

ANÁLISE E CONTROLE DOS HIDROCARBONETOS GERADOS NA COMBUSTÃO DOS RESÍDUOS DE PET

Joner Oliveira Alves¹
Chuanwei Zhuo²
Yiannis Angelo Levendis³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Resumo

A produção brasileira de PET (politereftalato de etileno), em 2010, foi de 505.000 t. Os resíduos de PET podem ser utilizados para gerar energia através da queima controlada. Neste trabalho, são caracterizadas as emissões de hidrocarbonetos leves gerados durante o processo de combustão destes resíduos. Amostras de garrafas PET pós-consumo foram inseridas em um forno elétrico com temperaturas de 600°C, 800°C e 1.000°C, sob uma atmosfera de 15% O₂ e 85% N₂. O efluente da queima foi submetido a um filtro de SiC e repassado a um segundo forno mantido a 1.000°C. Telas de aço inoxidável foram dispostas no forno secundário para atuarem como catalisador. A cromatografia gasosa é utilizada para avaliação dos efluentes com e sem o uso do catalisador, sendo constatada uma significativa redução nas emissões com o emprego das telas. Os resultados possibilitam uma caracterização dos hidrocarbonetos gerados durante a queima controlada de resíduos PET, fornecendo informações para o controle e reaproveitamento das emissões desses gases.

Palavras-chave: PET; Hidrocarbonetos; Cromatografia em fase gasosa; Combustão.

ANALYSIS AND CONTROL OF HYDROCARBONS GENERATED IN THE COMBUSTION OF PET WASTES

Abstract

Brazilian production of PET (polyethylene terephthalate) in 2010 was of 505,000 tones. The PET waste may be used to generate energy by controlled burning. In this study, emissions of light hydrocarbons generated during combustion of these wastes are characterized. Samples of post-consumer PET bottles were inserted in an electric furnace at temperatures of 600, 800 and 1000°C under an atmosphere of 15% O₂ and 85% N₂. The effluents were subjected to a SiC filter and channeled into the second furnace at 1000°C. Stainless steel meshes were placed in the second furnace in order to work as catalyst. Gas chromatography is used to evaluate the effluent with and without the catalyst use, wherein is showed a significant reduction in the emissions using the meshes. Results allow a characterization of the hydrocarbons generated during the controlled burning of PET waste providing information for control and recovery of these gases emissions.

Key words: PET; Hydrocarbons; Gas chromatography; Combustion.

¹Pesquisador, Aperam South America, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Praça 1º de Maio, 09, Centro, Cep 35180-018, Timóteo, MG, Brasil. E-mail: joner.alves@aperam.com

²Mestre em Engenharia Mecânica, Doutorando, Northeastern University, 360 Huntington Ave., Boston, MA, 02115, USA. E-mail: zhuo.c@husky.neu.edu

³Doutor em Engenharia Ambiental, Professor Emérito, Northeastern University, 360 Huntington Ave., Boston, MA, 02115, USA. E-mail: y.levendis@neu.edu

⁴Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor Titular, Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jtenorio@usp.br

1 INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato) de etileno - PET é um dos plásticos mais utilizados para a fabricação de garrafas, especialmente para bebidas carbonatadas.⁽¹⁾ Formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, esse polímero possui altas resistências mecânica e química, além de proporcionar uma barreira para gases e odores.⁽²⁾ De acordo com a *National Association of PET Container Resources* (NAPCOR) cerca de $2,4 \times 10^6$ t de PET foram utilizadas, em 2006, como matérias-primas para a produção de garrafas, sendo que este valor apresenta tendência de crescimento anual.⁽³⁾

Apesar das diversas aplicações para o PET pós-consumo, 45% do total produzido ainda não é reaproveitado. A reciclagem é importante para a conservação das fontes de matéria-prima; no entanto, devem ser considerados o custo da energia usada na reciclagem e a viabilidade de aplicação de certos processos.⁽⁴⁾ A redução do volume de materiais plásticos destinados a aterros sanitários é importante, pois proporciona melhorias no processo de decomposição da matéria orgânica, uma vez que o plástico impermeabiliza as camadas em decomposição, prejudicando a circulação de gases e líquidos. No Brasil, a produção de PET é equivalente a cerca de 9% da produção total de plásticos; contudo, a fração de PET no resíduo sólido urbano corresponde, em média, a 20% do total. Esta discrepância é justificada pelo fato de plásticos com maior consumo (como o PP e o PVC) serem empregados na fabricação de produtos com longa vida útil (indústrias de bens de consumo e construção civil), enquanto o PET é usado majoritariamente em embalagens (produtos com curta vida útil).^(3,5)

Uma opção para a destinação final do PET pós-consumo é a combustão com aproveitamento energético. Neste processo, o material é queimado em atmosfera controlada visando a geração de vapor e energia elétrica. Garrafas plásticas possuem potencial energético de 22-25 MJ/kg e, quando controladamente queimadas, podem produzir energia com baixos índices de poluição.^(6,7)

Neste trabalho é utilizado o processo de combustão, no qual o material é decomposto por tratamento térmico com a adição de gases oxigenados. É realizada uma avaliação dos hidrocarbonetos leves gerados durante a queima das garrafas PET pós-consumo visando o controle dos efluentes gasosos e o estabelecimento de formas de seu reaproveitamento. Os hidrocarbonetos leves (*Light hydrocarbons* – LHCs) podem ser definidos como compostos orgânicos com baixo peso molecular e que consistem inteiramente de hidrogênio e carbono. As espécies mais comuns são metano, etano, propano e butano.⁽⁸⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais empregados neste trabalho são embalagens de garrafas de bebidas feitas inteiramente de PET coletadas do resíduo urbano convencional. A Tabela 1 exhibe a composição química deste resíduo.

As garrafas foram lavadas e manualmente cortadas em pedaços de aproximadamente 10 mm². A Figura 1 exhibe uma amostra do material utilizado.

Foi utilizado um cadinho de cerâmica para inserir 4,0 g de garrafas PET no sistema. O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares em escala laboratorial, ligados por um tubo de quartzo. Os fornos possuem capacidade de aquecimento independente e podem atingir 1.100°C. Um desenho esquemático do aparato pode ser visto na Figura 2.

Visando a ausência inicial de ar, a atmosfera do aparato foi controlada com a adição de nitrogênio na entrada do tubo de quartzo. O cadinho foi inserido no forno primário juntamente com a adição de jatos de oxigênio, criando uma atmosfera de combustão com 15% de O₂ e 85% de N₂. Foram testadas temperaturas do forno de combustão de 600 e 1.000°C. O produto da queima foi submetido a um filtro de carvão de silício (SiC), que retém 97% das partículas submicrométricas. O efluente gasoso foi direcionado ao forno secundário pré-aquecido a 1.000°C, onde foi colocado o catalisador (inserido antes do início do processo de queima).

Foram realizados experimentos com e sem o emprego das telas metálicas, visando uma avaliação da influência do sistema catalisador nas emissões. O catalisador empregado consistiu em telas de aço inoxidável AISI 304, vazadas com 157 fios/cm² e diâmetros de 0,02 mm. A Tabela 2 apresenta a especificação dos componentes de



Figura 1. Amostras de garrafas PET utilizadas.

Tabela 1. Análise química do resíduo empregado (%p)

C	O	H	Outros
62,6	31,80	4,70	0,90

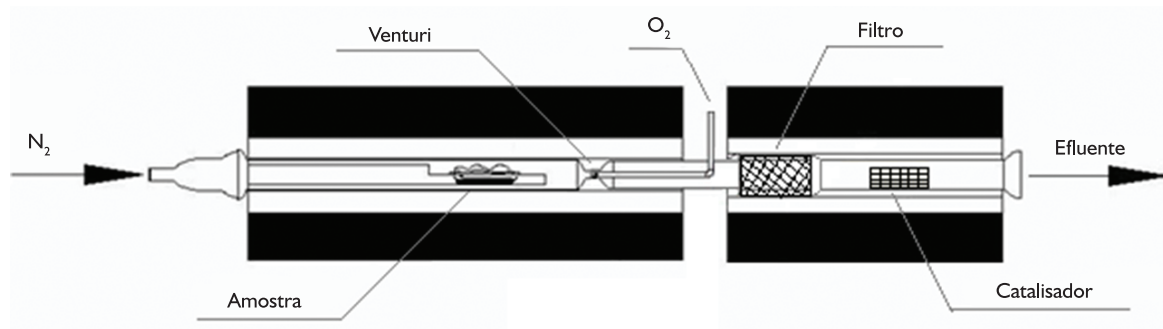


Figura 2. Desenho esquemático do aparato utilizado.

Tabela 2. Componentes de liga (%p) para o aço inoxidável 304, de acordo com a norma ASTM E2016⁽⁹⁾

Cr	Ni	Mn	Si	N	C	P	S
18,0-20,0	8,0-10,5	≤2,0	≤1,0	≤0,1	≤0,08	≤0,05	≤0,03

liga para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016.⁽⁹⁾ O material foi utilizado como recebido (sem pré-tratamentos), tendo apenas sido realizada a limpeza com acetona antes de cada experimento.

As telas foram modeladas em formato tubular (Figura 3) e inseridas de forma paralela à direção do fluxo de gases, visando maior área de contato.

Para o estudo das emissões, foram coletadas amostras com 0,5 L/min dos efluentes gasosos na saída do forno secundário utilizando uma seringa controlada por um injetor eletrônico. Os gases foram analisados em um aparelho de cromatografia gasosa, modelo HP-6890 Series GC, com detectores de ionização de chama e condutividade térmica (GC-FID/TCD), equipado com duas colunas paralelas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, são apresentados os valores das emissões de hidrocarbonetos leves, com e sem o uso da tela metálica, proporcionando uma avaliação da influência do uso do catalisador.

3.1 Caracterização das Emissões Gasosas

A Figura 4 apresenta as frações molares dos principais hidrocarbonetos leves gerados durante os experimentos (valores expressos em ppm).

Os principais hidrocarbonetos leves gasosos provenientes da combustão das garrafas PET consistiram em: metano, etileno, acetileno e benzeno. Também foram detectados traços de outros compostos: tolueno, etano, propano, propileno, etilacetileno e etilbenzeno.

A maior emissão de hidrocarbonetos leves foi monitorada no ensaio a 1.000°C sem o uso do catalisador. Para tal, foi registrado um total de LHCs de aproximadamente 20.000 ppm. O processo de queima das garrafas

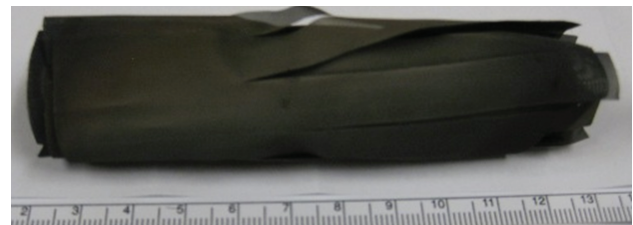


Figura 3. Amostra da tela de aço inoxidável utilizada nos experimentos.

PET apresenta o benzeno (C_6H_6) como maior componente das emissões de LHCs, sendo responsável por 46% a 51% do total de emissões. Este fenômeno está relacionado ao ácido tereftálico ($C_6H_4(COOH)_2$), principal precursor do politereftalato de etileno. Denominado pela IUPAC como para-dicarboxil benzeno, esse ácido possui um anel benzênico como principal constituinte da cadeia polimérica.⁽⁸⁾

3.2 Avaliação da Influência do Sistema Catalisador

Pela análise da Figura 4, é explícita a influência do sistema catalisador nas emissões dos hidrocarbonetos leves. A Tabela 3 mostra o aumento de peso da tela catalisadora após os experimentos, o rendimento total de hidrocarbonetos leves detectados (utilizando ou não o sistema catalisador) e a diferença entre as emissões com e sem o emprego do catalisador.

Outro dado contido na Tabela 3 é a variação da massa da tela metálica (Δm_{tela}), após os experimentos. O aumento de massa da tela indica que ocorre uma retenção dos hidrocarbonetos no sistema de catálise, ou seja, os gases gerados durante a queima das garrafas PET sofreram uma reação quando em contato com o catalisador. Portanto, partes dos gases gerados foram convertidas em partículas sólidas que ficaram impregnadas na superfície da tela metálica.

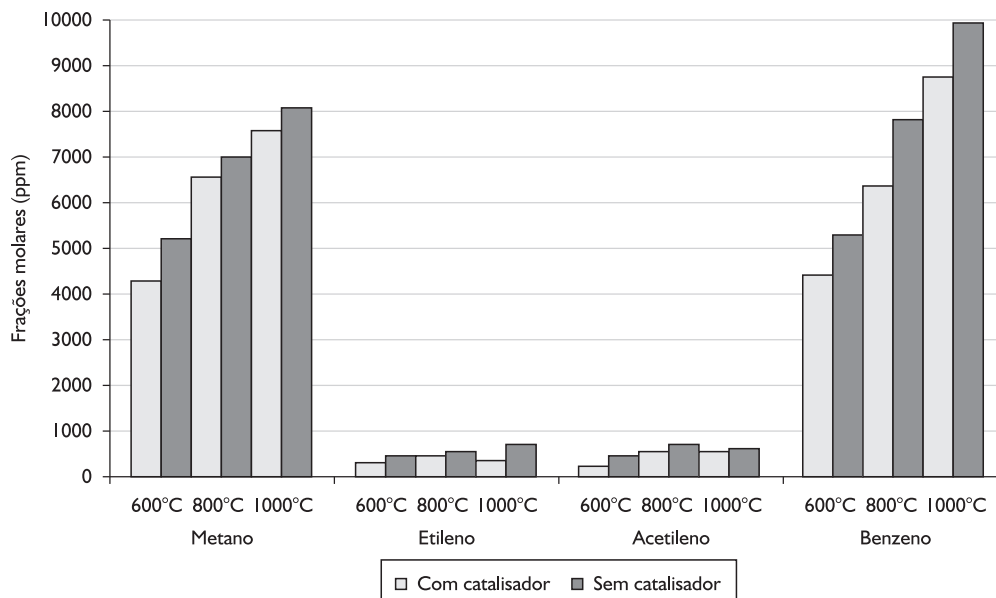


Figura 4. Emissões dos principais hidrocarbonetos leves gerados durante a combustão de garrafas PET (em ppm).

Tabela 3. Análise dos sistemas de combustão e catálise

Temp. (°C)	Aumento de peso da tela (mg)	Recuperação de carbono (%)*	Total de hidrocarbonetos (ppm)		
			Com a tela	Sem a tela	Diferença
600	70-98	2,8-3,9	9.213	11.508	2.295
800	51-63	2,0-2,5	14.021	16.323	2.302
1.000	54-71	2,2-2,8	17.456	19.762	2.536

*Recuperação estimada com base na relação entre o aumento de massa da tela e a quantidade de carbono de cada amostra inserida no forno.

O processo de síntese empregado é baseado na deposição química de vapor (CVD), que consiste em reações de desidrogenação térmica através do uso de um catalisador composto de um metal de transição empregado para “quebrar” os hidrocarbonetos gasosos em $C_{(sólido)}$ e H_2 (Equação 1). Na superfície ativa do metal de transição ocorre a decomposição catalítica dos hidrocarbonetos em carbono e hidrogênio, seguida por uma difusão do carbono sobre a superfície do metal, até a solução tornar-se saturada. A supersaturação da solução resulta na precipitação de partículas sólidas de carbono na superfície do metal:



Após os experimentos, as telas metálicas foram diluídas em etanol e agitadas em um sonicador durante 30 minutos. Tal procedimento resultou na exposição das partículas sólidas formadas na superfície do catalisador, comprovando a teoria relatada. Outras investigações realizadas no *Combustion Laboratory* da *Northeastern University* (Boston, EUA) mostram que as partículas de carbono, formadas a partir da conversão catalítica dos gases da queima de resíduos, podem conter nanotubos de carbono,⁽¹⁰⁻¹⁷⁾ materiais com uma vasta gama de aplicações em armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos, materiais

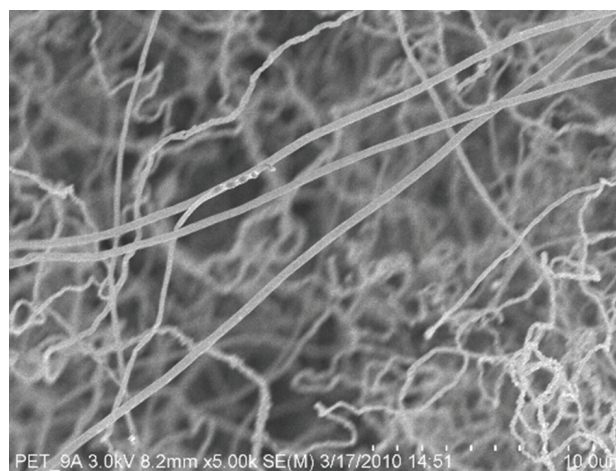


Figura 5. Imagem obtida pela técnica MEV de nanomateriais formados na tela catalisadora durante ensaios de combustão de garrafas PET pós-consumo.⁽¹¹⁾

compósitos, entre outros, devido as suas extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. A Figura 5 exibe uma micrografia (resultante do emprego da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura) da superfície da tela catalisadora obtida após o experimento com garrafas PET – temperatura de combustão de 600°C.⁽¹¹⁾ Foram produzidos materiais na forma de fibras nanométricas.

4 CONCLUSÕES

Os ensaios com a combustão de garrafas PET evidenciam que as emissões de hidrocarbonetos leves consistem majoritariamente de metano, etileno, acetileno, benzeno e tolueno. O benzeno (C_6H_6) é o hidrocarboneto que apresenta as maiores emissões para todas as condições testadas. O experimento utilizando a temperatura de 1.000°C sem o uso do catalisador apresenta as maiores emissões de LHCs (cerca de 20.000 ppm). O emprego do catalisador ocasiona a redução dos LHCs, uma vez que partes destes gases foram convertidas em partículas sólidas que ficaram impregnadas na superfície da tela metálica. Os

hidrocarbonetos liberados pela queima das garrafas PET podem ser utilizados como fonte de carbono no processo de síntese de nanomateriais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo financiamento à permanência do Dr. Joner Alves na *Northeastern University* (EUA), para apoio ao projeto, e ao suporte financeiro concedido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

REFERÊNCIAS

- HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 364, n. 1526, p. 2115-26, 2009. PMID:19528059 PMCid:2873020. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>
- MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. *Polímeros*, v. 12, n. 1, p. 34-40, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000100010>
- NATIONAL ASSOCIATION FOR PET CONTAINER RESOURCES. *Report on post consumer PET container recycling activity*. Sonoma: NAPCOR. Disponível em: <http://www.napcor.com/PET/landing_petrecycling.html>. Acesso em: 20 set. 2010.
- RODRIGUES, G. F. et al. Estudo de resíduos de rochas ornamentais para a produção de materiais vítreos. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 8, N. 3, p. 203-7, jul.-set. 2011. <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2011.032>
- ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros*, v. 19, n. 2, p. 121-32, abr.-jun. 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000200009>
- GONCALVES, C. K. et al. Emissions from the premixed combustion of gasified polyethylene. *Energy Fuels*, v. 22, n. 1, p. 372-81, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/ef700379c>
- RENEWABLE ENERGY ASSOCIATION. C 14 Determination of biomass energy content of fuels: description of method. 2007. Disponível em: <<http://www.ftc.gov/os/comments/carbonworkshop/533254-00014.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2010.
- MYERS, R. L. *The 100 most important chemical compounds: a reference guide*. Westport, CT: Greenwood Publishing Group, 2007.
- ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E2016 – 06: Standard specification for industrial woven wire cloth*. West Conshohocken, PA, 2006.
- ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO; RECYT/MERCOSUL; CNPq. (Org.). *Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia*. Brasília, 2010. p. 57-74.
- ALVES, J. O. et al. Síntese de nanomateriais utilizando garrafas PET pós-consumo como matéria-prima. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 9, n. 1, p. 59-63, jan.-mar. 2012.
- ZHUO, C. et al. Synthesis of carbon nanomaterials through up-cycling agricultural and municipal solid wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 7, p. 2922-30, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ie202711h>
- ALVES, J. O. et al. Catalytic conversion of wastes from the bioethanol production into carbon nanomaterials. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, n. 3-4, p. 433-44, Aug. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.001>
- ALVES, J. O. et al. Microstructural analysis of carbon nanomaterials produced from pyrolysis/combustion of styrene-butadiene-rubber (SBR). *Materials Research*, v. 14, n. 4, p. 499-504, Oct.-Dec. 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392011005000078>
- ALVES, J. O. et al. Síntese de nanomateriais de carbono a partir do resíduo de milho (DDGS). *Química Nova*, v. 35, n. 8, p. 1534-7, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000800008>
- ALVES, J. O. et al. Síntese de nanotubos de carbono a partir do bagaço da cana-de-açúcar. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 65, n. 3, p. 313-8, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672012000300006>
- ALVES, J. O. et al. Characterization of nanomaterials produced from sugarcane bagasse. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 1, n. 1, p. 31-4, Apr.-Jun. 2012.

Recebido em: 01/03/2012

Aceito em: 11/09/2012