



# CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS LEVES GERADAS DURANTE O PROCESSO DE COMBUSTÃO DE GARRAFAS PET <sup>1</sup>

Joner Oliveira Alves <sup>2</sup>

Chuanwei Zhuo <sup>3</sup>

Yiannis Ângelo Levendis <sup>4</sup>

Jorge Alberto Soares Tenório <sup>5</sup>

## Resumo

A produção brasileira de PET (Politereftalato de Etileno) em 2009 foi de aproximadamente meio milhão de toneladas. Os resíduos de PET podem ser utilizados para gerar energia através da queima controlada. Neste trabalho foram 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% O<sub>2</sub> e 85% N<sub>2</sub>. 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 foi utilizada para avaliação dos efluentes com e sem o uso do catalisador, sendo constatado uma significativa redução nas emissões com o emprego das telas. Os resultados possibilitaram uma caracterização dos hidrocarbonetos gerados durante a queima controlada de resíduos PET, fornecendo informações para o controle e reaproveitamento das emissões destes gases.

**Palavras-chave:** PET; Hidrocarbonetos leves; Cromatografia gasosa; Combustão.

## CHARACTERIZATION OF LIGHT HYDROCARBON EMISSIONS FROM THE COMBUSTION PROCESS OF PET BOTTLES

### Abstract

The Brazilian production of PET (polyethylene terephthalate) in 2009 was approximately a half million 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 were 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% O<sub>2</sub> and 85% N<sub>2</sub>. 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 was used to evaluate the effluent with and without the catalyst use, wherein was showed a significant reduction in the emissions using the meshes. Results allowed 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; Light hydrocarbons; Gas chromatography, Combustion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Pesquisador doutor, ArcelorMittal Inox Brasil, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>3</sup> Doutorando, Northeastern University (EUA), Mestre em Engenharia Mecânica.

<sup>4</sup> Professor emérito, Northeastern University (EUA), Doutor em Engenharia Ambiental.

<sup>5</sup> Professor titular, Universidade de São Paulo - USP, Doutor em Engenharia Metalúrgica.

## 1 INTRODUÇÃO

Politereftalato de etileno (PET ou poliéster) é um dos plásticos mais utilizados para a fabricação de garrafas, especialmente para bebidas carbonatadas.<sup>(1)</sup> Formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, este polímero possui alta resistência mecânica e química, além de proporcionar uma barreira para gases e odores.<sup>(2)</sup> De acordo com a *National Association of PET Container Resources* (NAPCOR) cerca de 2,4 milhões de toneladas de PET foram utilizadas em 2006 como matérias-primas para a produção de garrafas, sendo que este valor tende a aumentar anualmente.<sup>(3)</sup>

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, o custo da energia usada na reciclagem e a viabilidade de aplicação de certos processos devem ser considerados.<sup>(4)</sup>

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. A Figura 1 exibe um montante de garrafas PET retiradas no momento do descarte do lixo urbano em aterros. 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).<sup>(3-5)</sup>



Figura 1. Ponto de coleta de garrafas PET.<sup>(3)</sup>

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.<sup>(6,7)</sup>

Neste trabalho foi utilizado o processo de combustão, no qual o material é decomposto por tratamento térmico com a adição de gases oxigenados. Foi realizada uma avaliação dos hidrocarbonetos leves (HC) gerados durante a queima das garrafas PET pós-consumo visando o controle dos efluentes gasosos e o estabelecimento de formas de reaproveitamento destes. Os hidrocarbonetos leves podem ser definidos como compostos orgânicos com baixo peso molecular e que consistem inteiramente de hidrogênio e carbono. As espécies mais comuns são o metano, etano, propano, butano, entre outros.<sup>(8,9)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

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

**Tabela 1.** Análise química do resíduo empregado (em % de peso)

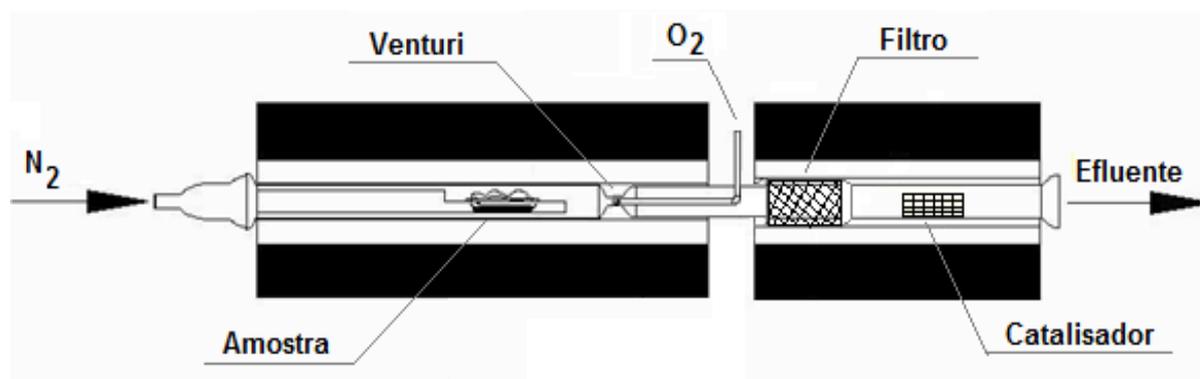
C	O	H	Outros
62,6	31,8	4,7	0,9

As garrafas foram lavadas e manualmente cortadas em pedaços de aproximadamente 10 mm<sup>2</sup>. A Figura 2 exibe uma amostra do material utilizado.



**Figura 2.** Amostras de garrafas PET utilizadas.

Um cadinho de cerâmica foi utilizado para inserir 4 gramas 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 3.



**Figura 3.** Desenho esquemático do aparato utilizado.

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 é inserido no forno primário juntamente com a adição de jatos de oxigênio, criando uma atmosfera de combustão com 15% de O<sub>2</sub> e 85% de N<sub>2</sub>. Temperaturas do forno primário de 600°C, 800°C e 1.000 °C foram testadas. O produto da queima passa por um filtro de carvão de

silício que retêm 97% das partículas sub-mícron. O efluente gasoso entra no forno secundário pré-aquecido a 1.000°C.

Ensaio com e sem o emprego de um catalisador metálico foram realizados, sendo o catalisador inserido no forno secundário antes do início do processo de queima. O sistema catalisador empregado neste trabalho consistiu em um aço inoxidável do tipo 304, apresentado na forma de uma tela vazada com 157 fios/cm<sup>2</sup> e diâmetros de 0,02 mm (Figura 4).



**Figura 4.** Amostra da tela de aço inoxidável utilizada nos experimentos.

A tela foi utilizada como recebida (sem pré-tratamentos), tendo apenas sido realizada a limpeza com acetona antes de cada experimento. A tabela 2 apresenta a especificação dos componentes de liga para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016.<sup>(10)</sup>

**Tabela 2.** Componentes de liga (em % de peso) para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016<sup>(10)</sup>

Cr	Ni	Mn	Si	N	C	P	S
18,00-20,00	8,00-10,50	≤2,00	≤1,00	≤0,10	≤0,08	≤0,05	≤0,03

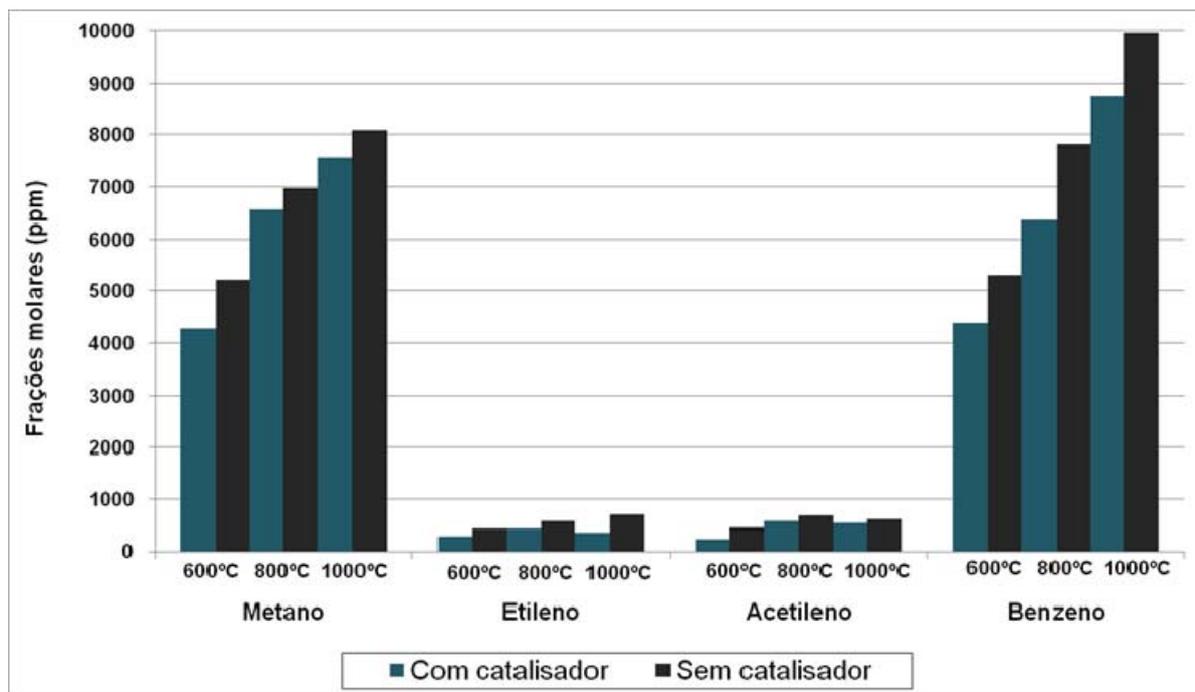
Amostras com 0,5 L/min dos efluentes gasosos foram coletados na saída do segundo forno utilizando uma seringa controlada por um injetor eletrônico. Os gases foram analisados em um aparelho de cromatografia gasosa, modelo HP-6890 Series GC, com detectores de ionização de chama e condutividade térmica (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 5 apresenta as frações molares dos principais hidrocarbonetos leves gerados durante os experimentos, os valores estão expressos em ppm - partes por milhão.



**Figura 5.** Emissões dos principais hidrocarbonetos leves (em ppm) gerados durante a combustão de garrafas PET.

Os principais hidrocarbonetos leves gasosos provenientes da combustão das garrafas PET consistiram em: metano, etileno, acetileno e benzeno. Sendo que traços de outros compostos também foram detectados: 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 superior a 20.000 ppm. O processo de queima das garrafas PET apresentou o benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) como maior componente das emissões de LHCs. O benzeno foi responsável por 46% a 51% do total de emissões. Este fenômeno está relacionado ao ácido tereftálico (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>) que é o principal precursor do politereftalato de etileno. Denominado pela IUPAC como para-dicarboxil benzeno, este ácido possui um anel benzênico como principal constituinte da cadeia polimérica.<sup>(11)</sup>

### 3.2 Avaliação da Influência do Sistema Catalisador

Através de uma análise da Figura 5 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.

**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

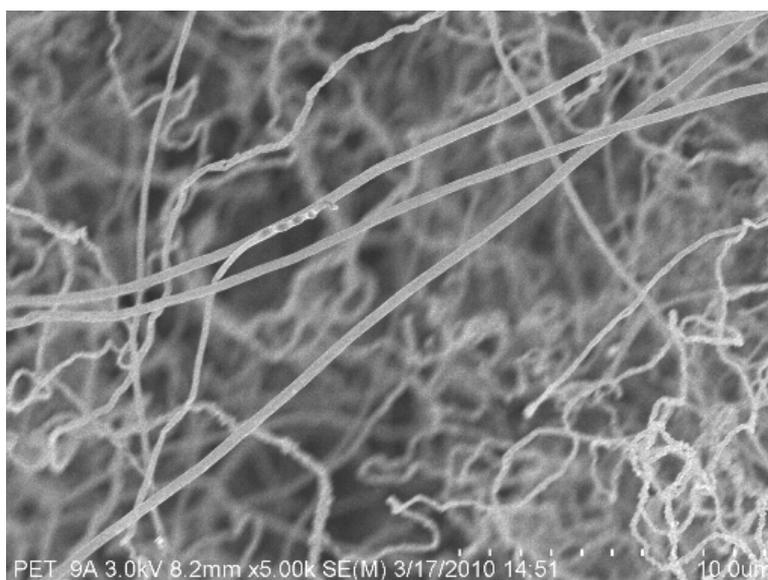
\* Recuperação estimada com base na relação entre o aumento de massa da tela e a quantidade de carbono de cada amostra inserida no forno.

Outro dado contido na Tabela 3 é a variação da massa da tela metálica ( $\Delta m_{\text{tela}}$ ) após os experimentos. O aumento de massa da tela indica que uma retenção dos hidrocarbonetos ocorreu 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.

O processo de síntese empregado neste trabalho é baseado na deposição química de vapor (CVD), a qual 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  $C_{(\text{sólido})}$  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 torna-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 sonificador durante 30 min. Tal procedimento ocasionou a exposição das partículas sólidas formadas na superfície do catalisador, comprovando a teoria relatada. Outras investigações realizadas no *Combustion Laboratory* da *Northeastern University* (Boston, EUA), mostraram que o carbono sólido formado pode conter nanotubos de carbono, materiais que possuem uma ampla gama de aplicações potenciais em armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos, materiais compósitos, entre outros, devido as suas extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.<sup>(12-16)</sup> A Figura 6 exibe uma micrografia da superfície da tela catalisadora obtida com o Microscópio Eletrônico de Varredura (magnificação de 5.000x) relatada em uma destas pesquisas.<sup>(13)</sup> Materiais na forma de fibras nanométricas foram produzidos.



**Figura 6.** Imagem MEV de nanomateriais formados na tela catalisadora durante ensaios de combustão de garrafas PET pós-consumo.<sup>(13)</sup>



## 4 CONCLUSÕES

Os ensaios com a combustão de garrafas PET mostraram que as emissões de hidrocarbonetos leves consistiram majoritariamente de metano, etileno, acetileno, benzeno e tolueno. O benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) foi o hidrocarboneto que apresentou as maiores emissões para todas as condições testadas. O experimento utilizando a temperatura de 1.000°C sem o uso do catalisador apresentou as maiores emissões de HC (cerca de 2.0000 ppm). O emprego do catalisador ocasionou 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 CNPq pelo financiamento do período do Dr. Joner O. Alves na Northeastern University (EUA), e ao suporte financeiro concebido pela CAPES (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

### REFERÊNCIAS

- 1 HOPEWELL, J., DVORAK, R., KOSIOR, E. Plastics Recycling: Challenges and Opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 364, p. 2115-2126, 2009.
- 2 MANCINI, S. D., ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. *Polímeros*, v.12, n.1, p. 34-40, 2002.
- 3 NAPCOR. Report on post consumer PET container recycling activity. National Association for PET Container Resources. Disponível em: <<http://www.napcor.com>>. Acesso em: 20 set. 2010.
- 4 GONCALVES, C.K. Pirólise e combustão de resíduos plásticos: polietileno e poliestireno. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002, 113p.
- 5 ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., PAOLI, M. A. PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.
- 6 GONCALVES, C.K., TENORIO, J.A.S., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J.B. Emissions from the premixed combustion of gasified polyethylene. *Energy Fuels*, v. 22, n. 1, p. 372-381, 2007.
- 7 REA. Determination of biomass energy content of fuels. Renewable Energy Association. Disponível em: <<http://www.ftc.gov/os/comments/carbonworkshop/533254-00014.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2010.
- 8 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis of light hydrocarbon gases in the pyrolysis and combustion processes of waste tires. In: 139th TMS Annual Meeting & Exhibition, Seattle - EUA. Proceedings... p. 703-709, 2010.
- 9 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Análise dos hidrocarbonetos leves gerados durante o processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. In: 65º Congresso da ABM - Internacional, Rio de Janeiro. Anais... p. 766-773, 2010.
- 10 ASTM. ASTM E2016 - 06 Standard specification for industrial woven wire cloth. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- 11 MYERS, R. L. The 100 most important chemical compounds: a reference guide. Westport, CT: Greenwood Publishing Group, 352 p., 2007.



- 12 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECyT/ MERCOSUL, CNPq. (Org.). Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do prêmio mercosul de ciência e tecnologia. 1<sup>a</sup> ed., Brasília: UNESCO, 2010, v. 1, p. 57-74.
- 13 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos carbonosos. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011, 124p.
- 14 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Recuperação de pneus usados na síntese de nanotubos de carbono. In: Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva - SIMEA, São Paulo. Anais... 2010.
- 15 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Microstructural characterization of nanomaterials produced from co-product of the ethanol production (DDGS). In: 140th TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego - EUA. Proceedings... p. 203-210, 2011.
- 16 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Microstructural analysis of nanomaterials synthesized from unserviceable tires. In: 140th TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego - EUA. Proceedings... p. 253-260, 2011.