



INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR EM LEITO FIXO NA RECUPERAÇÃO DE ESTIRENO VIA PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE XPS

GUSTAVO M. A. DE ALMEIDA^{1*}, LEONARDO P. BARROS¹, GABRIEL O. RODRIGUES¹, NÉLIO T. MACHADO², SERGIO D. JUNIOR¹, DOUGLAS A. R. DE CASTRO³.

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Engenharia Química.

²Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental (FAESA/UFPA)

³Centro Universitário Luterano de Manaus – CEULM/ULBRA, Engenharia Química.

*e-mail: gmada.geq19@uea.edu.br

RESUMO - Neste trabalho, a matéria prima obtida a partir de resíduos plásticos à base de poliestireno extrudido (XPS) foi submetida ao processo de pirólise em reator batelada utilizando Leito Fixo empacotado com alumina (Al_2O_3) como catalisador, em escala de laboratório, para a obtenção do monômero estireno. Os processos foram realizados em um reator batelada de aço inoxidável (R1) acoplado à um reator de leito catalítico (R2), no utilizou-se capacidade máxima (44,791 g) e metade da capacidade (27,640 g) como variações da quantidade de catalisador. Após a obtenção dos produtos líquidos da pirólise, foram feitas as caracterizações físico-químicas densidade, viscosidade cinemática e índice de refração, assim como análise composicional em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS). O produto líquido da pirólise com o leito em capacidade máxima e metade da capacidade apresentaram concentração de 81,64% (m/m) e 78,26% (m/m) de estireno, respectivamente. Por outro lado, menores quantidades de alumina resultam em rendimentos maiores. O experimento com metade da capacidade do leito em catalisador apresentou rendimento de 71,09%, enquanto na capacidade máxima obteve-se 67,44%. Os resultados evidenciam o processo como uma alternativa eficiente e sustentável a reciclagem termoquímica de resíduos sólidos à base de poliestireno.

INTRODUÇÃO

A consumação de material originário do plástico vem proporcionando ao meio ambiente severos impactos ambientais negativos, promovendo morte de diferentes comunidades ecológicas, além de alterar os seus nichos. Além disso, na cadeia de produção do plástico é possível identificar diferentes impactos ambientais negativos nas diversas etapas, especialmente na extração da matéria-prima (SOARES, 2019).

Aproximadamente 8,3 milhões de toneladas de plásticos foram produzidas até 2015. Foram gerados cerca de 6,3 milhões de toneladas de resíduos plásticos, dos quais cerca de 9% foram reciclados, 12% incinerados e

79% acumulados em aterros ou no ambiente natural (GEYER, JAMBECK & LAW, 2017).

O poliestireno extrudado (XPS) é um material frequentemente utilizado na produção de embalagem para alimentos e, devido ao seu não reaproveitamento, o volume desse polímero cresce nos locais de deposição de resíduos urbanos. Há uma busca por tecnologias que promovam o destino adequado às embalagens pós-consumo, visando a conservação do meio ambiente (CITADIN, 2007).

Dentre as diversas formas de recuperação dos polímeros de plásticos descartados encontram-se as degradações física e química, que consistem no tratamento prévio do polímero para a recuperação de sua matéria-prima (DIAS, 2016).

O poliestireno - PS é um importante tipo de termoplástico utilizado em todo o mundo em aplicações tais como copos, pratos, talheres, embalagens descartáveis, isolamento elétrico e acústico. Quando submetido à pirólise, o PS sofre despolimerização, resultando na produção do monômero inicial, o estireno (ACHILIAS et al., 2007).

A pirólise de PS é descrita como um dos processos para a reciclagem termoquímica desse polímero que possibilita a recuperação em torno de 90% do monômero estireno (ES), a temperaturas entre 400 °C e 500 °C. O produto líquido obtido na etapa de pirólise pode ser polimerizado novamente, entretanto, podem conter impurezas devido a componentes da mistura, como pigmentos e outros aditivos (SZABO, 2011).

Uma das soluções, pode ser a aplicação de processos catalíticos em leitos fixos, os quais utilizam catalisadores porosos que recebem os vapores da pirólise primária e controlam o tempo de residência de várias moléculas próximas à superfície cataliticamente ativa (peneiras moleculares) em um grau que permita essencialmente que apenas as moléculas desejadas reajam (FOGLER, 2009).

A alumina tem sido amplamente utilizado em catálise por um longo tempo, e a produção mundial anual de óxido de alumínio e sistemas baseados nele excede 115 milhões de toneladas. A alumina possui altíssima área superficial, com sítios ácidos e básicos. São economicamente viáveis, relativamente estáveis a altas temperaturas, são mecanicamente estáveis e facilmente preparadas em uma variedade de estruturas e porosidades (IVANOVA, 2012; SILVA, 1996).

Neste sentido, as rotas de reciclagem devem apresentar características como viabilidade econômica no processo e qualidade do material obtido ou recuperado. O presente trabalho visa investigar a influência da quantidade de catalisador em leito fixo para a produção de frações líquidas em altas concentrações de estireno, a fim de avaliar a aplicação de uma rota tecnológica de reciclagem termoquímica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pré-tratamento da matéria-prima

O preparo da matéria-prima teve como objetivo a redução de volume para o melhor acomodamento da matéria-prima no reator. O pré-tratamento dividiu-se em três etapas: Fragmentação manual; Secagem; e Cominuição.

Fragmentação manual: Nesta etapa coletou-se as embalagens alimentícias de XPS, onde realizou-se uma lavagem com água corrente para higienização da matéria-prima, e assim realizar o processo de fragmentação manual.

Secagem: As embalagens XPS fragmentadas foram submetidas ao processo de secagem em estufa térmica a 130 °C durante 1 hora, com o objetivo de reduzir o volume do material.

Cominuição: Por fim, o material obtido da secagem, ainda em fragmentos, foi triturado em moinho de facas para atingir uma granulometria média de particulados granulados.

Processo de Pirólise

O processo de pirólise foi desenvolvido em um aparato experimental constituído de um reator de leito fixo com volume 100,0 mL (R2) acoplado ao reator primário de pirólise de aço inox com volume de 260,0 mL (R1), em modo batelada, introduzido em um forno cilíndrico encamisado (resistência elétrica 1500 W) com controlador digital de temperatura e taxa de aquecimento.

Para minimizar a perda de carga dos gases gerados na reação primária o R2 foi introduzido em um forno cilíndrico encamisado (resistência elétrica 1500 W) com controlador analógico de temperatura e taxa de aquecimento. O sistema de resfriamento foi formado por um condensador reto com fluxo de água, a temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). Observa-se na Figura 1 o reator R1 onde ocorre a pirólise, e na Figura 2 o sistema utilizado.



Figura 1: Reator de aço inoxidável R1.



Figura 2: Sistema utilizado para a pirólise de XPS em escala de laboratório.

Após a montagem do equipamento, o procedimento experimental foi realizado em até 450 °C e 1 atm, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min. Com uma massa em torno de 80,0 g de matéria prima e variando-se a massa de catalisador utilizado no R2: Experimento 1 com 44,791 g (capacidade máxima); e Experimento 2 com 27,640 g (metade da capacidade). A Figura apresenta o leito fixo (R2) contendo as diferentes quantidades de alumina.

a)

b)



Figura 3: Reator de Leito Fixo R2 com: a) capacidade máxima; e b) metade da capacidade.

Após o processo de pirólise foram realizados os cálculos de balanço de massa (rendimentos) dos produtos gerados a partir da Equação 1.

$$R = \frac{m_p}{m_{XPS}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

m_p = massa de produtos

m_{XPS} = massa de matéria prima

Caracterização do produto da pirólise

Caracterizações Físico-químicas: Após a obtenção dos produtos líquidos dos experimentos, foram realizadas as caracterizações físico-químicas: Densidade relativa (ABNT NBR 7148); Viscosidade Cinemática (ASTM D445); e Índice de Refração (AOCS Cc 7-25).

Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG-MS): A caracterização composicional dos produtos líquidos obtidos foi realizada na Central de Análises Químicas do Grupo de Pesquisa Química Aplicada a Tecnologia (GP-QAT/EST/UEA). As análises cromatográficas foram realizadas no sistema de cromatografia para a separação e identificação dos compostos químicos presentes nos produtos líquidos. A análise dos componentes presentes foi realizada no equipamento Agilent Technologies – Modelo CG-7890B acoplado a Espectrômetro de Massas modelo MS-5977 A, coluna capilar

de sílica fundida SLBTM-5ms (30m x 0,25mm x 0,25µm).

Para a determinação das concentrações de estireno em base mássica, utilizou-se uma curva de calibração preparada com diferentes concentrações de estireno 99%. Os cálculos de concentração foram realizados utilizando a Equação 2:

$$Y = 52301252,6 + 980187140,5x \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processo de pirólise, observou-se a formação de gases condensáveis e não condensáveis nos experimentos em capacidade máxima e metade da capacidade. Ocorreram ambas na faixa de 23 minutos de operação, com temperaturas de 253 °C e 285 °C, respectivamente.

O fluxo de saída do reator mostrou-se intenso durante a pirólise até aproximadamente 45 minutos de operação. O leito fixo apresentou valores de temperatura durante todos os experimentos entre 270 °C e 300 °C. A Figura 4 apresenta os produtos líquidos da pirólise.

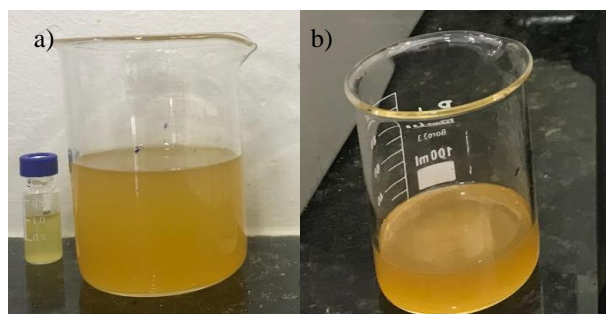


Figura 4: Produtos líquidos obtidos onde: a) foi utilizado metade da capacidade do leito; e b) o leito em capacidade máxima.

A pirólise, segundo Vieira et al. (2014), possibilita a degradação da matéria orgânica, gerando produtos líquidos em alto rendimento. Após a pirólise, calculou-se o rendimento de produto líquido através do balanço de massa (Equação 1), assim como o percentual de carvão residual da pirólise. O percentual de rendimento de produto líquido e de carvão estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Percentuais de rendimento obtidos.

Experimentos	Produto líquido.	Carvão
Exp. 1	67,44%	1,18%
Exp. 2	71,09%	1,22%

A diferença de rendimento de produto líquido pode ser explicada pela quantidade de alumina utilizada no experimento. Segundo Alvarinho e Martinelli (2000), A alumina possui poros com elevada área superficial, funcionando como uma eficiente peneira molecular.

O Leito fixo contendo alumina possibilitou a remoção de subprodutos da reação primária e/ou de aditivos utilizados na produção das embalagens alimentícias à base de XPS, atuando como um leito catalítico. A Tabela 2 evidencia o percentual de impurezas retidas no leito fixo, em relação à massa de alumina utilizada.

Tabela 2: Percentuais de impurezas retidas.

Experimentos	Massa de alumina pós-pirólise (g)	Percentual retidos
Exp. 1	39,749	27,32%
Exp. 2	68,009	14,77%

Os materiais de EPS e XPS são formulados com aditivos, corantes e pigmentos que cumprem critérios de pureza definidos por legislações vigentes. No Brasil deve-se obedecer à Lista Positiva de aditivos publicada pela ANVISA em 17 de março de 2008 como Resolução RDC N. 17/2008 (GARCIA et al., 2017).

Os produtos líquidos obtidos nos experimentos apresentaram características físico-químicas semelhantes entre si. O resultados das caracterizações físico-químicas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados das análises físico-químicas.

Análises	Exp. 1	Exp 2	Estireno 99%
Densidade Relativa (g/mL)	0,9093	0,9172	0,9090
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	1,1673	1,0886	0,7620
Índice de refração	1,5545	1,5508	1,5459

Os valores obtidos nas caracterizações apresentam valores próximos ao estireno comercial, evidenciando a viabilidade do processo de pirólise na formação de produtos ricos em concentrações de estireno.

Segundo Rodrigues, Duvoisin e Castro (2021), as diferenças das características do estireno comercial e das características físico-químicas encontradas podem ser decorrentes da presença de pigmentos ou aditivos na matéria-prima, ou ainda pela formação de outros constituintes químicos na pirólise.

A partir da análise de CG-MS identificou-se Estireno nas amostras em altas concentrações, e assim constatou-se que o produto líquido gerado com maior quantidade de catalisador apresentou maior concentração de estireno: 81,74% (m/m), enquanto que o produto líquido com menor quantidade de catalisador apresentou 78,26% (m/m) de estireno, sendo observado um incremento em torno de 20% em concentração de Estireno relação aos resultados obtidos por Rodrigues et al. (2021). A figura 5 apresenta os cromatogramas obtidos nas análises.

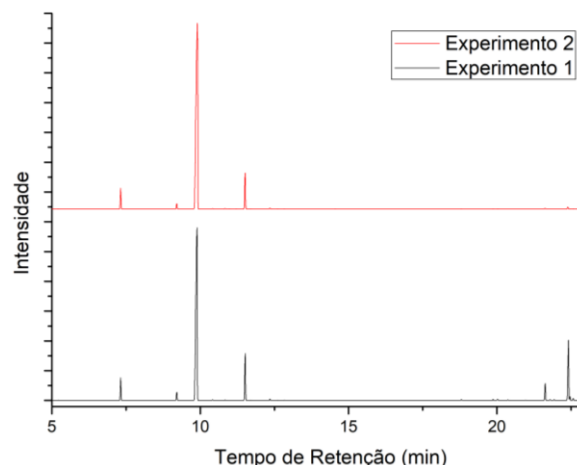


Figura 5: Cromatogramas dos Exp. 1 e Exp. 2.

As diferenças de concentrações obtidas nas análises podem estar diretamente associadas às variáveis de processo presentes no escoamento de gases em reatores de leito fixo (PBR) (FOGLER, 2009). A Figura 6 apresenta os leitos fixos R2 após a pirólise.



Figura 6: Reatores de Leito Fixo R2 após a pirólise.

Deste modo, observa-se a eficiência do Leito Fixo R2 como peneira molecular, pois constata-se a partir do seu perfil de saturação concentrações distintas de impurezas retidas. O Experimento 2, no qual utilizou-se menor quantidade de catalisador (27,640 g) apresenta maior saturação em relação ao Experimento 1 com o leito em sua capacidade máxima (44,791 g).

CONCLUSÃO

O processo de pirólise utilizando alumina em leito fixo mostrou-se eficaz com a formação de produtos ricos em concentração de estireno, pois a utilização de leito contendo alumina

aumenta a pureza do produto líquido da pirólise.

As análises físico-químicas apresentaram-se próximas das propriedades do estireno comercial, bem como melhores resultados em relação aos produtos obtidos do processo de pirólise convencional. A variação de quantidade de catalisador não influencia de forma significativa nas características físico-químicas.

O CG-MS mostrou que a quantidade de catalisador influencia diretamente da pureza do produto líquido, através da retenção de impurezas provenientes da pirólise da matéria-prima de XPS, embora diminua o rendimento de produto.

Portanto, o processo de pirólise em leito fixo utilizando alumina como catalisador apresenta-se como uma alternativa sustentável para a reciclagem termoquímica de resíduos sólidos à base de poliestireno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM pelo incentivo financeiro para o desenvolvimento da pesquisa, aos meus orientadores Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior e Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro que me acompanharam durante todo esse processo, ao grupo de pesquisa em Química Aplicada para Tecnologia pela infraestrutura, e agradecimentos à minha família e amigos por todo o incentivo e apoio.

REFERÊNCIAS

ACHILIAS, D. S.; KANELLOPOULOU; MEGALOKONOMOS, P.; ANTONAKOU, E.V.; LAPPAS, A. A. (2007), Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer, *Journal Macromolecular Materials Engineering*, v. 292, p. 923–934.

ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. (2000), Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. *Cerâmica*, v. 46, pp. 104-117.

CITADIN, D. G. (2007), Produção e caracterização de poliestireno expansível a partir da reciclagem de embalagens de poliestireno extrusado pós-consumo. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Santa Catarina – SC.

DIAS, J. (2016), Rotas de destinação dos resíduos plásticos e seus aspectos ambientais: uma análise da potencialidade da biodegradação, Dissertação – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e pesquisa de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FOGLER, H. S. (2009), Elementos de engenharia das reações químicas. 4ª ed. Rio de Janeiro, LTC.

GARCIA, E. E. C.; PADULA, M.; SOUZA, R. M.; KARASKI, T. U. (2017), PS, XPS e EPS para contato com alimentos. Relatório CETEA A069-1/16, SBN: 978-85-94391-02-5. São Paulo – SP.

GEYER, R.; JAMBECKAND, J. R.; LAW, K. L. (2017), Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, Vol 3, Issue 7, DOI: 10.1126/sciadv.1700782.

IVANOVA, A. S. (2012), Aluminum Oxide and Systems Based on It: Properties and Applications, Vol. 53, No. 4, 2012. pp. 446–460.

RODRIGUES, G. R.; DUVOISIN JR, S.; CASTRO, D. A. R. (2021) Investigação do Processo de Pirólise de Resíduos Descartáveis Para Obtenção de Estireno. *Anais do I WENDEQ*. Manaus – AM.

RODRIGUES, G. R.; QUARESMA, C. C.V.; PESSOA JR, W. A. G.; MANZATO, L.; MACHADO, N. T.; DUVOISIN JR, S.; CASTRO, D. A. R. (2021) Influence of Temperature on the Pyrolysis Process For the Treatment of Polystyrene-Based Plastic. *Proceedings of the 16 th Brazilian Polymer Conference (16° CBPOL)*, Ouro Preto – MG.

SOARES, L. E. B.; CAVALCANTE, L. P. S. C. (2019), Impactos ambientais ocasionados por polímeros sintéticos e importância da educação ambiental nesse

contexto: uma revisão bibliográfica.

Anais I CONIMAS e III CONIDIS.

Realize Editora, Campo Grande – MT.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. A. C. (2008), Caracterização de Materiais Catalíticos. INPE-15252-PUD/198. São José dos Campos – SP.

SZABO, E.; OLAHA, M.; RONKAY, F.; MISKOLCZI, N.; BLAZSO, M. (2011), Characterization of the liquid product recovered through pyrolysis of PMMA–ABS waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 19-24.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. (2014), Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, v. 15, n. 24, p. 105-212.