

ESTUDO DAS EMISSÕES DE MATERIAL PARTICULADO DA COMBUSTÃO INDIRETA DE RESÍDUO DE POLIETILENO¹

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

Resumo

É estimado que 6,4 mil t/mês de resíduos plásticos são reciclados na cidade de São Paulo. Isso representa 16% do total de plásticos produzidos. A maior parte dos plásticos são dispostos em aterros, mas poderiam ser incinerados, como forma de redução do volume e usar sua energia. Este trabalho apresenta as emissões de material particulados de um sistema de combustão indireta, isto é, pirólise seguida de combustão. A pesquisa foi realizada em um forno vertical de dois estágios em escala de laboratório. Polietileno (PE) foi pirolisado em temperatura constante de 1000°C, e então queimado a 1000 e 1100°C. Diferentes taxas de injeção de polímero foram usadas, resultando em diversas razões equivalentes de ar-combustível no forno oxidante. O tamanho das partículas geradas depois da combustão foi medido usando um amostrador de impacto de múltiplos estágios, composto de uma série de discos perfurados. Em cada estágio o tamanho dos furos e sua distribuição resultou no tamanho das partículas. A maior quantidade de material particulado foi menor que 0,4µm nas duas temperaturas estudadas. Combustão à 1100°C resultou em mais material particulado e com uma maior distribuição dos tamanhos que a combustão a 1000°C. A porcentagem de material particulado menor que 2µm do total de material particulado (% PM₂ / PM_{total}) na combustão com chama pré-misturada foi praticamente 100% e não mudou com a temperatura do forno oxidante. Comparando esses resultados com a combustão direta (da literatura), o total de material particulado foi muito menor, mostrando ser um método eficiente para minimizar sua emissão.

Palavras-chave: Polietileno; Material particulado; Pirólise; Combustão

STUDY ON THE PARTICULATE EMISSIONS FROM INDIRECT COMBUSTÃO OF POLYETHYLENE WASTES

Abstract

It is estimated that 6.4 thousand tons/month of plastic wastes are recycled in the Sao Paulo city, and this makes only 16% of total produced. Most of the plastic landfilled could be incinerated, in a way to reduce the volume of landfilled waste, and use its energy content to supply energy. This work presents the particulate matter yields of a system with indirect combustion, i.e. pyrolysis followed by combustion. This system was investigated in the laboratory using a two-stage drop-tube furnace. Polyethylene was pyrolyzed at constant temperature of 1000°C, and then combusted at 1000 and 1100°C. Different polymer injection rates were implemented resulting in diverse fuel to air equivalence ratios in the oxidizer furnace. The size of the generated particulates after combustion was measured using a multi-stage impactor, composed of a series of perforated disks (stages). In each stage the size of the holes and their distribution results in the particle size. The largest amount of soot obtained was smaller than 0.4 µm in both temperatures studied. Combustion at 1100°C resulted in more particulate matter yields and with broader distribution of sizes than combustion at 1000°C. The percentage of particulate matter smaller than 2µm over the total particulate matter (% PM₂/PM_{total}) on combustion with premixed flame was almost 100% and did not change with temperature of the oxidizer furnace. Comparing these results with direct combustion in the literature, the total soot was much lower, showing to be an effective way to minimize the total particulate emissions.

Key words: Polyethylene; Particulate matter; 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

Em 2004 o Brasil gerou 983 mil toneladas de polietileno pós-consumido. Contudo, o total reciclado mecanicamente no mesmo ano foi de apenas 142 mil toneladas, 14,5% do total.⁽¹⁾ O Brasil foi o 4º reciclador no mundo de plástico, ficando atrás apenas da Áustria, Alemanha e dos Estados Unidos.⁽²⁾ Na Europa a taxa anual de reciclagem estabilizou há alguns anos em 22% e alguns fatores que impedem o crescimento da reciclagem é a falta de identificação dos diversos tipos de plásticos e a contaminação por óleos, areia e matéria orgânica. Alcançar uma boa utilização dos resíduos poliméricos, atualmente coletados pelas cooperativas é importante, e um incentivo econômico poderia ser favorável.

Uma técnica promissora para o reuso de alguns plásticos específicos é a reciclagem química, que consiste da geração do monômero original através da pirólise, e em seguida a re-polimerização. Por outro lado, para a grande maioria dos plásticos, utilizar o material para produzir energia é tecnologicamente mais viável do que o processo químico descrito. Os plásticos que não são reciclados mecanicamente, podem ser utilizados como fonte de energia, pois possuem um alto conteúdo energético (>40kJ/kg), um valor comparável a de combustíveis de primeira linha, como a gasolina.⁽³⁾

Alguns polímeros podem ser parcialmente convertidos aos seus monômeros precursores por tratamento térmico pirolítico. Por exemplo, PS pode ser aquecido para craquear o polímero à sua unidade monomérica estrutural original, o estireno. Porém, diferente do PS, a pirólise de PE e PP produz apenas pequena quantidade de seus respectivos monômeros precursores, o etileno e propileno, obtendo como produto gases de hidrocarbonetos leves, como o metano, butadieno, benzeno e tolueno. Por exemplo, quando o PE de alta densidade é submetido a pirólise à temperatura de 800°C, obtém-se uma conversão de 94,5% em massa do polímero em gases, sendo o restante 5,5% uma mistura de óleos e graxas.⁽⁴⁾ Outros estudos de pirólise obtiveram resultados semelhantes.^(5,6) Esses gases de pirólise compostos de hidrocarbonetos podem ser misturados com ar e queimados em fornos com queimadores de chama pré-misturada, como os encontrados nos queimadores de gás natural. Parte do calor gerado no forno pode ser usado em um trocador de calor na unidade de pirólise, para gaseificar o polímero que está sendo alimentado no sistema e gerar energia elétrica ou vapor.

Essa investigação foi motivada pelo trabalho de Jinno et al.,⁽⁷⁾ que mediu o calor de pirólise do PE como sendo 254kJ/kg. Comparando o calor de pirólise com o conteúdo energético do polímero, que é 46.300kJ/kg, fica evidente que apenas uma porção quase insignificante (menos de 1%) do calor liberado pelo polímero será necessário para pirolisá-lo. Isso mostra que uma corrente gasosa pode ser produzida dos resíduos, e através da implementação de uma integração energética do sistema de pirólise e combustão, sua energia pode ser aproveitada, com uma possível redução das emissões poluentes.

Vários estudos implementaram a combustão direta de partículas e esferas de polietileno, em que o polímero sólido sofreu a combustão em envelopes de chamas difusas, isto é, chamas não pré-misturadas. As emissões de produtos de combustão incompleta (PCI), como o CO, hidrocarbonetos leves, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (do inglês, PAH)^(8,9) e materiais particulados foram examinados.^(10,11,12) Nestes trabalhos, os esforços para minimizar as emissões poluentes foram feitos utilizando técnicas como a combustão em batelada ou fluxo contínuo, regulando a temperatura do forno e as taxas de alimentação de polímero no sistema, instalando

um pós-queimador e aplicando um filtro cerâmico de alta temperatura em diferentes posições dos fornos.^(13,14) As condições em que a maior parte dos PCIs foram minimizadas foram identificadas e reportadas.

O material particulado produzido na queima do PE é formado principalmente de fuligem, um subproduto resultante da combustão incompleta de compostos orgânicos e formada principalmente de carbono e PAH's. Os mecanismos de iniciação e crescimento das partículas de fuligem têm sido amplamente estudados, a partir da formação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. O material particulado se acumula no sistema respiratório causando diversos problemas de saúde. Os riscos à saúde devido à inalação de material particulado estão diretamente relacionado ao tamanho da partícula fuligem. Quanto menor a partícula, mais fundo pode penetrar no pulmão.⁽¹⁵⁾ Deste modo, é importante controlar a formação das partículas, a quantidade e seu tamanho.

Para minimizar ainda mais as emissões dos poluentes, principalmente dos PAH e materiais particulados, esta pesquisa tem por objetivo restringir sua formação pela aplicação da combustão indireta, ao invés da combustão direta em que chamas difusas apresentam uma faixa de razões equivalentes, ϕ , de pobres a ricas em combustível. Na combustão indireta, os gases de pirólise do polímero são queimados em chamas nominalmente pré-misturadas. Foi assumido que na combustão indireta, em selecionados ϕ s, um melhor controle das reações de formação e destruição de poluentes seria possível e isto resultaria em uma redução drástica das emissões de PCIs. Conseqüentemente, para possibilitar a combustão com chama pré-misturada, PE foi primeiramente gaseificado, ou pirolisado, seguido da mistura efetiva dos gases produzidos com N_2 e O_2 , resultando em uma uniforme razão equivalente. A mistura de combustível e gás oxidante sofreu a ignição e queima. As emissões de material particulado foram então coletadas, classificadas, mensuradas e contrastadas com as emissões encontradas na literatura de combustão direta deste mesmo polímero.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar as emissões da pirólise seguida da combustão de partículas de polietileno, os testes foram conduzidos em um forno vertical eletricamente aquecido de dois estágios (manufaturado pela ATS) sob pressão atmosférica, conforme apresentado na Figura 1. 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. PE pulverizado (da *Chemical Aldrich* peneirado para a faixa granulométrica de 38-125 μ m) foi introduzido 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, que é a temperatura calculada como sendo necessária para gaseificar o polímero nesse forno específico. A taxa de injeção das partículas foi controlada para obter a razão equivalente, definida por:

$$\phi = [(m_{\text{combustível}}/m_{\text{ar}})_{\text{verdadeira}}/(m_{\text{combustível}}/m_{\text{ar}})_{\text{estequiométrico}}].$$

Após a pirólise do combustível no primeiro forno, o efluente foi direcionado para um venturi de 8 mm de diâmetro, onde foi misturado com 4 jatos radialmente posicionados que ejetaram 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%. Para

obter uma mistura efetiva o venturi foi projetado para que os jatos de ar alcançassem o centro do venturi. Em seguida, a mistura foi dirigida para o segundo forno (atmosfera oxidante) onde a combustão ocorreu. O forno de combustão foi operado a 1000 e 1100°C para avaliar o efeito da temperatura.

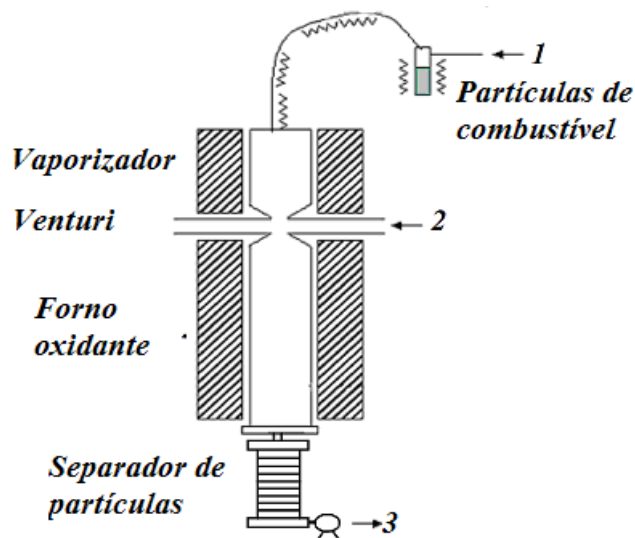


Figura 1 - Esquema do forno de 2 estágios com o separador de partículas; legenda: 1: entrada do N_2 ; 2: entrada da mistura de N_2/O_2 ; 3: saída dos gases de combustão

Para medir a distribuição do tamanho das partículas geradas no processo de combustão, um separador de partículas de impacto de múltiplos estágios da *Andersen* foi conectado à saída do forno. Este é um instrumento que simula o sistema respiratório humano. Ele é composto de uma serie de discos perfurados, sendo cada um destes discos um estágio, veja na Figura 2. Em cada estágio o tamanho dos furos e a sua distribuição resultam em faixas de granulometria das partículas em: 9; 5,8; 4,7; 3,3; 2,1; 1,1; 0,7 e 0,4 μm . Entre cada estágio ficam apoiadas discos metálicos em que se depositam as partículas daquele estágio, e as partículas mais leves passam pelo disco para o próximo estágio. O aparato tem no final um filtro que retém qualquer partícula restante <0,4 μm .

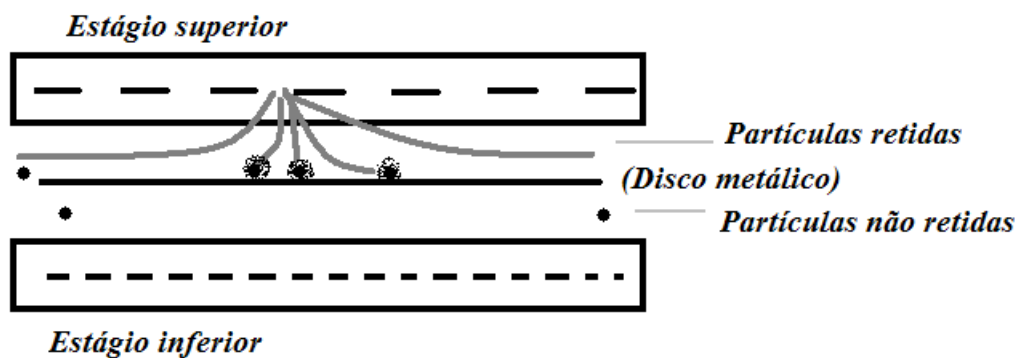


Figura 2 – Esquema das placas perfuradas e dos discos metálicos no separador de partículas;

A duração média dos testes foi de 12 minutos para processar 8,6g de polímero. Baseado nas entradas de polímero e ar totais, a razão equivalente no forno oxidante foi calculada como sendo na faixa de 1,25 a 1,65.

RESULTADOS

A distribuição média das partículas produzidas nos testes usando o separador de múltiplos estágios está mostrada na Figura 3. A maior quantidade de material particulado foi encontrada na faixa de 0-0,4 μ m. Observe na Figura 4 as partículas retidas no disco metálico e no papel de filtro. A combustão a 1100°C gerou mais material particulado do que a combustão a 1000°C, e a distribuição granulométrica das partículas foi maior, isto é, a 1100°C as partículas se distribuíram em 5 faixas granulométrica, enquanto a distribuição a 1000°C foi em 3 faixas granulométricas.

Veja na Figura 5a que a produção de material particulado total foi menor que 5mg/g de polímero injetado. A porcentagem de material particulado menor que 2 μ m ($PM_{2.5}$) do total produzido ($PM_{2.5}/total$) nas condições de combustão pré-misturada aqui utilizadas foi de quase 100%, e não foi afetada pela temperatura do forno de combustão, como mostrado na Figura 5b.

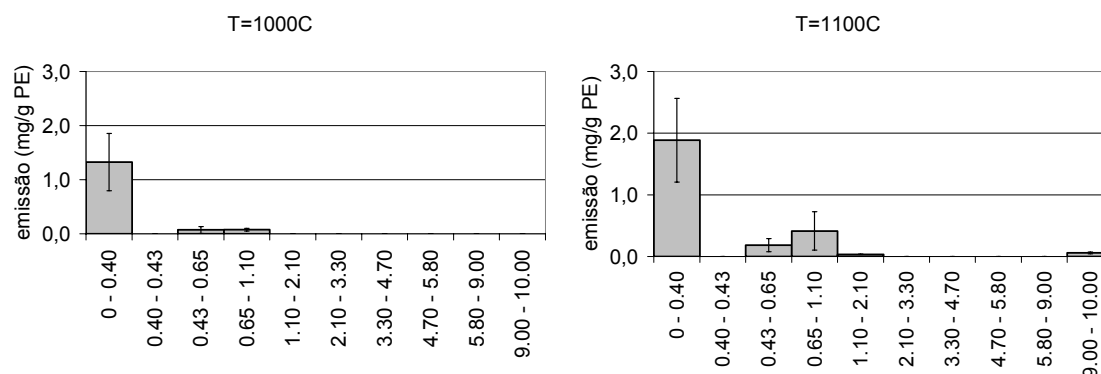


Figura 3 – distribuição dos tamanhos de partículas depois da pirólise a 1000°C seguida da combustão a (a) 1000 e $\phi_{\text{médio}} = 1,55$ e (b) 1100°C e $\phi_{\text{médio}} = 1,30$ (emissões em mg/g de polímero injetado).

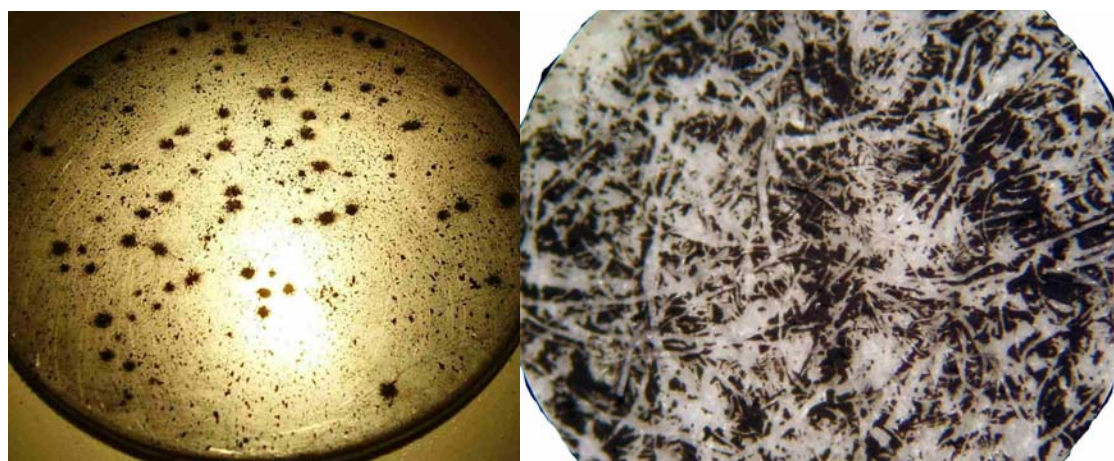


Figura 4 - (a) um dos discos metálicos utilizados para reter as partículas; (b) papel de filtro utilizado para reter as partículas menores não coletadas nos discos metálicos; teste realizado a 1100°C com razão equivalente de 1,26. (foto ilustrativa – sem escala)

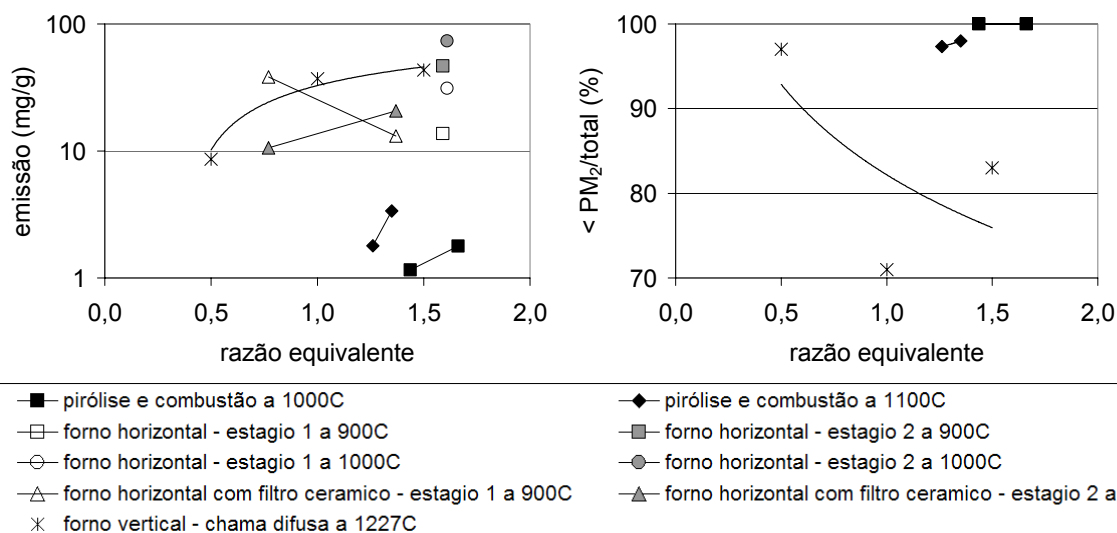


Figura 5 - (a) emissão total de particulados (mg/g) na combustão a diferentes temperaturas e razões equivalentes para diferentes autores; (b) $\text{PM}_{2.5}/\text{total}$ (%) na combustão a diferentes temperaturas e razões equivalentes;

DISCUSSÃO

Os autores Shemwell e Levendis⁽¹¹⁾ estudaram a caracterização das partículas emitidas da combustão direta de PE em um tubo vertical em condições constantes, porém com chama difusa, temperatura de 1227°C e razão equivalente de 0,5 a 1,5. Eles encontraram que o total de particulado emitido aumentou de 8,6 a 43,2 mg/g com ϕ de 0,5 a 1,5, conforme mostrado na Figura 5a. Eles também mostraram que a fração de particulado $\text{PM}_{2.5}$ estava entre 71 - 97% do total, valores um pouco melhores do que o encontrado neste trabalho, de aproximadamente 100% (Figura 5b).

Na Figura 5a é possível observar que o total de particulado encontrado neste trabalho é aproximadamente 3 vezes menor que o emitido na combustão direta em diversos sistemas. As maiores quantidades de partículas foram observadas em sistemas de combustão direta em batelada a 900 e 1000°C utilizando um pós-queimador a 1000°C,⁽¹³⁾ e das emissões em sistema contínuo em altas razões equivalentes realizadas por Shemwell e Levendis.⁽¹¹⁾ Quando os autores Wang et al. utilizaram um forno em batelada a 900°C e um pós-queimador a 1000°C com um filtro cerâmico na saída,⁽¹⁴⁾ as emissões não seguiram a mesma tendência encontrada por Shemwell e Levendis com relação a razão equivalente. No primeiro estágio as emissões de materiais particulados diminuíram com o aumento da razão equivalente, porém, depois do pós-queimador e do filtro cerâmico, as emissões de materiais particulados aumentaram com o aumento da razão equivalente.

Durante a combustão direta das partículas, uma área de baixa concentração de O_2 é formada ao redor da partícula, e ao redor dessa, outra área com alta concentração de O_2 se forma. Este gradiente de concentração é responsável pela maior quantidade de produtos de combustão incompleta, entre eles o material particulado.

O tamanho menor das partículas da combustão indireta, como mostrada na Figura 5b pode ser atribuída a melhor mistura dos gases, pois cria menos regiões com condições ricas em combustível. Nessas regiões ricas em combustível, pequenos núcleos de fuligem são formados, mas por que essas regiões são poucas

e as partículas estão dispersas umas das outras, elas não crescem para formar partículas maiores.

O fato das partículas serem menores dificulta a coleta, pois é necessário utilizar sistemas mais sofisticados de filtros e separadores de partículas dos gases na saída do forno, porém a quantidade de material particulado produzido é menor, prejudicando menos a saúde humana.

Em relação a temperatura do forno de oxidação, pode ser concluído que assim como no trabalho de Wang et al.⁽¹³⁾ a pirólise das partículas de PE seguida da combustão na temperatura mais baixa, de 1000°C, resultou em menos emissão de material particulado.

CONCLUSÃO

A combustão indireta de partículas de polietileno nas temperaturas de 1000 e 1100°C com razões equivalentes de 1,55 e 1,30, respectivamente, produziu a maior parte das partículas de fuligem no tamanho menor que 0,4µm. A combustão a 1100°C resultou em uma quantidade maior de partículas e com maior distribuição das partículas do que na combustão a 1000°C. Foi mostrado que pirolisar as partículas de PE e depois homogeneamente queimar os gases de pirólise com ar minimizam as emissões de material particulado, quando comparado com sistemas diretos de combustão em fornos de batelada e sistema contínuo.

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 Microcenários setoriais sobre reciclagem no Brasil. **CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem**. 2004. Disponível em: www.cempre.org.br Acesso em : 6 dez. 2006.
- 2 Reciclagem no Brasil. **ABRE – Associação Brasileira de Embalagem**. 2004. Disponível em www.abre.org.br Acesso em: 6 dez. 2006.
- 3 ERGUT, A.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J. Emissions from the combustion of polystyrene, styrene and ethylbenzene. **Fuel**, 2007, em impressão.
- 4 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.
- 5 KAMINSKY, W. Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor, **Resource Recovery and Conservation**, v. 5, p. 205-216, 1980.
- 6 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.
- 7 JINNO, D.; GUPTA, A. K.; YOSHIKAWA, K. Thermal Destruction of Surrogate Solid Waste, **Proceedings of the 26th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems**, Clearwater, Florida, 2001.

- 8 PANAGIOTOU, T.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J.; VOUIROS, P. The Effect of Bulk Equivalence Ratio on the PAH Emissions from the Combustion of PVC, Poly(styrene) and Poly(ethylene), **Proceedings Combustion Institute**, v. 26, p. 2142-2460, 1996.
- 9 PANAGIOTOU, T.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J. B.; DUNAYEFSEKIY, Y.; VOUIROS, P. Aromatic Hydrocarbon Emissions from Burning Poly(styrene), Poly(ethylene) and PVC Particles at High Temperatures, **Combustion Science Technology**, v. 116-117, p. 91-128, 1996.
- 10 WHEATLEY, L.; LEVENDIS, Y. A.; VOUIROS, P. An Exploratory Study on the Combustion and PAH Emissions of Selected Municipal Waste Plastics, **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 2885-2895, 1993.
- 11 SHEMWELL, B.; LEVENDIS, Y. A. Particulates Generated from Combustion of Polymers (Plastics), **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 50, p. 94-102, 2000.
- 12 FONT, R.; ARACIL, I.; FULLANA, A.; CONESA, J. A. Semivolatile and volatile compounds in combustion of PE, **Chemosphere**, v. 57, p. 615-627, 2004.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 Health and Environmental Effects of Particulate Matter. **EPA - Environmental Protection Agency**. mar, 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfm/pmhealth.html> Acesso em: 29 jan. 2007.