica do PEBDL. Além disso, uma banda de pouca intensidade foi visualizada próxima a 115 °C, indício de que a amostra poderia ser uma blenda de PEBD e PEBDL. No processo de separação dos polímeros, PEBD e PEBDL não costumam ser distinguidos. Assim, é possível que as amostras consideradas como PEBD pós-uso sejam também compostas por PEBDL e por suas blendas. As maiores temperatura de fusão foram observadas para o polipropileno. O radical metil presente neste polímero altera suas propriedades, elevando a temperatura de fusão comparada aos demais polímeros analisados.

A partir das curvas de “perda de massa *versus* temperatura” da análise termogravimétrica, analisou-se o comportamento de degradação dos polímeros em atmosfera inerte. A derivada da curva de TGA auxiliou na interpretação dos resultados. Para todos os polímeros foi observada apenas uma etapa de degradação. Na curva de TGA este comportamento foi caracterizado pelo decaimento da fração mássica em um intervalo de temperatura. Na DTG, os pontos de início e fim da degradação puderam ser melhor observados, e o pico da curva indicou a temperatura em que a taxa de degradação foi máxima. As amostras de PEAD, PEBD e PEBDL degradaram entre 425 °C e 550 °C, atingindo uma taxa de máxima de degradação próxima a 530 °C. Para o PP, a degradação teve início em 400 °C, com término em 530 °C. Sua degradação máxima ocorreu pouco acima de 500 °C. Em todos os casos, as amostras não degradaram totalmente, sugerindo que a massa restante ao fim dos ensaios se deve à presença de impurezas e aditivos. Testes de termogravimetria em

diferentes taxas de aquecimento foram realizados em *pellets* de PEAD, mostrando a influência desta variável. Uma maior taxa leva à distribuição menos uniforme do calor na amostra, ocasionando o deslocamento da faixa de degradação para temperaturas mais elevadas. De forma a aumentar o rendimento da fração líquida na pirólise em batelada, foi selecionada uma faixa de temperatura entre os pontos de início de degradação e de máxima degradação dos polímeros. Assim, tanto os ensaios de pirólise analítica quanto os em reator batelada foram conduzidos nas temperaturas de 450 °C, 475 °C e 500 °C.

A Py-EGA/MS possibilitou o uso de uma quantidade menor de amostra comparada à TGA. Além disso, o acoplamento do pirolisador ao espectrômetro de massas viabilizou a obtenção de termogramas comparáveis às curvas de DTG, ao mesmo tempo em que foram registrados espectros característicos do polímero analisado. O termograma referente à amostra de PEBD sugeriu que a amostra se tratava de PEBDL, reforçando os resultados encontrados a partir da análise por DSC.

Dos ensaios de Py-GC/MS foram obtidos pirogramas para cada amostra de polímero pirolisada em diferentes temperaturas. Aliados aos valores de tempo de retenção, os padrões de fragmentação registrados no espectro de massas auxiliaram na análise composicional dos produtos gerados durante a pirólise. A degradação de poliolefinas está associada ao processo de cisão aleatória, em que fragmentos contendo diversos números de carbono são formados. Para todas as amostras, uma série de alcanos, alcenos e alcadienos na faixa de óleos leves (C₆-C₁₂) e pesados (C₁₃-C₁₉) foi obtida. Com o aumento da temperatura, notou-se sua influência no processo de cisão aleatória. Temperaturas mais altas promoveram a cisão dos hidrocarbonetos em moléculas de menor tamanho. Este comportamento foi melhor evidenciado na pirólise do polipropileno, em que níveis elevados de compostos como o propeno e o n-pentano foram identificados. A presença do radical metil e de carbonos terciários na estrutura do PP fazem este polímero ser mais suscetível à degradação e a formação de alcenos e alcadienos em maior grau que na pirólise do polietileno.

Os ensaios de pirólise em batelada foram realizados com amostras de polímeros individuais e com uma mistura de poliolefinas cuja composição simulou a presente do resíduo sólido urbano. Coletaram-se as amostras de líquido e de sólido. A fração de gases foi obtida através de balanço de massa. Em todos os polímeros, a elevação da temperatura da pirólise acarretou na redução da fração de sólidos, com o conseqüente aumento das frações de líquidos e gases. Das amostras de PEAD, PP e da mistura dos polímeros pirolisadas em 500 °C resultaram frações líquidas de menor volume, porém com maior massa que as frações obtidas em temperaturas inferiores. O aumento da taxa de degradação levou à formação de compostos

condensáveis de alto peso molecular, os quais foram carreados pelo gás de arraste em direção ao condensador, unindo-se à fração de líquidos coletada. Os maiores rendimentos de líquidos foram obtidos na pirólise de PP. Para as temperaturas de 450 °C, 475 °C e 500 °C, os óleos compuseram 64,50 %, 74,50 % e 80,50 % do total de produtos, respectivamente. Estes valores estão próximos ou muito acima daqueles encontrados em 500 °C para o PEAD (65 %), o PEBD (56,5 %), o PEBDL (47 %) e para a mistura dos quatro polímeros (66,50 %). Os óleos obtidos em temperaturas de 450 °C e 475 °C tinham coloração clara, exceto para as amostras de PEBD e da mistura. Os aditivos, principalmente pigmentos, presentes nas embalagens plásticas de PEBD, interferiram na coloração e na viscosidade dos produtos sólidos e líquidos. De forma a melhorar a qualidade final dos produtos, fazem-se necessários processos de purificação.

Os óleos da pirólise em batelada foram analisados por FTIR. Os espectros apresentam bandas semelhantes para todas as amostras analisadas. Os resultados obtidos reforçaram os encontrados por meio da técnica de Py-GC/MS e indicaram que a degradação das poliolefinas levou à formação de alcanos e alcenos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a complementar os resultados obtidos no presente trabalho, são sugeridos para trabalhos futuros:

- A otimização do processo de pirólise em reator batelada para maior rendimento de líquidos, avaliando a influência das variáveis tempo de reação e taxa de aquecimento, além da temperatura;

- A análise cromatográfica mais aprofundada dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise de polímeros pós-uso, para verificação de quais aditivos e impurezas estão presentes;

- Remoção dos aditivos presentes nos produtos sólidos e líquidos através de processos de filtração e destilação;

- Determinação do peso molecular dos produtos sólidos através da técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC);

- A análise de propriedades físicas e combustíveis dos óleos obtidos na pirólise, tais como densidade, viscosidade, ponto de fulgor, poder calorífico e teor de cinzas para comparação com as propriedades de óleos disponíveis no mercado;

- Realização de experimentos de pirólise com polímeros pós-uso em extrusora para estudo da capacidade de produção;

- Aplicação dos óleos da pirólise de polímeros pós-uso em motores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A. S.; SHUBAR, S. D. A. Pyrolysis of High-density Polyethylene for the Production of Fuel-like Liquid Hydrocarbon. *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.*, v. 9, n. 1, p. 23–29, 2008.

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2015. São Paulo, Brasil, 2016.

ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; EL BOUADILI, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energ. Conver. and Manag.*, v. 51, n. 7, p. 1363–1369, 2010.

ACHILIAS, D. S.; ROUPAKIAS, C.; MEGALOKONOMOS, P.; LAPPAS, A. A.; ANTONAKOU, V. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J. Hazard. Mater.* v. 149, p. 536–542, 2007.

ADRADOS, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; LÓPEZ, A.; LARESGOITI, M. F.; TORRES, A. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Manag.*, v. 32, n. 5, p. 826–832, 2012.

AGBLEVOR, F. A.; BESLER, S. Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils. *Energy & Fuels*, v. 10, n. 2, p. 293–298, 1996.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; SAN MIGUEL, G. Analysis of products generated from the thermal and catalytic degradation of pure and waste polyolefins using Py-GC/MS. *J. Polym. Environ.*, v. 15, n. 2, p. 107–118, 2007.

AHMAD, I.; KHAN, M. I.; KHAN, H.; ISHAQ, M.; TARIQ, R.; GUL, K.; AHMAD, W. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *Int J Green Energy*, v. 12, n. 7, p. 663–671, 2015.

AIRES, R. D.; LOPES, T. A.; BARROS, R. M.; CONEGLIAN, C. M. R.; SOBRINHO, G. D.; TONSO, T.; PELEGRINI, R. Pirólise. Faculdades Integradas Claretianas. Rio Claro, SP, Brasil, 2003.

AMI CONSULTING. Global polymer demand: an AMI consulting data report. Applied Market Information Ltd. United Kingdom, 2014.

ANDRADY, A. L. *Plastics and the environment*. Hoboken, N.J. Wiley Interscience, 2003. 792 p.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento Técnico - Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos. Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999 - Diário Oficial da União, 20 mai. 1999.

ARABIOURRUTIA, M.; ELORDI, G.; LOPEZ, G.; BORSSELLA, E.; BILBAO, J.; OLAZA, M. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 230–237, 2012.

Associação Brasileira de Norma Técnicas – ABNT. Projeto de revisão NBR 13230: simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 2006. 8 p.

BARRIOS, V. A. E.; MÉNDEZ, J. R. R.; AGUILAR, N. V. P.; ESPINOSA, G. A.; RODRÍGUEZ, J. L. D. FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), InTech, 2012, p. 195-212.

BAYLER, G. *Handbook of Fire Protection Engineering*, Society of Fire Protection Engineers (National Fire Protection Association, Eds.), Quincy, MA, p. 165-187, 1988.

BHARGAVA, R.; WANG, S.; KOENING, J. L. FTIR Microspectroscopy of polymeric systems. *Adv. Polym. Sci.*, v. 163, p. 137-191, 2003.

BLAZSÓ, M. Composition of Liquid Fuels Derived from the Pyrolysis of Plastics. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. p. 315-344, 2006.

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis, In: GABBOTT, P. (Org.). *Principles and applications of thermal analysis*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008, p. 87-118.

BRASIL. Lei Federal n°. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n°. 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2 ago. 2010.

BRIDGWATER, A. V.; EVANS, G. D. An assessment of thermochemical conversion systems for processing biomass and refuse. Energy Technology Support Unit, Harwell, Oxford. p. 122–129, 1993.

BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 6th ed. Butterworth Scientific, London, 1995, 896 p.

BUEKENS, A. Introduction to feedstock recycling of plastics, in: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.) *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006.

CAPONERO, J. *Reciclagem de pneus*. 2002. 164 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 2002.

CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem. *Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado*. 2ª Ed.. São Paulo: IPT, 2000. 370 p.

COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; QUEIROZ, G. C. *Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 119-125, 2008.

CONESA, J. A.; MARCILLA, A.; FONT, R. Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor. *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, v. 30, n. 1, p. 101–120, 1994.

CORSTEN, M. A. M.; WORRELL, E.; van DAEL, J. C. M. The potential for Waste Management in Brazil to minimize GHG emissions and maximize reuse of materials. MWH B.V. and Utrecht University, Netherlands, 2012.

CROMPTON, T. R. Polymer reference book. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2006. 722 p.

CROMPTON, T. R. Determination of additives in polymers and rubbers. iSmithers Rapra Publishing, 2007. 450 p.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 72, n. 1, p. 97–102, 2004.

DOAK, K. W. – “Ethylene polymers”. In: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. – “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John-Wiley & Sons, New York, v. 6, 1986.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, p. 1-10, 2002.

FRONTIER LABORATORIES Ltd. F-Search System - “All-In-One” (PY-1110E) (Mass Spectral Libraries for Polymers and Additives, and Search software) – Operations Manual. Ver. 3.0. Frontier Laboratories Ltd. 2009. 68 p.

FRONTIER LABORATORIES Ltd. Multi-Shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030D Operation Manual. Ver. 1.26. Frontier Laboratories Ltd. [201-].

FRONTIER LABORATORIES Ltd. Multi-Shot Pyrolyzer[®] EGA/PY-3030D. [S.l.] Frontier Laboratories, 2013.

GABBOTT, P. A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. In: GABBOTT, P. (Org.). Principles and applications of thermal analysis. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008, p. 1-50.

GONÇALVES, C. K. Pirólise e Combustão de Resíduos Sólidos. 2007. 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; JIMÉNEZ-MORILLO, N. T.; DE LA ROSA, J. M.; ALMENDROS, G.; GONZÁLEZ-VILA, F. J. Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of polyethylene. *J. Chromatogr. A*, v. 1388, p. 236–43 (2015).

GOODSHIP, V. Introduction to Plastics Recycling. 2nd ed. Shrewsbury: Smithers Rapra, 2007. 180 p.

HANTON, S. D. Mass Spectrometry of Polymers and Polymer Surfaces. *Chem. Rev.* v. 101, p. 527–569, 2001.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada. Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos. Relatório de Pesquisa. Brasília, 2012.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, v. 5, n. 12, p. 4952-5001, 2012.

JAKAB, E.; VARHEGYI, G.; FAIX, O. Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 56, n. 2, p. 273-285, 2000.

JOPPERT, N.; DA SILVA, A. A.; DA COSTA MARQUES, M. R. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Manag.*, v. 36, p. 166–176, 2015.

JUNG, C. G.; FONTANA, A. Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. 249-283, 2006.

KAHLOW, S. Pirólise de Polipropileno Pós-Consumo Visando a Obtenção de Novos Produtos. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, PR, nov. 2007.

KAMINSKY, W. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor. *Resour. Recov. and Conserv.*, v. 5, p. 205-216, 1980.

KATSUMI, N.; YONEBAYASHI, K.; OKAZAKI, M.; NISHIYAMA, S.; NISHI, T.; HOSAKA, A.; WATANABE, C. Characterization of soil organic matter with different degrees of humification using evolved gas analysis-mass spectrometry. *Talanta*, v. 155, p. 28-37, 2016.

KHAGHANIKAVKANI, E.; FARID, M. M. Thermal Pyrolysis of Polyethylene: Kinetic Study. *Energy Sci. Tech.*, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2011.

KIM, B.-H.; YOON, K.; MOON, D. C. Thermal degradation behavior of rigid and soft polyurethanes based on methylene diphenyl diisocyanate using evolved gas analysis-(gas chromatography)–mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 98, p. 236–241, 2012.

KO, F.; WAN, Y. Introduction to nanofiber materials. 1st ed. Cambridge University Press, UK; 2014. 282 p.

KPERE-DAIBO, T. S. Plastic catalytic degradation study of the role of external catalytic surface, catalytic reusability and temperature effects. Doctoral thesis, University of London Department of Chemical Engineering University College London, WC1E 7JE, 2009.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis - Brazilian Journal of Chemical Engineering v. 28, n. 4, p. 659 - 667, October - December, 2011.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products. *J. Pet. Eng.* 2013, 1–7, 2013.

KUNWAR, B.; CHENG, H. N.; CHANDRASHEKARAN, S. R.; SHARMA, B. K. Plastics to fuel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v.54, p. 421–428, 2016.

LARKIN, P. Infrared and Raman Spectroscopy; principles and spectral interpretation Elsevier, Oxford, 2011, 230 p.

LECHNER, M. D. Polymers. *In: MARTIENSSEN, W.; WARLIMONT, H. (Org.). Springer handbook of condensed matter and materials data.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 477–522.

LEE, K.-H. Thermal and Catalytic Degradation of Waste HDPE. *In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels.* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. p. 129-160, 2006.

LEE, K.-H.; NOH, N.-S.; SHIN, D.-H.; SEO, Y. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent CAT catalyst. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 78, p. 539 -544, 2002.

LEE, K.-H.; SHIN, D.-H. Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction. *Waste Manag.* v. 27, p. 168–176, 2007.

LUNDQUIST, L.; LETERRIER, Y.; SUNDERLAND, P.; MANSON, J. E. Life cycle engineering of plastics: technology, economy and the environment, Oxford; N.Y., Elsevier, 2000.

MADER, F. W.; Plastics waste management in Europe. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* v. 57, p. 15-31, 1992.

MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M. S. Identification and quantification of polymers in waste plastics using differential scanning calorimetry. *In: Preprints of Symposia-Division of Fuel Chemistry American Chemical Society*, v. 42, p. 1028-1032, 1997.

MASTRAL, J. F.; BERRUECO, C.; CEAMANOS, J. Theoretical prediction of product distribution of the pyrolysis of high density polyethylene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 80, p. 427–438, 2007.

MISKOLCZI, N. Kinetic Model of the Chemical and Catalytic Recycling of Waste Polyethylene into Fuels. *In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels.* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. p. 225-247, 2006.

MISKOLCZI, N.; ANGYAL, A.; BARTHA, L.; VALKAI, I.; Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor, *Fuel Process. Technol.*, v. 90, n. 7–8, p. 1032-1040, 2009.

MOLDOVEANU, S. C. Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers. USA: Elsevier, 2005. 697 p.

MOTAWIE, M.; HANAFI, S. A.; ELMELAWY, M. S.; AHMED, S. M.; MANSOUR, N. A.; DARWISH, M. S.; ABULYAZIED, D. E. Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels. *Egypt. J. Pet.*, v. 24, n. 3, p. 353–361, 2015.

NEVES, C. J. A. - Resistência química de PE's a vários reagentes químicos. Boletim Técnico nº13 – OPP Petroquímica S.A. ago. 1999.

OAKES, W. G.; RICHARDS, R. B. The Thermal Degradation of Ethylene Polymers. *J. Chem. SOC.*, p. 2929-2935, 1949.

OJOLO, S. J., BAMGBOYE, A. I., AIYEDUN, P. O.; OGUNYEMI, A. P. Pyrolysis of shredded plastic waste. In: Proceedings of the 7th Africa-America International conference on manufacturing Technology, Port-Harcourt, Nigeria. v. 1, p. 412-518, 2004.

OLIVEIRA, C. B. R. Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil. 2012. 91 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, M. L.; CABRAL, L. L.; LEITE, M. C. A. M.; MARQUES, M. R. C. Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 4, p. 297-304, 2009.

ONWUDILI, J. A.; INSURA, N.; WILLIAMS, P. T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 86, p. 293–303, 2009.

OSSWALD, T. A.; MENGES, G. Material science of polymers for engineers. 3rd ed. Hanser Verlag, München, 2012. 595 p.

PANAGIOTOU, T.; LEVENDIS, Y.A.; CARLSON, J.; DUNAYEVSKIY, Y. M.; VOUIROS, P. Aromatic hydrocarbon emissions from the burning poly(styrene), poly(ethylene), and PVC particles at high temperatures. *Combust. Sci and Tech.*, v. 1116-117, p.91-128, 1996.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel - A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products— A world prospective. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v.14, 233–248, 2010.

PANDA, A.K.; SINGH. R.K. Experimental Optimization of Process for the Thermo-catalytic Degradation of Waste Polypropylene to Liquid Fuel. *Advances in Energy Engineering (AEE)*, 1, p. 74–84, 2013.

PARADELA, F. M. R. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PLASTICS EUROPE. Plastics – the Facts 2012 - An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. Belgium, 2012.

PLASTICS EUROPE. Plastics – the Facts 2015 - An analysis of European plastics production, demand and waste data. Belgium, 2015.

POLCE, M. J.; WESEMIOTIS, C. Introduction to mass spectrometry of polymers. In: MONTAUDO, G.; LATTIMER, R. P. (org.). Mass spectrometry of polymers, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002, p 1-29.

PREDEL, M.; KAMINSKY, W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 70, n. 3, p. 373-385, 2000.

RANZI, E.; DENTE, M.; FARAVELLI, T.; BOZZANO, G.; FABINI, S.; NAVA, R.; COZZANI, V.; TOGNOTTI, L. Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 40-41, p. 305–319, 1997.

RIBEIRO, S. G. Waste management in Brazil. Presentation at the WTERT 2010 bi-annual meeting at Columbia University, New York City, October 7-8, 2010.

SARKER, M.; RASHID, M. M. Mixture of LDPE , PP and PS Waste Plastics into Fuel by Thermolysis Process. *Int. J. Eng. Technol. Res.*, v. 1, p. 1–16, 2013.

SCHEIRS, J. Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. p. 381-433, 2006.

SCOTT, D. S.; CZERNIK, S. R.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. St. A. G. *Energy Fuels*, 4, 407-411, 1990.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; GARAGORRI, E. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58-59, 789–801, 2001.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M.; SAN MIGUEL, M. An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py–GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 74, p. 370 -378, 2005.

SHIONO, A.; HOSAKA, A.; WATANABE, C.; TERAMAE, N.; NEMOTO, N.; OHTANI, H. Thermoanalytical characterization of polymers: A comparative study between thermogravimetry and evolved gas analysis using a temperature-programmable pyrolyzer. *Polym. Test.* v. 42, 54–61, 2015.

SILVEIRA, A. V. M. Aplicação da separação eletrostática na reciclagem de resíduos poliméricos e baterias de íon de lítio. 2016. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed. John Wiley & Sons, New York, 2005, 550 p.

SINGH, R. K.; RUJ, B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *Fuel*, v. 174, p. 164–171, 2016.

SOJÁK, L.; KUBINEC, R.; JURDÁKOVÁ, H.; HÁJEKOVÁ, E.; BAJUS, M. GC-MS of polyethylene and polypropylene thermal cracking products. *Petroleum & Coal*, v. 48, n. 1, p. 1-14, 2006.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia na reciclagem de polímeros. *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, 65-72, 2005.

STREIT, A. F. M. Resíduos poliméricos: quantificação caracterização, lavagem e tratamento do efluente gerado no processo. 2016. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

SYAMSIRO, M.; SAPTOADI, H.; NORSUJANTO, T.; NOVIASRI, P.; CHENG, S.; ALIMUDDIN, Z.; YOSHIKAWA, K. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia*, v. 47, p. 180–188, 2014.

THEODORE, L.; REYNOLDS, J. Introduction to Hazardous Waste Incineration, 1st ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1987.

TSUGE, S.; OHTANI, H. Structural characterization of polymeric materials by Pyrolysis-GC/MS. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 58, n. 1, p. 109-130, 1997.

TSUGE, S.; OHTANI, H.; WATANABE, C. Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates. 1st ed. Elsevier, Amsterdam, 2011. 420 p.

TSUKAME, T.; EHARA, Y.; SHIMIZU, Y.; KUTSUZAWA, M.; SAITOH, H.; SHIBASAKI, Y. Characterization of microstructure of polyethylenes by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, v. 299, n. 1-2, p. 27–32, 1997.

UDDIN, M. A. KOIZUMI, K.; MURATA, K.; SAKATA, Y. Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 56, n. 1, p. 37–44, 1997.

UDEN, P. C. Nomenclature and terminology for analytical pyrolysis. *Pure Appl. Chem.* v. 65, p. 2405-2409, 1993.

WALENDZIEWSKI, J. Engine fuel derived from plastics by thermal treatment. *Fuel*, v. 81, p.473 -481, 2002.

WALENDZIEWSKI, J. Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. p. 111-128, 2006.

WALENDZIEWSKI, J., STEININGER, M., Thermal and catalytic conversion of waste polyolefins. *Catalysis Today*, v. 65, p. 323-30, 2001.

WALLIS, M. D.; BHATIA, S. K. Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 92, n. 9, p. 1721–1729, 2007.

WAMPLER, T. P. Pyrolysis gas chromatography. In: POOLE, C. (org.), *Gas chromatography*. Elsevier, Oxford, UK, 2012, p. 291-306.

WANG, H.; CHEN, D.; YUAN, G.; MA, X.; DAI, X. Morphological characteristics of waste polyethylene/polypropylene plastics during pyrolysis and representative morphological signal characterizing pyrolysis stages. *Waste Manag.* 33, 327–339, 2013.

WILLIAMS, E. A.; WILLIAMS, P. T. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 70, n. 1, p. 9–20, 1997.

WILLIAMS, P. T. Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. p. 285-313, 2006.

WILLIAMS, P. T.; SLANEY, E. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resour. Conserv. Recycl.* v. 51, p. 754–769, 2007.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy & Fuels*, v. 13, p. 188-196, 1999.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. Recycling plastic waste by pyrolysis. *J. Inst. Energy*, v. 71, p. 81-93, 1998.

ZHOU, G.; ROBY, S. Study on the Removal of Metals from Pyrolysis Oil with Ion-Exchange Resins at Ambient Conditions. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 2, p. 1002-1005, 2016.