

# Co-pirólise de Resíduos de Polietileno com Gasóleo Pesado da Bacia de Campos

Débora da S. Carneiro, Mônica R. da C. Marques  
Laboratório de Tecnologia Ambiental, UERJ

**Resumo:** Neste estudo, quatro misturas de PEBD pós-consumo com gasóleo pesado da Bacia de Campos, em diferentes proporções, foram submetidas à pirólise em atmosfera inerte a 550 °C. Os líquidos pirólíticos foram caracterizados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). A pirólise do gasóleo puro forneceu elevado teor de resíduo e apenas 4% hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel. Por outro lado, a pirólise da mistura de gasóleo com PEBD (na proporção 1/0,5 em m/m) forneceu 20% de hidrocarbonetos leves com elevada produção de óleo pirolítico (96%). Desta forma, pode-se concluir que a pirólise de resíduos plásticos com gasóleo pesado pode ser uma tecnologia promissora não apenas para aumentar a formação de hidrocarbonetos leves derivados de gasóleo pesado como também para o reaproveitamento de resíduos plásticos.

**Palavras-chave:** *Co-pirólise, resíduo plástico, polietileno.*

## Co-pyrolysis of Polyethylene Waste with the Campos Bacia Heavy Oil

**Abstract:** In this study, four mixtures of LDPE post consumer with heavy gas from the Campos Basin, in different proportions, were subjected to pyrolysis in an inert atmosphere at 550 °C. The pyrolytic liquids were characterized by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). Pyrolysis of pure diesel supplied large amounts of waste oil and only 4% in the range of diesel. On the other hand, the pyrolysis of LDPE mixture of diesel (at the ratio 1/0,5 m/m) provided 20% of light hydrocarbons with high production of pyrolytic oil (96%). The formation of high levels of paraffins and olefins in the range of diesel oil during the co-pyrolysis suggests a promising technology for recycling of plastic waste.

**Keyword:** *Co-pyrolysis, plastic waste, polyethylene.*

## Introdução

Um dos maiores problemas que a humanidade vem enfrentando e tem se preocupado atualmente é o impacto ambiental negativo causado pela grande geração de resíduos sólidos<sup>[1]</sup>.

Os plásticos se tornaram materiais indispensáveis para o homem atual e suas aplicações no campo industrial crescem continuamente. Em 2008, o consumo de resinas termoplásticas, no Brasil, foi de 27,5 kg *per capita*<sup>[2]</sup>. No entanto, o descarte de embalagens plásticas no lixo comum provoca um aumento significativo no volume de resíduos sólidos acumulados nos aterros.

O plástico não é apenas um material de difícil decomposição no meio ambiente, mas também prejudica o procedimento de degradação de outros materiais<sup>[3,4]</sup>. Nos aterros, além de dificultar a compactação do lixo, a impermeabilidade do plástico dificulta as trocas gasosas, criando barreiras para a decomposição dos materiais biodegradáveis<sup>[5]</sup>.

Diferentes alternativas estão sendo consideradas para a redução do impacto ambiental de resíduos plásticos<sup>[5,6]</sup>. No Brasil, a reciclagem mecânica é a mais utilizada. Nesse processo o material descartado é novamente transformado em grânulos para a fabricação de outros produtos<sup>[7]</sup>. A reciclagem energética, preferida em alguns países como o Japão, consiste num processo tecnológico de recuperação da energia contida nos resíduos plásticos, através da sua combustão<sup>[8]</sup>. Entretanto, a combustão descontrolada pode gerar vários poluentes tóxicos. Finalmente, na reciclagem química, o artefato pós-consumo é convertido em produtos que podem ser utilizados como matérias primas em outros processos. No caso da pirólise, o resíduo é aquecido em atmosfera inerte causando sua despolimerização e craqueamento<sup>[9,10]</sup>. Resíduos de poliolefinas, por exemplo, podem produzir uma mistura de hidrocarbonetos leves com ponto de ebulição na faixa de temperatura entre 35 a 360 °C dependendo das condições de pirólise<sup>[11]</sup>.

A pirólise de resíduos plásticos apresenta algumas vantagens sobre as demais tecnologias de reciclagem de plásticos, além da possibilidade dos produtos serem utilizados como matérias primas nas refinarias e/ou nas indústrias químicas. Do ponto de vista energético, o processo é autossuficiente, uma vez que os gases produzidos podem ser reaproveitados no sistema como fonte de calor. Outra vantagem é que o processo aceita qualquer tipo de resíduo plástico, até mesmo misturas de artefatos à base de diferentes polímeros<sup>[12]</sup>.

A pirólise de resíduos plásticos com combustível fóssil (carvão ou gasóleo leve), denominada co-pirólise, tem sido muito investigada por apresentar resultados bastante promissores. Normalmente, se obtém uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de baixa viscosidade<sup>[12-14]</sup>.

Com a expansão da economia mundial, a indústria do petróleo vem procurando atender cada vez mais a demanda crescente por hidrocarbonetos leves e por produtos petroquímicos básicos<sup>[15]</sup>. No Brasil, o local com maior incidência de óleos está em águas profundas da Bacia de Campos, RJ, que produz cerca de 90% de todo o petróleo nacional. Entretanto, este petróleo, por possuir elevada densidade relativa e ser muito viscoso, tem menor valor de mercado quando pirolisado, produz elevado percentual de resíduos sólidos carbonáceos (acima de 15%)<sup>[16]</sup>.

Devido a esta problemática, novas tecnologias devem ser desenvolvidas para maximizar o craqueamento do óleo pesado brasileiro. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial da técnica de co-pirólise de resíduos plásticos pós-consumo com gasóleo pesado para obtenção de hidrocarbonetos da fração óleo diesel.

**Autor para correspondência:** Mônica R. da C. Marques, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: monica@pesquisador.cnpq.br

## Parte Experimental

A amostra de gasóleo pesado do Campo de Marlim, proveniente da Bacia de Campos e doada pela Petrobras, foi utilizada como recebida. Este óleo possui alta viscosidade e API de 16,6°.

Os frascos para água de injeção para uso hospitalar de PEBD pós-consumo foram picotados manualmente e utilizados sem nenhum tratamento prévio.

### Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimetria (TG) da amostra de PEBD pós-consumo foi realizada em um equipamento SDT 2960 da TA Instruments. As condições de análise foram: aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>, fluxo de gás de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

### Co-pirólise do resíduo plástico com gasóleo

Amostras contendo 1,0000 g de gasóleo e diferentes proporções de PEBD pós-consumo (aproximadamente 10 a 7%) foram pirolisadas sob atmosfera de nitrogênio a 550 °C por 15 minutos. A unidade de pirólise (Figura 1) é constituída basicamente de um forno vertical e um reator de aço<sup>[17]</sup>. Pela extremidade superior do reator, foi adaptada uma válvula para entrada do gás nitrogênio (fluxo de 20 mL/min) e na extremidade inferior um condensador de vidro imerso em um banho de gelo para recolhimento do líquido pirolítico. O sistema opera com base nas normas ASTM D3907-03<sup>[18]</sup>.

Após 15 minutos de pirólise, o líquido coletado no condensador imerso em banho de gelo foi caracterizado por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A eficiência da pirólise foi avaliada considerando a quantidade mássica percentual de produtos líquidos, gasosos e sólidos gerados.

As análises por CG-EM foram realizadas em um equipamento Varian 1200 L, utilizando uma coluna capilar DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) com a fase estacionária composta por 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano; gás de arraste hélio (pressão de 54 kPa e vazão de 1 mL/min, volume de injeção de 1 μL e modo split 1:20). As condições cromatográficas foram 250 °C a temperatura da interface, gradiente de temperatura da coluna: 40 °C (2 minutos); 10 °C/min até 200 °C (0 minuto); 20 °C/min até 300 °C (10 minutos). A identificação dos compostos foi efetuada comparando-se o espectro de massas de cada composto obtido com os dados da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library, 2005* (Fabricação Varian Inc.).

A fração de óleo diesel foi determinada por cromatografia gasosa de alta resolução – CGAR (equipamento Fabricação Agilent modelo 6820), a partir da área dos picos referentes aos hidrocarbonetos na faixa de C-9 a C-23. As condições cromatográficas foram: coluna capilar DB-5 (25 m × 0,20 mm × 0,33 μm); gás de arraste nitrogênio; temperatura do injetor = 200 °C; temperatura do detector = 310 °C; gradiente de temperatura da coluna - 100 °C (5 minutos); 5 °C/min até 300 °C (0 minuto). Foi utilizado dodecano (*Aldrich*) como padrão externo.

Todas as amostras foram pirolisadas e analisadas em triplicatas e os percentuais obtidos representaram as médias das respectivas áreas.

A análise por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR (*Perkin Elmer FTIR number one*) foi realizada sobre célula de KBr empregando-se 32 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, no intervalo espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

## Resultados e Discussão

A análise de termogravimetria (TG) do resíduo de PEBD foi realizada visando estabelecer a faixa de temperatura na qual o

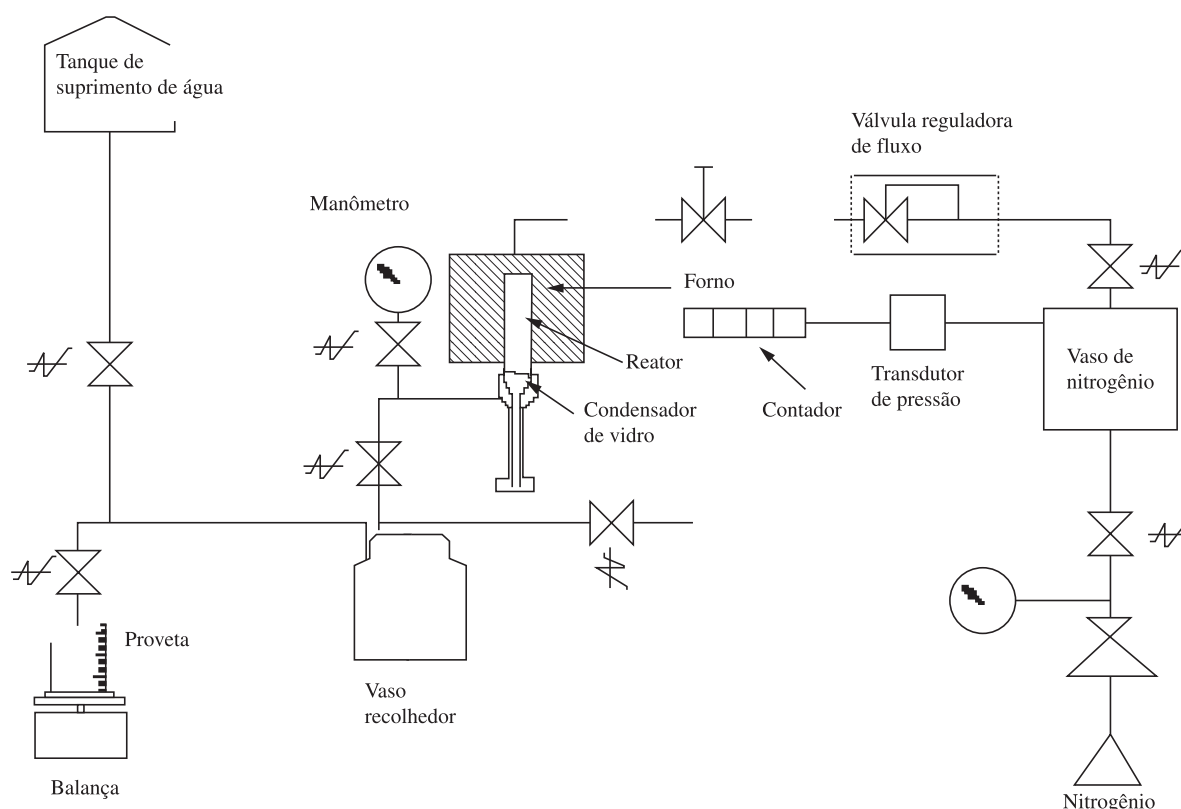
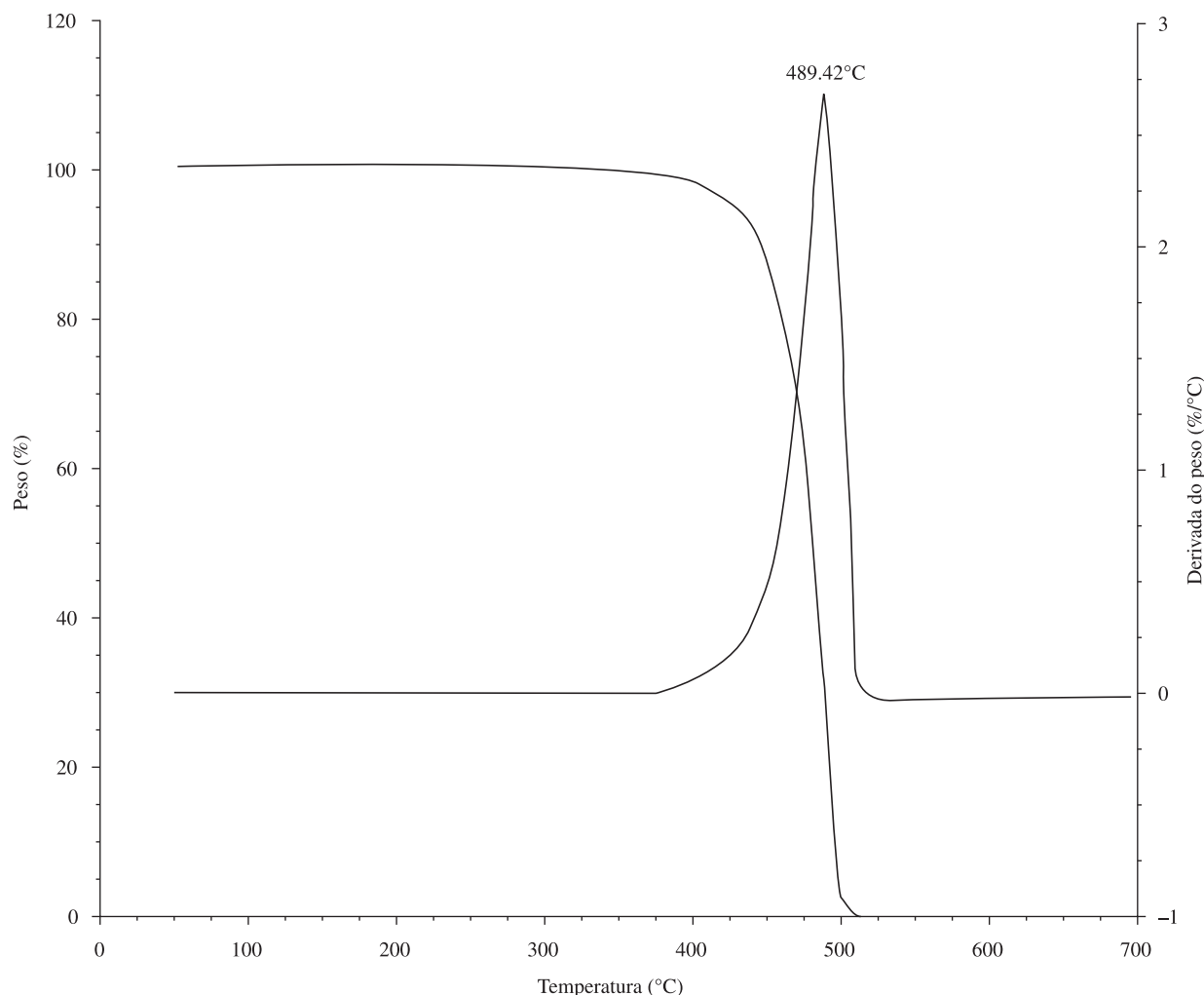


Figura 1. Fluxograma resumido da unidade de pirólise<sup>[17]</sup>.



**Figura 2.** Curva de TG/dTG do frasco de PEBD pós-consumo.

material sofre decomposição térmica, caracterizada pela sua perda de massa<sup>[19]</sup>. As curvas TG/dTG (Figura 2) evidenciaram a perda total de massa entre as temperaturas de 400 e 525 °C, sendo que a temperatura máxima de decomposição foi em aproximadamente 490 °C.

Considerando que a decomposição do resíduo de PEBD ocorreu até 525 °C, definiu-se a temperatura de 550 °C como sendo a ideal para a co-pirólise deste material com gasóleo.

Amostras contendo uma massa fixa de gasóleo (1 g) e diferentes proporções de resíduo de PEBD (Tabela 1) foram pirolisadas a 550 °C durante 15 minutos, sob fluxo de nitrogênio. O balanço de massa dos produtos pirolíticos produzidos (gás, óleo e sólido) foram determinados por gravimetria e a fração de óleo diesel (série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos com número de carbonos entre C-9 a C-23) determinada quantitativamente por CGAR. No caso da pirólise dos frascos de PEBD puro foi obtido um rendimento do líquido pirolítico superior a 65% e uma pequena quantidade (menor do que 30%) de resíduo.

A pirólise do gasóleo puro, a 550 °C, forneceu uma quantidade de líquido pirolítico (74% - Tabela 1 – PI-2) ligeiramente superior à obtida na pirólise do frasco de polietileno (66% - Tabela 1 – PI-1). Em termos da produção de resíduos, conforme relatado na literatura<sup>[16]</sup>, a pirólise térmica do gasóleo puro forneceu 20% de

**Tabela 1.** Resultados das co-pirólise de frasco de polietileno pós-consumo com gasóleo a 550 °C.

Reação	Amostra		Produtos da co-pirólise (%)			Fração diesel (%)
	PEBD (g)	Gasóleo (g)	Líquido	Resíduo	Gás	
PI-1	1,0000	–	66	29	5	35
PI-2	–	1,0000	74	20	6	4
PI 0,1	0,1000	1,0000	79	12	9	7
PI 0,3	0,3000	1,0000	93	4	3	12
PI 0,5	0,5276	1,0000	95	0	5	20
PI 0,7	0,7315	1,0000	91	5	4	16

Condições: tempo = 15 minutos; temperatura = 550 °C; fluxo de nitrogênio = 20 °C/min.

resíduos, enquanto a pirólise do frasco de PEBD forneceu um teor maior de resíduos (29%). Por outro lado, o resíduo obtido na pirólise do polímero puro possui cor e odor característicos de parafinas, não observados no resíduo do gasóleo. Segundo a literatura<sup>[16]</sup>, os asfaltenos são os principais precursores dos resíduos da pirólise de gasóleo pesado. Quanto mais pesado for o óleo, maior a quantidade de asfaltenos que se concentram em seus resíduos de destilação.

As co-pirólises de resíduos de polietileno pós-consumo com gásóleo foram realizadas com uma mistura contendo de 1 g de gásóleo e diferentes frações do resíduo plástico (Tabela 1 – PI 0,1 a PI 0,7). Em todas as reações, foram obtidos rendimentos superiores a 70% do líquido pirolítico. Além disso, a quantidade de resíduo foi sempre inferior a da quantidade gerada com a pirólise do gásóleo puro. Este resultado sugere que a incorporação de resíduos plásticos ao óleo pesado durante o processo de refino pode ser bastante promissor. Verifica-se, um sinergismo na mistura, favorecendo a degradação da maior parte das macromoléculas gerando com isso uma maior fração de líquido e gás e menor quantidade de resíduo.

A Figura 3 ilustra o cromatograma do líquido pirolisado do frasco de PEBD (PI – 1), na qual pode ser observada a existência de vários produtos com tempo de retenção de 5 a 50 minutos.

O cromatograma (Figura 3) mostra um perfil de série homóloga, em que cada fração de hidrocarboneto apresenta uma mistura de compostos (denominado de bloco de  $C_n$ ). Segundo Jakab et al. (2005) em seu estudo sobre a co-pirólise de PEAD com carvão, cada bloco  $C_n$  possui três picos correspondentes aos hidrocarbonetos alcadieno, n-alquenos e n-alcenos (Figura 4) [20]. Tal perfil de produtos foi confirmado pela análise do óleo pirolítico da reação PI-1 por CG/EM, seguida da comparação dos espectros de massas de cada produto obtido com os dados da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library (2005)*. Esta biblioteca fornece, para cada espectro de massas, uma lista com as substâncias mais prováveis e suas respectivas probabilidades. Todos os produtos selecionados apresentaram uma probabilidade acima de 50%.

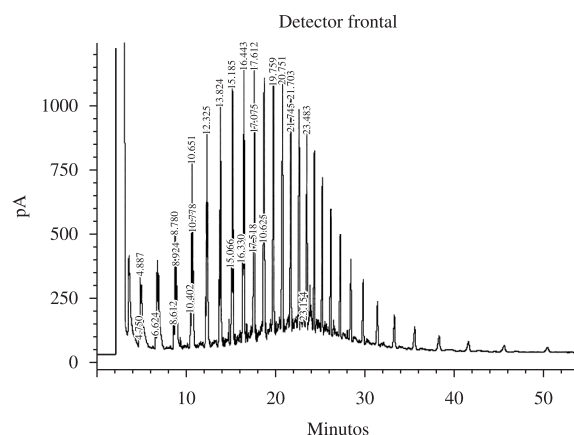
Além do bloco  $C_n$ , foram observados hidrocarbonetos ramificados em menor quantidade. Esses tipos de compostos não foram relatados por Jakab [20]. Estes produtos são originados devido ao significativo grau de ramificações do PEBD quando comparado ao PEAD [19]. A percentagem de óleo diesel no líquido oriundo da pirólise de PEBD foi de 35% (Tabela 1 – PI-1).

O cromatograma do líquido pirolítico proveniente do gásóleo (PI-2) indicou a formação de vários produtos com tempo de retenção entre 2 a 48 minutos (Figura 5). Além disso, o padrão da fração diesel não foi obtido e o cromatograma apresentou predominantemente frações entre 15 a 30 minutos, com um teor de apenas 4% de fração diesel. Como se trata de um gásóleo pesado, este resultado sugere a formação preferencial de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado, ramificados ou aromáticos, do que os obtidos no líquido pirolisado do polietileno. Na refinaria, a pirólise desse gásóleo para a obtenção de frações menores de hidrocarbonetos (fração gasolina ou diesel) deve ser feita na presença de catalisadores zeolíticos [16].

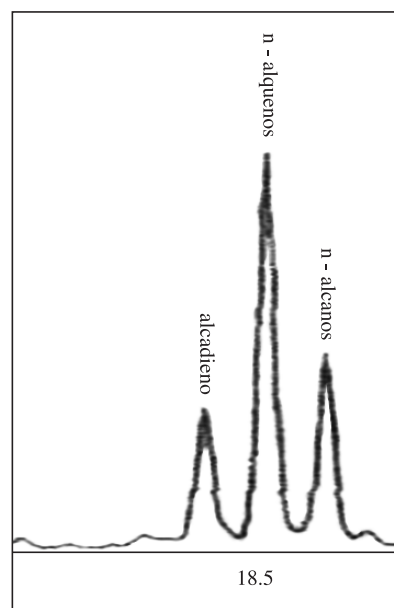
A caracterização dos grupos funcionais do líquido obtido na pirólise do gásóleo puro (PI-2) foi realizada através da análise de FTIR (Figura 6), na qual foi observado o mesmo perfil da amostra de gásóleo antes da pirólise: bandas atribuídas a compostos parafínicos e aromáticos. Entretanto, constatou-se que as bandas correspondentes aos compostos aromáticos ( $\nu_{C=C}$  em torno de  $160\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{C-H}$  em torno de  $3100\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ ) do líquido pirolítico são mais intensas do que aquelas observadas para o gásóleo antes da pirólise.

Os óleos pirolíticos provenientes das co-pirólises do gásóleo com diferentes teores de PEBD (PI 0,1 a PI 0,7) foram submetidos à análise por CGAR, nas mesmas condições realizadas com o óleo diesel, para avaliar a fração de hidrocarbonetos presentes no óleo diesel nestas amostras (Figura 7). Qualitativamente, observa-se que a fração de óleo diesel é diretamente proporcional à quantidade de PEBD adicionado ao gásóleo. Entretanto, a percentagem de óleo diesel no líquido pirolítico foi máxima quando se adicionou 50%

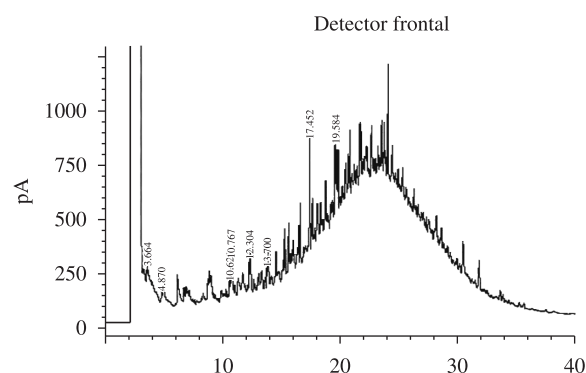
de resíduo plástico ao gásóleo. Acima deste valor, foi observada uma diminuição no percentual da fração diesel (Tabela 1), com a formação de cera com odor característico de parafina.



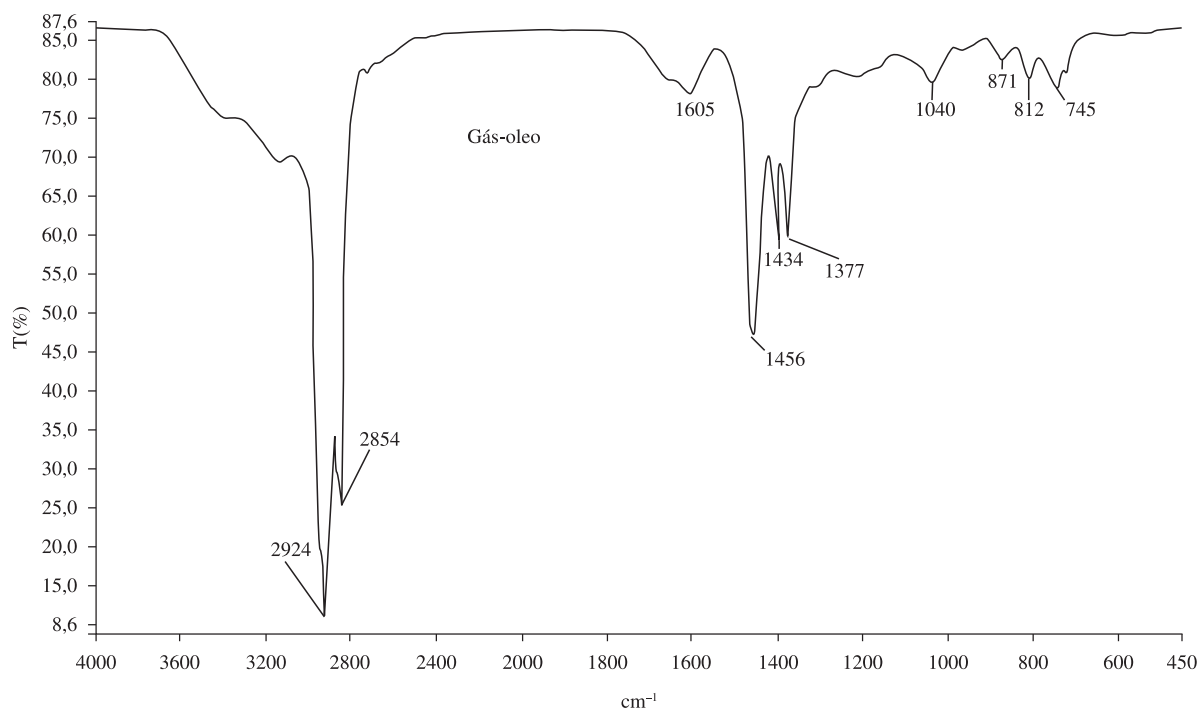
**Figura 3.** Cromatograma do óleo obtido a partir da pirólise de resíduos de PEBD (PI-1).



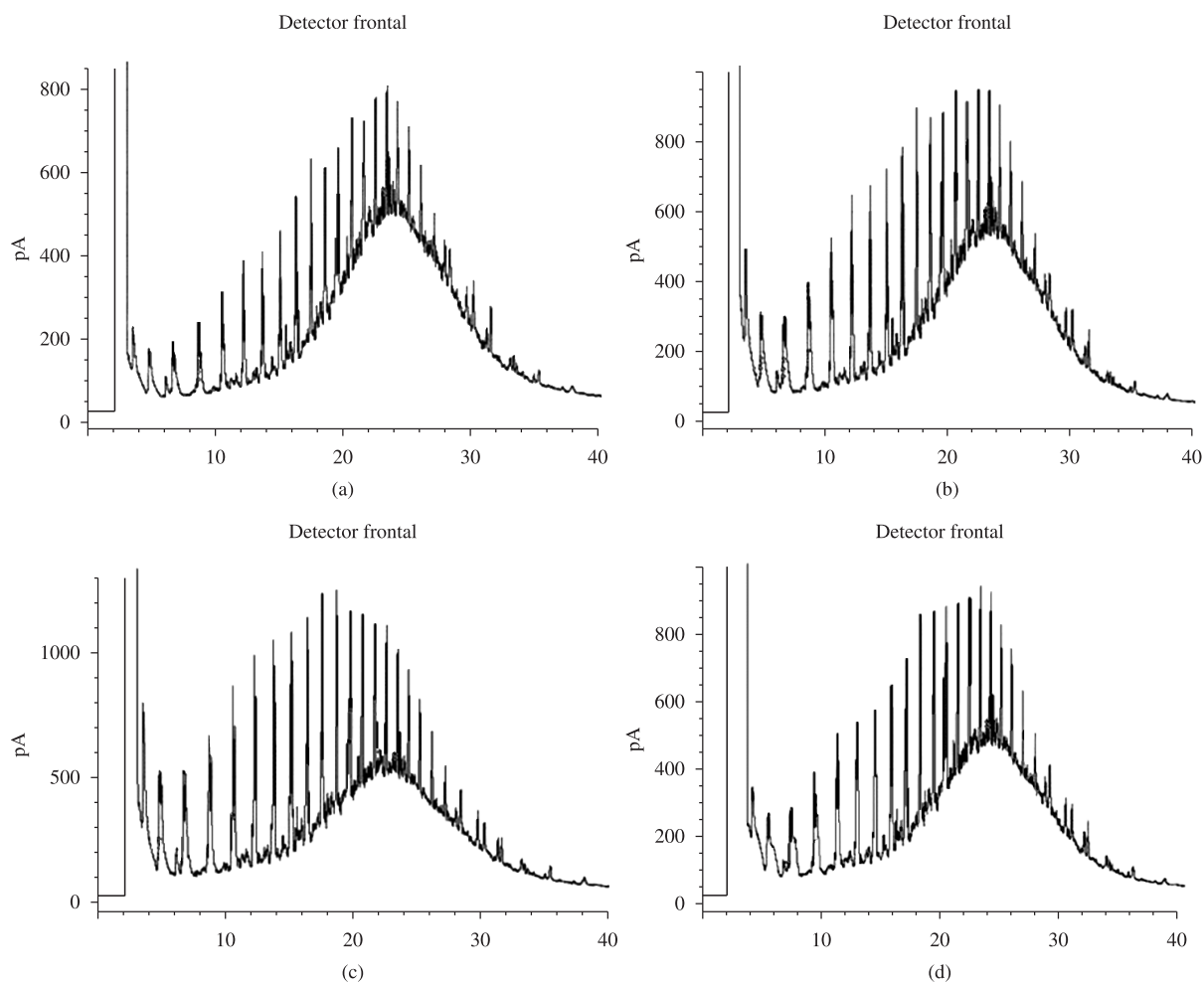
**Figura 4.** Perfil de cada bloco  $C_n$  obtido na análise de CGAR do óleo pirolítico PI-1.



**Figura 5.** Cromatograma do óleo obtido a partir da pirólise do gásóleo (PI-2).



**Figura 6.** Espectro de FTIR do líquido obtido a partir da pirólise do gás-óleo (PI-2).



**Figura 7.** Cromatogramas dos óleos provenientes das co-pirólises de gás-óleo com diferentes teores de PEBD: a) PI 0,1; b) PI 0,3; c) PI 0,5; and d) PI 0,7.

## Conclusão

Os resultados obtidos na co-pirólise de resíduos plásticos com gasóleo pesado foram muitos promissores e demonstraram a eficiência da co-pirólise em converter resíduos plásticos e gasóleo pesado em líquidos combustíveis da fração diesel.

## Agradecimentos

Ao CNPq, à Faperj e à Petrobras pelo apoio financeiro. Ao professor Carlos Alberto da Silva Riehl (DQA-IQ-UFRJ) pelas análises no CG-EM.

## Referências Bibliográficas

- Marcilla, A.; Gómez-Siurana, A.; Odjo, A. O.; Navarro, R.; Berenguer, D. - *Polym. Degrad.*, **93**, p.723 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.010>
- Associação Brasileira da Indústria Química - Abiquim. - "Resinas termoplásticas: Consumo *per capita* no Brasil". Disponível em: <[www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas\\_33.asp](http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas_33.asp)>. Acesso em: ago. 2010.
- Hamid, S. H.; Amin, M. B.; Maadhah, A. G. - "Handbook o Polymer Degradation", Marcel Decker, New York (1992).
- Williams, P. T.; Williams, E. A. - *Energy Fuels*, **13**, p.188 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/ef980163x>
- Mano, E. B.; Pacheco, E. B. A. V.; Bonelli, C. M. C. - "Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem", Edgard Blucher, São Paulo (2005).
- Koç, A.; Bilgesu, A. Y.; Alibeyli, R.; Koçak, C. - *J. Anal. Pyrol.*, **72**, p.309 (2004).
- Bagri, R.; Williams, P. T. - *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, p. 29 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5)
- Cardona, S. C.; Corma, A. - *Appl. Catal. Environm.*, **25**, p.151 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00127-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00127-7)
- Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deak, G.; Jóver, B. - *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, p.357 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.025>
- Kaminsky, W.; Schimidt, H.; Simon, C. M. - *Macromol. Symp.*, **152**, p.191 (2000).
- Kargöz, S.; Karayildirim, T.; Ucar, S.; Yussel, M.; Yanik, J. - *Fuel Process. Technol.*, **82**, p.415 (2003).
- Menezes, R. A. - "Análise de projetos de tratamento por destruição térmica de resíduos sólidos urbanos e especiais. indicadores operacionais". Disponível em: <<http://www.kompac.com.br/publicacoes/estado.html>>. Acesso em: fev. 2010.
- Gulab, H.; Jan, M. R.; Shah, J.; Manos, G. - *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst.*, **45**, p.908 (2010).
- Miskolczi, N.; Angyal, A.; Bartha, L.; Valkai, I. - *Fuel Process. Technol.*, **90**, p.1032 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. - "Refino e Processamento de gás natural". Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: nov. 2009.
- Gonçalves, M. L. A.; Mota, D. A. P.; Teixeira, A. M. F.; Teixeira, M. A. G. - *Bol. téc. Petrobras*, **47**, p.107 (2004).
- Oliveira, M. L.; Cabral, L. L.; Leite, M. C. A.; Marques, M. R. C. - *Polímeros*, **4**, p.297 (2009).
- American Society for Testing and Materials - ASTM. - "ASTM D3907 - 03 Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test", ASTM (2008).
- Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. - "Caracterização de polímeros - determinação de peso molecular e análise térmica", E-papers, Rio de Janeiro (2001).
- Jakab, E.; Omastová, M. - *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **74**, p.204 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2005.02.001>

Enviado: 05/04/10

Reenviado: 09/12/10

Aceito: 01/03/11

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000074