

EMISSÕES VOLÁTEIS DA COMBUSTÃO INDIRETA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS MUNICIPAIS¹

Cecília K. Gonçalves²
Yiannis A. Levendis³
Joel B. Carlson⁴
Jorge A. S. Tenório⁵

Resumo

Dois milhões de toneladas de resíduos plásticos são gerados no Brasil anualmente. Apenas 16,5% deste resíduo plástico é mecanicamente reciclado, o restante é disposto em aterros. Esse material poderia ser incinerado, reduzindo o volume de resíduo disposto em aterros, e usar seu conteúdo energético para produzir energia. Este trabalho compara as emissões de hidrocarbonetos leves da pirólise seguida da combustão de polietileno e poliestireno. Polietileno (PE) e poliestireno (PS) foram pirolisados em temperatura constante a 1000°C, e então queimados a 900, 1000 e 1100°C separadamente em um forno elétrico vertical de dois estágios. Os testes foram conduzidos com diferentes razões equivalentes de ar e combustível no forno oxidante, mudando a taxa de alimentação das partículas no forno pirolisador. Hidrocarbonetos leves (HL) foram coletados com seringa na saída dos dois fornos, e analisados por cromatografia gasosa. A emissão total de HL de PE e PS depois da combustão aumentou com o aumento da razão equivalente; as emissões foram maiores na combustão do PE em todas as temperaturas testadas. Os componentes metano, acetileno, etileno e propileno exibiram a mesma tendência: as emissões aumentaram com a razão equivalente para os dois polímeros. As emissões de outros compostos como o benzeno e tolueno, no geral diminuíram com o aumento da razão equivalente.

Palavras-chave: Plásticos; Resíduo; Pirólise; Combustão.

VOLATILE EMISSIONS FROM INDIRECT COMBUSTION OF MUNICIPAL WASTE PLASTICS

Abstract

Two 2 millions tons/year of plastic wastes are generated in Brazil. Only 16.5% of this plastic waste is mechanically recycled, the rest is mostly landfilled. All these material could be incinerated, in a way to reduce the volume of landfilled waste, and use its energy content to supply energy. This work compares the unburned light hydrocarbon yields of pyrolysis followed by combustion of polyethylene and polystyrene. Polyethylene (PE) and polystyrene (PS) were pyrolyzed at constant temperature of 1000°C, and then combusted at 900, 1000 and 1100°C separately in a two-stage electrically-heated, drop-tube furnace. Tests were conducted with different fuel to air equivalence ratios in the oxidizer furnace, by changing the feed rate in the pyrolyzer furnace. Light hydrocarbons (LH) were collected with syringes at the exits of both the pyrolyzer and the oxidizer furnaces with gas chromatography. The light hydrocarbon yields of PE and PS after pyrolysis showed different major compounds in the product gas of pyrolysis. The total LH yields after combustion increased with increasing equivalence ratio; they were higher for PE than for PS combustion at all temperatures tested. For individual compounds, methane, acetylene, ethylene and propylene exhibited the same trend: their yields increased with increasing equivalence ratio for both polymers. Other compounds like benzene and toluene yields mostly decreased with increasing equivalence ratios.

Key words: Plastics; Solid waste; Pyrolysis; Combustion.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Aluna de mestrado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*

³ *Professor Doutor na Northeastern University, Boston, USA*

⁴ *Pesquisador no US Army Natick Soldier Center, Natick, USA*

⁵ *Professor Doutor na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*

INTRODUÇÃO

As quantidades totais de plástico gerada nos Estados Unidos e Europa em 2003 foram de 29 e 15 milhões de toneladas, respectivamente.^(1,2) Em 2004, no Brasil a geração foi muito menor, apenas 2,18 milhões de toneladas, sendo essa massa correspondente de 5 a 10% do resíduo sólido municipal (dependendo da região analisada).⁽³⁾ Contudo, o total reciclado mecanicamente no mesmo ano no Brasil foi de apenas 360 mil toneladas, correspondendo a apenas 16,5%. O restante é aterrado ou levado a lixões.⁽⁴⁾ Uma alternativa usada nos países mais desenvolvidos como Estados Unidos, França e Japão para diminuir a quantidade de resíduo acumulado é a combustão com a recuperação de energia desses plásticos. Essa técnica é bastante vantajosa, pois reduz o volume dos resíduos dispostos em 90% e gera energia, que pode ser aproveitada para produzir vapor ou gerar energia elétrica. Essa energia é capaz de substituir a utilização de outros combustíveis fósseis como o carvão e o óleo, já que possui o mesmo valor energético.⁽⁵⁾

Em altas temperaturas os plásticos podem ser convertidos a uma mistura de hidrocarbonetos, com uma pequena produção de graxas e óleos pelo processo de pirólise ou gaseificação. Esta mistura de hidrocarbonetos pode ser efetivamente misturada com ar e então queimar com condições de chama pré-misturada, que comparado com a combustão direta, minimiza a emissão de produtos de combustão incompleta (PICs), como os hidrocarbonetos leves, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (do inglês, PAHs), materiais particulados e monóxido de carbono.

O polietileno (PE) é o plástico pós-consumido gerado em maior quantidade no Brasil, seguido pelo PP, PVC e OS.⁽³⁾ Este trabalho compara as emissões dos principais hidrocarbonetos leves da pirólise seguida da combustão do PE e PS. O PE foi escolhido para ser estudado por ser o polímero mais gerado, e o PS porque possui um anel aromático na sua estrutura que facilita a formação de PICs.

Em termos de energia, o calor necessário para pirolisar o PS e o PE é apenas 4 e 1% de seus conteúdos energéticos, respectivamente.⁽⁶⁾ Assim, apenas uma pequena quantidade de energia do resíduo é usada na implementação da etapa de gaseificação antes da combustão.

Em estudos anteriores, foi mostrado que a pirólise de PS na faixa de temperatura entre 532-708°C produz um líquido com aproximadamente 75% de estireno, 10% de tolueno, etilbenzeno, propenilbenzeno, propinilbenzeno e naftaleno; e aproximadamente 15% de gás com hidrocarbonetos leves^(7,2). Outros trabalhos pirolisaram PS na temperatura de 360-520°C^(8,9) e produziram principalmente estireno, e alguns dímeros e trimeros. A pirólise de PE de alta densidade na faixa de 800°C produz em média 90% de uma mistura gasosa de HL (alcanos e alquenos). O restante é composto por óleos e graxas (alquenos, alquinos e alcadienos).^(10,11,12) Foi concluído que conforme a temperatura da pirólise aumenta, a produção de gases é favorecida em detrimento da formação dos óleos e graxas.

Pesquisas anteriores estudaram as emissões de compostos voláteis, entre outros PICs, da combustão direta de PS e PE em fornos horizontais de batelada^(13,14,15,16) e reatores verticais em sistema contínuo^(17,18) com condições de chamas difusas. Os parâmetros analisados foram a taxa de alimentação de polímero (referente à razão equivalente), a temperatura no forno e pós-queimador e a presença de um filtro cerâmico de alta temperatura em diferentes posições no forno. Foram identificadas as condições em que a maior parte dos PICs foram minimizadas. As emissões de HL da combustão do PE e PS são compostas basicamente de metano, etano, etileno, acetileno, propano, benzeno e tolueno. No

sistema em batelada, o polietileno produziu mais HL como produto de combustão do que o PS. O uso do pós-queimador diminuiu as emissões de todos os HL, exceto pelo metano. Dentre os HL, o etileno foi o produto mais abundante da combustão do PE.

Este trabalho apresenta os resultados da combustão indireta do PE e PS, pela pirólise de suas partículas e posterior mistura com N_2/O_2 . Essa mistura sofreu a queima, com formação de chama nominalmente pré-misturada. As emissões dos HL foram monitoradas em diferentes razões equivalentes e temperaturas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes de combustão indireta foram conduzidos em um forno vertical eletricamente aquecido de dois estágios (manufaturado pela *ATS*), conforme apresentado na Figura 1. A Tabela 1 resume as condições dos testes realizados. Dois tubos de quartzo de 3 cm de diâmetro e 0,25cm de espessura foram instalados nos fornos. O forno pirolisador tem 30cm de comprimento, enquanto a seção do forno oxidante tem 60 cm de comprimento. Em 2 séries de testes, PE e PS pulverizados (da *Chemical Aldrich* moídos e peneirados para a faixa granulométrica de 38-125 μ m) foram introduzidos no pirolisador através de um longo tubo hipodérmico de 1,114mm de diâmetro (da *MicroGroup*), vibrado em sua frequência natural por dois vibradores (Vibro-Graver da *Alltech*) para garantir um fluxo contínuo de partículas de polímero para o forno pirolisador. As partículas entraram em uma corrente de N_2 de 2 l/min. Esse forno foi operado a 1000°C, e a taxa de injeção das partículas foi controlada para obter a razão equivalente desejada.

Os gases da pirólise foram misturados com 3,6 l/min de uma mistura de O_2 e N_2 , pré-aquecidos a 300°C. A fração molar resultante do oxigênio neste gás foi mantida em 21%. A mistura dos gases de pirólise com N_2/O_2 foi dirigida para o forno oxidante, onde a combustão ocorreu. O forno de combustão foi operado a 900, 1000 e 1100°C para avaliar o efeito da temperatura.

A amostragem dos componentes de HL se deu na saída dos dois fornos (veja na Figura 1), pela retirada de gases com micro seringas, e analisando seu conteúdo por cromatografia gasosa (sistema de CG Série Agilent 6890) acoplada a um detector de ionização de chama (do inglês, GC-FID). Foi usada uma coluna capilar HP-5/ Al_2O_3 30m \times 0,32mm com espessura de 0,25 μ m. Vinte produtos foram identificados e quantificados com uma mistura de gases de calibração.

A duração dos testes foi de 2-6 min para processar 1-3,4 g de PE e 2-5,5 min para 0,7-3,12 g de PS. Baseado na entrada de combustível e ar, as razões equivalentes no forno oxidante foram calculadas, sendo de 0,3-1,4 para o PE e 0,2-1,75 para o PS.

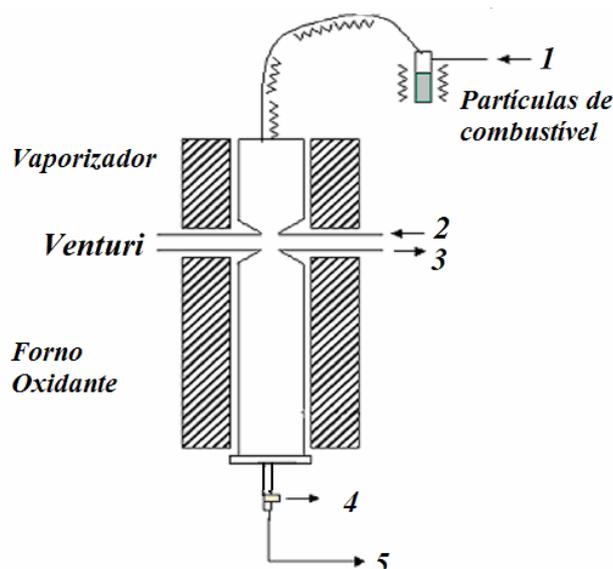


Figura 1 - Esquema do forno de 2 estágios; legenda: 1: entrada do N₂; 2: entrada da mistura de N₂/O₂; 3: coleta dos HL - produtos de pirólise e 4: coleta dos HL - produtos da combustão; 5: saída dos gases de combustão.

Tabela 1 – Testes realizados, temperaturas e número de testes

Pirólise seguida de combustão	Forno de oxidação	Nº de testes
PE (Forno de pirólise – 1000°C)	900°C	7
	1000°C	11
	1100°C	9
PS (Forno de pirólise – 1000°C)	900°C	6
	1000°C	7
	1100°C	8

RESULTADOS

Os hidrocarbonetos leves são os principais produtos de pirólise de PE e PS. Quando essa mistura de compostos sofre combustão, ocorre na maior parte a destruição ou consumo dos hidrocarbonetos. Porém, alguns compostos são formados e suas concentrações podem ser maior no efluente da combustão do que no efluente de pirólise. Isto ocorre pois alguns HL maiores sofrem o craqueamento e se rearranjam, formando pequenos HL, como o metano, etileno e acetileno.

As quantidades relativas dos principais componentes, que representam 90% dos HL da pirólise do PE, e quase 100% da pirólise do PS, são mostradas na Figura 2. Observe que na pirólise do PE o principal produto é seu respectivo monômero, o etileno. Contudo, na pirólise do PS, ocorre uma distribuição na produção de HL, sendo os principais componentes o etileno, benzeno e tolueno. Isso se deve ao fato do estireno ser o principal produto de pirólise, e este componente não foi quantificado nestas análises de cromatografia gasosa.

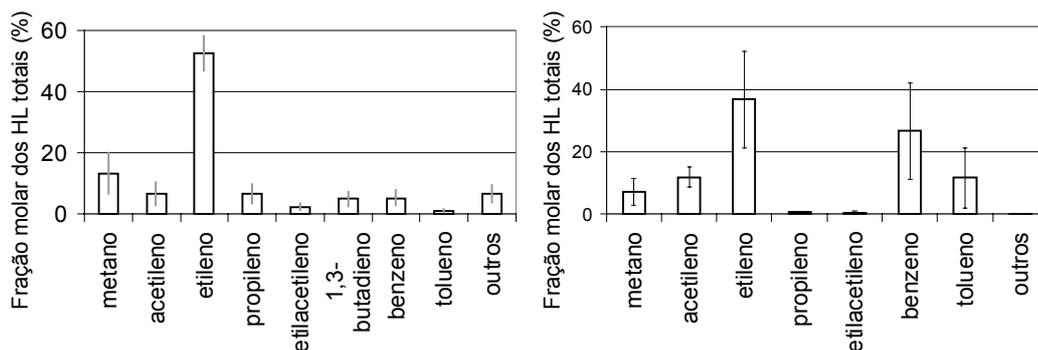


Figura 2 – Emissão total de hidrocarbonetos leves em mg/g de partículas de polímero da combustão indireta de a) PE e b) PS

As emissões totais de hidrocarbonetos leves da combustão das partículas de PE e PS estão apresentadas na Figura 3. Quando a razão equivalente aumentou, as emissões totais de hidrocarbonetos leves para os dois polímeros aumentaram nas temperaturas estudadas. Não foi observada uma tendência em relação à temperatura na emissão total ou individual destes compostos.

As quantidades totais de HL emitidos na combustão indireta de PE foi maior que as emissões de HL da combustão indireta de PS, estando de acordo com a literatura.^(15,16) Este fato também se repetiu para a maior parte das emissões individuais dos HL. Observe que as emissões de PS somente alcançaram aproximadamente 20 mg/g ao redor de uma razão equivalente próxima de 1,5, enquanto na combustão de PE, essa mesma emissão foi alcançada com razão equivalente próxima de 1.

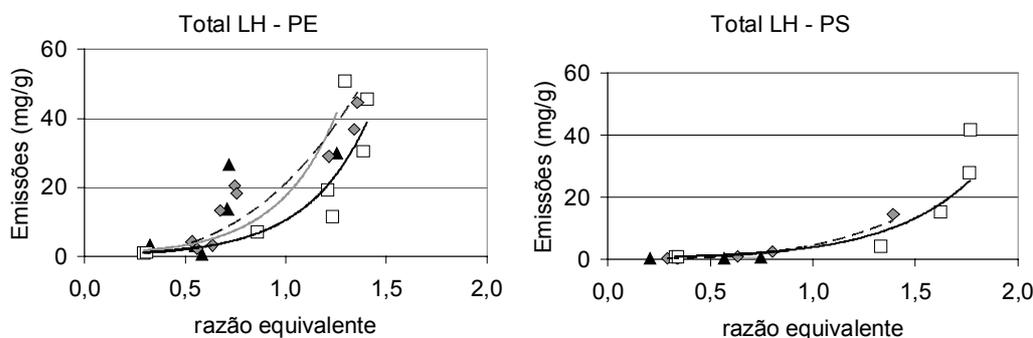


Figura 3 – Emissão total de hidrocarbonetos leves em mg/g de partículas de polímero da combustão indireta de a) PE e b) PS

Os três hidrocarbonetos presentes em maior quantidade (metano, acetileno, etileno) e o propileno seguiram a mesma tendência, isto é, a concentração destes compostos aumentou com o aumento da razão equivalente, sendo que a partir de $\phi=1$ o crescimento foi mais acentuado. Observe na Figura 4 que nas razões equivalentes mais baixas, durante a combustão do PS, os HL praticamente não foram detectados. Entretanto, na combustão do PE, algumas mg foram detectadas em baixos ϕ s, mostrando que a mistura do produto da pirólise de PE (formada praticamente de HL) com N_2/O_2 foi menos eficiente, pois não houve a efetiva destruição destes componentes.

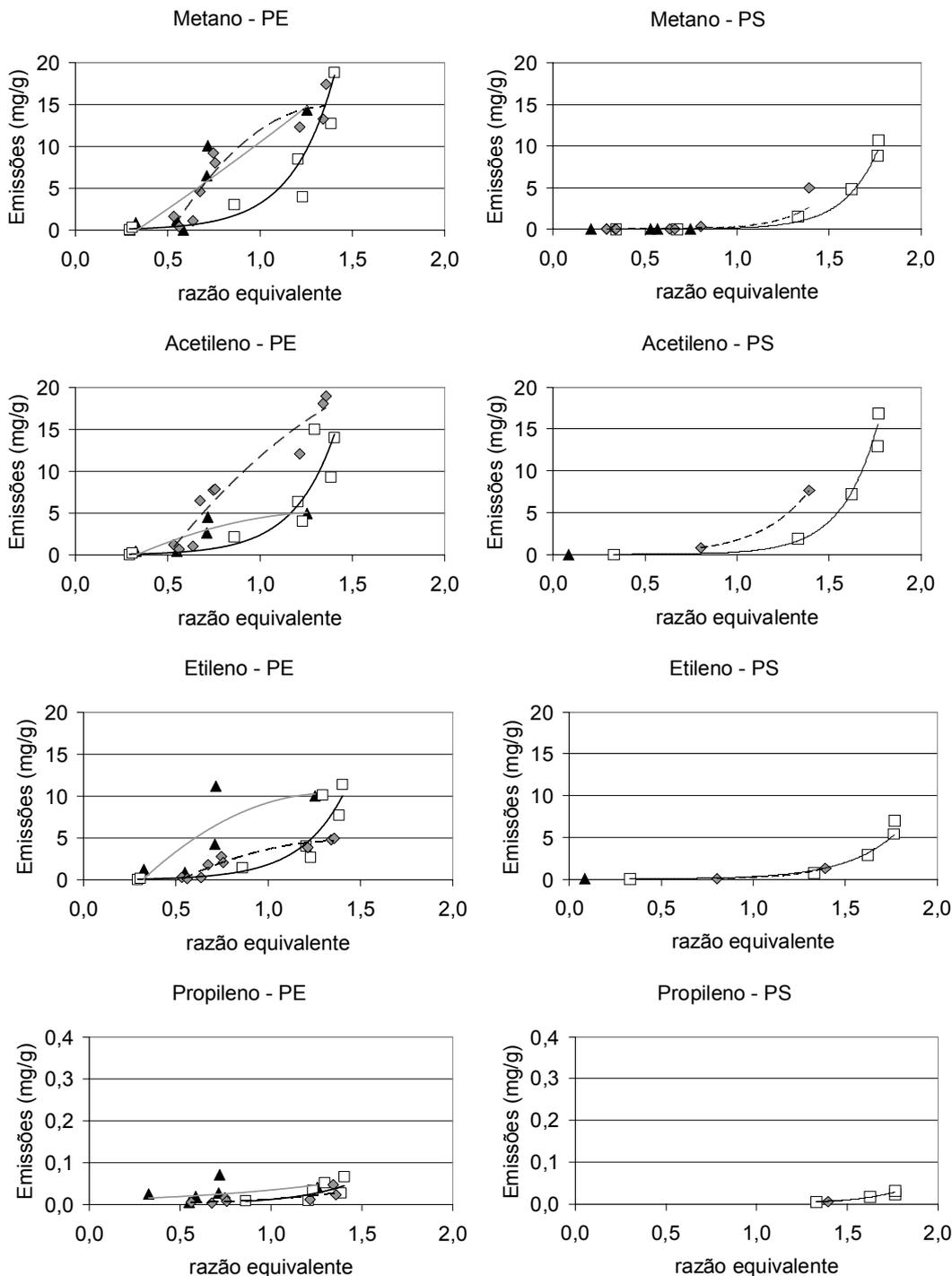


Figura 4 – Emissão de metano, acetileno, etileno e propileno em mg/g de partículas de polímero da combustão indireta de a) PE e b) PS

O benzeno e o tolueno diminuíram suas concentrações com o aumento da razão equivalente, ϕ , conforme mostrado na Figura 5. O benzeno apresentou uma maior dispersão de resultados do que o tolueno, e ainda, apresentou maior quantidade no efluente de combustão do PS do que na combustão do PE. Porém, a concentração desses componentes foi muito menor do que a concentração do metano, acetileno ou etileno.

O benzeno, assim como o acetileno, participa nas reações de formação de PAHs, e conseqüentemente, de material particulado (fuligem), conforme citado na

literatura ⁽¹⁹⁾. É esperado que estes compostos sejam consumidos em maior quantidade em altas razões equivalentes, pois ocorrem mais regiões ricas em combustível que favorecem a formação dos PICs.

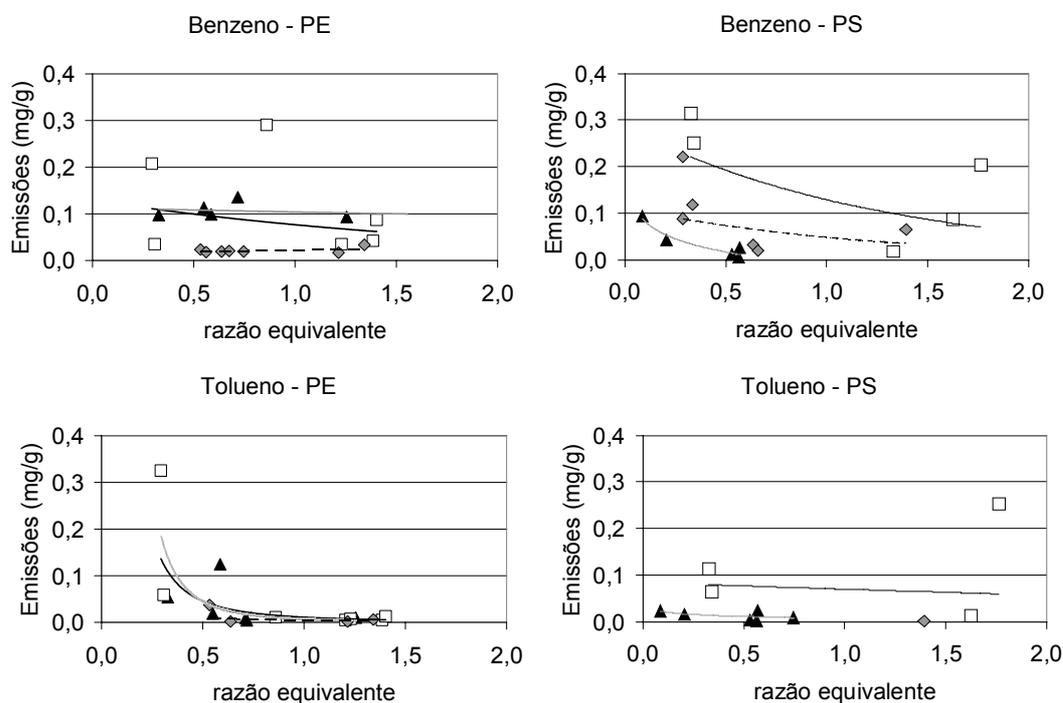


Figura 5 – Emissão de benzeno e tolueno em mg/g de partículas de polímero da combustão indireta de a) PE e b) PS

DISCUSSÃO

Conesa et al.⁽¹⁰⁾ estudaram a pirólise em fluxo contínuo de partículas de PE. A máxima produção de gás encontrada foi de 97,6% em massa de polímero a 800°C e sua composição foi de HL e pequenos aromáticos; em temperaturas mais altas a produção de gás foi menor. A composição dos HL na pirólise do PE coletado no presente estudo a 1000°C apresenta poucas diferenças da reportada por Conesa et al.⁽¹⁰⁾ nos experimentos de 700-900°C, conforme mostrado na Figura 6. Os resultados apresentados estão de acordo com a tendência em relação a temperatura.

Como explicado anteriormente, o produto de pirólise do PS é formado aproximadamente de 75% de estireno. Neste trabalho, o estireno não foi analisado em cromatografia gasosa, e portanto, não é possível fazer a comparação com outros trabalhos.

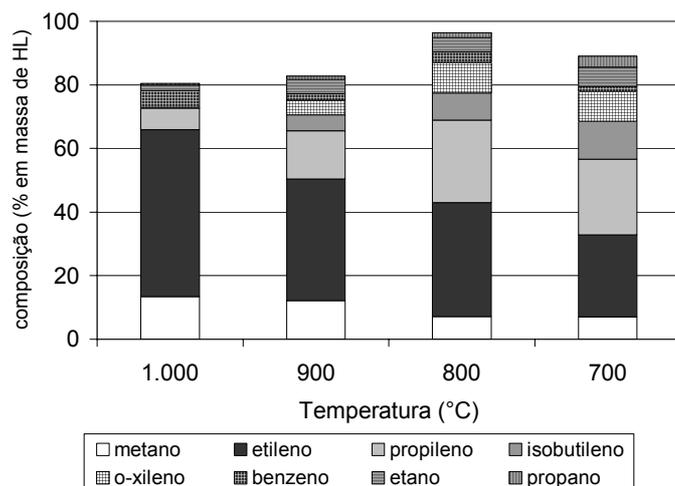


Figura 6 – Comparação da composição do gás de pirólise (HL) no presente trabalho (a 1000°C) e com o trabalho de Conesa et al., 1997 (a 700, 800 e 900°C)

As emissões totais de HL da combustão indireta de PE e PS foram comparadas com a combustão direta em forno horizontal em batelada a 900°C e com utilização de um pós-queimador a 1000°C com filtro cerâmico de alta temperatura,⁽¹⁶⁾ como mostrado na Figura 7. O pós-queimador e o filtro cerâmico tiveram uma ação mais efetiva na combustão do PE do que na combustão do PS, reduzindo pela metade as emissões. Os resultados das combustões do primeiro e segundo estágios estão na mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos no presente trabalho, conforme apresentado.

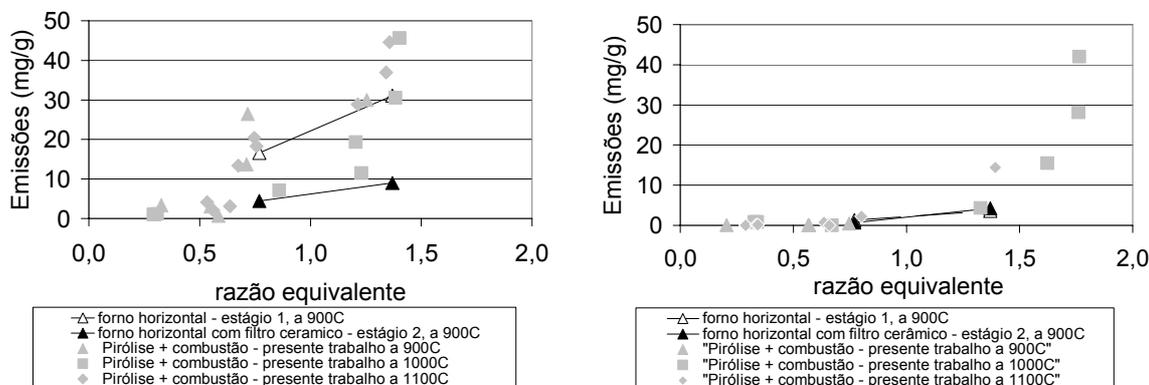


Figura 7 – Comparação das emissões totais de HL da combustão de partículas de (a) PE e (b) PS dos sistemas de combustão direta⁽¹⁶⁾ e indireta.

O fato das emissões de HL na combustão indireta estarem na mesma ordem de grandeza da combustão direta, se deve ao fato de que na combustão direta das partículas do polímero são produzidos CO₂, CO, PAH e HL. No sistema de combustão indireta, a pirólise produz grande quantidade de HL e algum PAH. Esses produtos são facilmente queimados e, durante o consumo produzem CO₂ e alguma quantidade de PIC. Os HL apresentados aqui podem ser resultado do não consumo dos HL produzidos na pirólise, e/ou, resultado da formação de PIC. Este fato pode ser verificado com um estudo de mecanismo de formação dos produtos de pirólise e posterior formação e consumo dos produtos de combustão, que não é o objetivo deste trabalho.

CONCLUSÃO

O mesmo aparato experimental foi utilizado na pirólise seguida da combustão das partículas de PE e PS. A pirólise se deu a 1000°C e a subsequente combustão a 900, 1000 e 1100°C; a mesma faixa de razão equivalente foi utilizada.

A pirólise do PE mostrou uma produção maior de etileno (ao redor de 50% da fração mássica total dos HL) e pequenas quantidades de outros compostos (ao redor de 15% de metano e menos de 10% de cada um dos outros componentes). Diferentemente, a pirólise de PS mostrou uma maior distribuição na formação dos HL, isto é, 35% de etileno, 25% de benzeno, 12% de acetileno e 12% de tolueno e outros compostos em menor quantidade.

Nas razões equivalentes estudadas mais baixas, as emissões totais de HL depois da combustão foram maiores para o PE do que para o PS. Isto pode ser atribuído à melhor mistura de ar e o gás de pirólise do PS, o que permitiu uma melhor combustão dos gases. Os resultados estão de acordo com a literatura encontrada sobre a combustão direta dos polímeros.

Agradecimentos

Agradecemos a Schlumberger Foundation pelas bolsas “Faculty for the Future” 2005-2007. Os autores agradecem a assistência técnica de Jennifer Decoster, Ali Ergut e Joseph Jordan.

REFERÊNCIAS

- 1 Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States: Facts and Figures for 2003, **EPA - Environmental Protection Agency**, abr, 2005. Disponível em: www.epa.gov Acesso em: 05 ago. 2005.
- 2 WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis, **Energy & Fuels**, vol. 13, p. 188-196, 1999.
- 3 Microcenários setoriais sobre reciclagem no Brasil. **CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem**. 2004. Disponível em: www.cempre.org.br Acesso em : 6 dez. 2006.
- 4 Reciclagem no Brasil. **ABRE – Associação Brasileira de Embalagem**. 2004. Disponível em www.abre.org.br Acesso em: 6 dez. 2006.
- 5 ERGUT, A.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J. Emissions from the combustion of polystyrene, styrene and ethylbenzene. **Fuel**, 2007, em impressão.
- 6 JINNO, D.; GUPTA, A.K.; YOSHIKAWA K. Thermal destruction of Plastic Materials in Solid Wastes, In: PROCEEDINGS OF THE 27TH INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON COAL UTILIZATION AND FUEL SYSTEMS, March 2002, Clearwater, Florida.
- 7 SCOTT, D. S.; CZERNIK, S. R.; PISKORZ, J.; RADLEIN, A.G. Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. **Energy & Fuels**, vol. 4, p. 407-411, 1990.
- 8 BOCKHORN, H.; HORNUNG, A.; HORNUNG, U. Gasification of PS as initial step in incineration, fires, or smoldering of plastics, In: 27th SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION/The Combustion Institute, p. 1343-1349, 1998.
- 9 KAMINSKY, W.; PREDEL, M.; SADIKI, A. Feedstock recycling of polymers by Pyrolysis in a fluidized bed. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, p. 1045-1050, 2004.

- 10 CONESA, J. A.; FONT, R.; MARCILLA A. Comparison between the pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor, **Energy & Fuels**, v. 11, p. 126-136, 1997.
- 11 KAMINSKY, W. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor, **Resource Recovery and Conservation**, v. 5, p. 205-216, 1980.
- 12 WESTERHOUT, R. W. J.; WAANDERS, J.; KUIPERS, J. A. M. ; van SWAAIJ, W. P. M. Recycling of Polyethylene and Polypropylene in a Novel Bench-Scale Rotating Cone Reactor by High Temperature Pyrolysis, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 37, p. 2293-2300, 1998.
- 13 WANG, J.; LEVENDIS, Y. A.; RITCHER, H.; HOWARD, J. B.; CARLSON, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Particulate Emissions from the two-stage combustion of polystyrene: the effect of the primary furnace temperature, **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 3541-3552, 2001.
- 14 WANG, J.; RITCHER, H.; HOWARD, J. B.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J. Polynuclear Aromatic Hydrocarbon and Particulate Emissions from the two-stage combustion of polystyrene: the effect of the secondary furnace (afterburner) temperature and soot filtration, **Environmental Science Technology**, v. 36, p. 797-808, 2002.
- 15 WANG, Z.; WANG, J.; RITCHER, H.; HOWARD, J. B.; CARLSON, J.; LEVENDIS, Y. A. Comparative Study on polycyclic aromatic hydrocarbons, light hydrocarbons, carbon monoxide, and particulate emissions from the combustion of polyethylene, polystyrene and polyvinylchloride, **Energy and fuels**, v. 17, p. 999–1013, 2003.
- 16 WANG, Z.; RITCHER, H.; HOWARD, J. B.; JORDAN, J.; CARLSON, J.; LEVENDIS, Y. A. Laboratory investigation of the products of the incomplete combustion of waste plastics and techniques for their minimization, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 43, p. 2873–2886, 2004.
- 17 PANTALONE, J. C.; ERGUT, A.; LEVENDIS, Y.A.; RITCHER, H.; CARLSON, J.B.; JORDAN, J. Experimental and numerical study of emissions from fuel-rich combustion of pulverized polystyrene. **Combustion Science and Technology**, v. 178, n. 7, p. 1297-1324, jul. 2006.
- 18 FONT, R.; ARACIL, I.; FULLANA, A.; CONESA, J. A. Semi volatile and volatile compounds in combustion of PE, **Chemosphere**, v. 57, p. 615-627, 2004.
- 19 RITCHER, H.; HOWARD, J.B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, p. 565-608, 2000