



CONTRIBUIÇÃO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS
PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Jorge Juan Soto Delgado

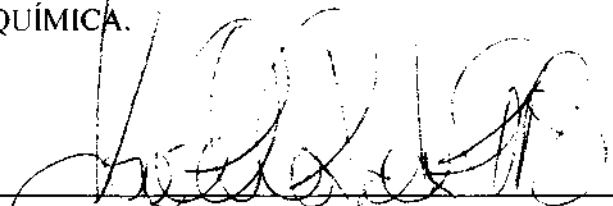
Rio de Janeiro
Janeiro de 2018

CONTRIBUIÇÃO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS
PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

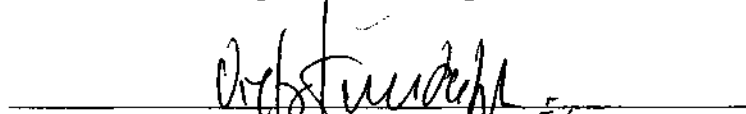
Examinada por:



Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc



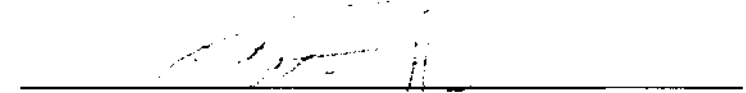
Dr. Jorge Juan Soto Delgado, D.Sc



Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.



Prof. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, D.Sc.



Prof. Roberto Schaeffer, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO DE 2018

Monteiro, Alessandra da Rocha Duailibe

Contribuição da Reciclagem Química de Resíduos Plásticos para o Desenvolvimento Sustentável/ Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

X, 328 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Jorge Juan Soto Delgado

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química. 2018.

Referências Bibliográficas: p. 300-328.

1. Reciclagem Química. 2. Resíduos Plásticos. 3. Avaliação de Impactos. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva, et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*"O mar escuro
Trará o medo
Lado a lado
Com os corais
Mais coloridos...
"Valeu a pena"
À Ele, sem as bênçãos do qual nada disso teria acontecido*

Agradecimentos

Tenho tanto para agradecer que me perco nos pensamentos. Será que uma página será suficiente? Duas páginas? Como agradecer por esses quase 5 anos de doutorado? A lista de agradecimentos é extensa, porém serei bem breve e evitarei filosofias demais.

Agradeço a Deus por me permitir caminhar e chegar até aqui (viva e inteira, porque em diversos momentos a gente cai, mas levanta e segue). Sem as bênçãos Dele, isto não teria acontecido.

A meu filho, Gustavo, que veio trazendo ainda mais alegria para minha vida, me ensinando o amor e o amar, e ainda mostrando que é possível sim!

À família, que mesmo sem entender o que é um doutorado, a dificuldade e os obstáculos de realizar pesquisa, sempre esteve a meu lado, dando suporte necessário, apoio em todos os níveis e, inconscientemente, aquela força “defende isso logo!”.

Especialmente, a meus pais, pelo amor e o suporte nesses anos todos.

Ao Marcos, pelo amor e carinho, atenção, compreensão e paciência. Sua simplicidade e cumplicidade foram fundamentais para essa conquista.

Ainda à família, pelo apoio em cuidar do meu filho nas horas em que precisava me dedicar à tese. Sem eles isso também não seria possível. Em especial, aos meus pais, minhas tias, meus sogros e à Kátia.

A meu tio Paulinho, pelo exemplo e conselhos infundáveis.

Aos meus queridos orientadores, Grande Zé e Super Jorge. Exemplos de atenção e paciência. Ao Zé, por acreditar em mim e na pesquisa. Por inúmeras vezes entrei por sua sala desanimada e desacreditada e, por algum milagre que esse baiano fazia, saía cheia de motivação, esperanças, alimentada por novas ideias e com a certeza de que estava no caminho e de que “era aquilo”. Este ser é iluminado. Nada melhor do que a sua sabedoria para servir de exemplo e ensinar como se faz pesquisa e ciência. Ele foi quem mais acreditou no trabalho. Devo a você, Zé, grande parte desta conquista. Muito obrigada!!!!

Ao Jorge, por sua calma e inteligência. A doçura nas palavras, como poucos, me acalmava quando achava que também não ia a lugar nenhum e me mostrava como era importante o que estava tentando fazer. A sua visão empreendedora, misturada com o cuidado e atenção, também me fazia ver sentido no meu trabalho. Sempre rápido e eficiente, foi um exemplo de dedicação e capacidade. Essa dupla foi incrível nesses 5 anos de altos e baixos, de muito trabalho e dedicação. Muito obrigada pela confiança e por abrir meus

olhos para ver a força que nem eu mesma conhecia. A visão do mestre é plena e certa! Obrigada.

A longa caminhada do doutorado trouxe pérolas preciosíssimas. A galera da G-130 foi a grande família na área acadêmica. que deu tanto suporte quanto a família “de casa”. Sem eles teria sido mais árduo e com certeza mais sem graça. Muito obrigada, Bruno, Cauê, Carol, Tiago Lemos, Mauricio, Tahyná, Gobério, Rafa, Gomide, Hudson, Carla, Tiago Feital, Daniel, Nahyer, Reinaldo, Roymel, Carol, Guilherme, entre outros. A Tahyná, em especial, uma grande amiga, com o coração maior do que essa tese, carinhosa, alegre, inteligente e forte. Ao Mauricio, amigo de caminhada, me emprestou seu ouvido nesses 5 anos de estudo.

Às amigas Débora Vaz e Flavia Albuquerque, pelos cafês e bate papos técnico-filosóficos, que ajudaram muito a chegar até aqui.

As queridas amigas da escola pela inspiração e ajuda para dar uma folga pra mente.

Aos professores Susana Vinzon, Priamo, Evaristo, Márcio Nele e Victor Teixeira, com carinho, obrigada pelo apoio, pelo exemplo e conselhos.

À Capes e CNPQ pelo apoio financeiro

À Braskem pelo apoio técnico financeiro. Aos engenheiros Yuki e Ricardo, ambos da Braskem, pela paciência e apoio técnico.

A Alba Canovas, por me ajudar nos primeiros passos no SimaPro. Sempre paciente, calma e disponível.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CONTRIBUIÇÃO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

Janeiro/2018

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Jorge Juan Soto Delgado

Programa: Engenharia Química

A metodologia de Análise de Ciclo de Vida (ACV) associada à expansão das fronteiras do sistema foi aplicada para avaliar os impactos dos processos de reciclagem química de resíduos plásticos. Foram estudadas diversas técnicas de reciclagem química existentes e os impactos do ciclo de vida dos plásticos. Cinco estudos de caso foram selecionados com o objetivo principal de avaliar os impactos de processos de reciclagem química entre si e com demais técnicas de recuperação de resíduos plásticos. Particularmente, visou-se avaliar se o uso do catalisador é realmente vantajoso em reações de pirólise de resíduos plásticos, se a carga orgânica putrificada fonte de oxigênio misturada aos rejeitos plásticos exerce efeito negativo na avaliação de impactos, se os efeitos da temperatura são significativos nesses processos e se dispor resíduos em aterro sanitário realmente é uma opção desfavorável para resíduos plásticos no Brasil. Os resultados mostraram que a avaliação de impactos é totalmente dependente do *blend* de produtos obtido na reação. Além disso, foi observado que o catalisador pode não ser benéfico para a pirólise de resíduos poliméricos em termos de impacto ambiental e que o ganho energético é pouco significativo frente ao desempenho global do processo. Finalmente, no estudo global comparando diversas técnicas de recuperação de resíduos plásticos, a reciclagem química se mostrou como uma solução competitiva.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CONTRIBUTION OF CHEMICAL RECYCLING OF PLASTIC WASTE TO
SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

January/2018

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Jorge Juan Soto Delgado

Department: Chemical Engineering

Life Cycle Analysis (LCA) associated with system expansion method was applied to impact evaluation of plastic waste chemical recycling processes. Various existing chemical recycling techniques and plastic material life cycle impacts have been studied. Five case studies were selected aiming to compare the impacts between chemical recycling processes themselves and with other plastic waste recovery techniques. Particularly, it was aimed to evaluate if catalyst use is advantageous in pyrolysis reactions of plastic waste, if the organic purified material source of oxygen mixed with plastic waste exerts negative effect in impact evaluation, if temperature effects are significant in these processes and if waste disposal in landfills is unfavorable for plastic waste in Brazil. Results showed that impact evaluation is totally dependent of reaction products. In addition, it has been observed that the catalyst use may not be beneficial for the pyrolysis of polymeric residues in terms of environmental impact and that the energy gain presents little significance compared to the overall performance of the process. Finally, chemical recycling proved to be a competitive solution when comparing several plastic waste recovery techniques.

Sumário

Capítulo I: Introdução

1. Introdução	1
1.1. Contextualização da tese.....	1
1.2. Os materiais plásticos	3
1.3. Os resíduos plásticos no Brasil e no mundo	6
1.4. Conceitos básicos de reciclagem	9
1.5. Objetivo e estrutura da apresentação da pesquisa.....	18
1.6. Considerações finais do Capítulo I	20

Capítulo II: A Reciclagem Química de Resíduos Plásticos

2.1. Fundamentos teóricos da reciclagem química.....	21
2.2. Principais técnicas de reciclagem química de resíduos plásticos	22
2.2.1. Pirólise térmica.....	22
2.2.2. Pirólise catalítica	49
2.2.3. Gaseificação	79
2.3. Outros processos de reciclagem química de resíduos plásticos.....	102
2.4. Considerações Finais do Capítulo II	107

Capítulo III: Avaliação de Impactos

3.1. Fundamentos teóricos da avaliação de impactos	112
3.1.1. Introdução.....	112
3.1.2. Definição	113
3.1.3. Por que avaliar os impactos dos resíduos plásticos?	114
3.2. Ferramentas de avaliação de impactos.....	117
3.2.1. A ferramenta de Análise de Ciclo de Vida (ACV).....	118
3.2.2. Outras ferramentas de Avaliação de Impacto	153
3.3. Considerações Finais do Capítulo III	155

Capítulo IV: A Avaliação de Impactos da Reciclagem Química de Resíduos Plásticos

4.1. Introdução	157
4.2. Fluxograma de produção: da extração ao reaproveitamento – uma visão completa.....	158
4.2.1. Etapa de extração da matéria-prima e processamento do óleo.....	160
4.2.2. Etapa de produção dos plásticos (1ª, 2ª e 3ª gerações).....	165
4.2.3. 4ª Geração – Reciclagem de resíduos	168
4.3. Metodologia implementada no estudo	177
4.3.1. Descrição.....	177
4.3.2. Materiais.....	178
4.3.3. Experimentos de degradação.....	179
4.3.4. Estudos de caso	181
4.3.5. Descrição dos cenários	184
4.3.6. Coleta e origem dos dados	188
4.3.7. Unidade computacional.....	189
4.3.8. Métodos.....	189
4.4. Estudos de sustentabilidade	195
4.4.1. Estudo 01: Comparação entre os desempenhos ambientais da pirólise térmica e pirólise catalítica dos grãos de HIPS (Cenários 1 e 2).....	196
4.4.1.1. Estudo 1.1: Avaliação do ganho energético do uso do catalisador nas reações de degradação de resíduos plásticos	214
4.4.2. Estudo 02: Comparação entre os desempenhos ambientais da Pirólise Térmica, Pirólise Catalítica e Aterro sanitário para destinação dos resíduos de HIPS (Cenários 1, 2 e 3).....	219
4.4.3. Estudo 03: Comparação entre os desempenhos ambientais da pirólise térmica e co-pirólise térmica dos resíduos da carcaça preta de computador (Cenários 4 e 5)	230

4.4.4. Estudo 04: Comparação entre os desempenhos ambientais da pirólise térmica e pirólise catalítica dos resíduos de PEAD (Cenários 6 e 7)	242
4.4.5. Estudo 05: Comparação entre os desempenhos ambientais da Reciclagem Mecânica, Reciclagem Energética, Reciclagem Química e Aterro Sanitário de uma amostra de RSUs (Cenários 8, 9, 10, 11 e 12).....	256
4.5. A contribuição dos estudos de sustentabilidade para o desenvolvimento sustentável.....	286
4.6. Considerações Finais do Capítulo IV	287
Capítulo V: Conclusões, Críticas e Sugestões para Trabalhos Futuros	
Conclusões, Críticas e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	292
Capítulo VI: Referências Bibliográfica.....	300

Capítulo I

Introdução

O principal objetivo deste capítulo é apresentar o contexto em que esta tese se insere, descrevendo os materiais plásticos, a reciclagem desses materiais e a problemática da gestão desses resíduos. São apresentadas também as possibilidades existentes de tratamento auxiliando o leitor ao longo de todo o trabalho e permitindo melhor entendimento do cenário atual da gestão de resíduos plásticos e das formas de solução disponíveis. Os objetivos e a originalidade do estudo são dispostos no início do capítulo.

1.1. Contextualização da tese

A presente tese de doutorado está inserida dentro do contexto da reciclagem química de resíduos plásticos. A demanda e a produção dos materiais plásticos cresceram significativamente nos últimos anos (Plastic Europe, 2016) e a tendência é que continue crescendo nas próximas décadas dada a grande versatilidade desses materiais (Pinto et al., 2012). Este cenário, no entanto, faz surgir a questão dos resíduos plásticos, gerados em uma velocidade ainda maior, uma vez que muitas aplicações destes materiais, como em embalagens, possuem tempo de uso extremamente curto, se tornando resíduos rapidamente (Pinto, et al., 2012).

A baixa biodegradabilidade dos plásticos associada ao elevado poder calorífico dos mesmos fortalecem o reaproveitamento desses materiais por meio de técnicas de reciclagem. Dessa forma, a reciclagem química surgiu rompendo as restrições das técnicas de reprocessamento (ou re-extrusão) e da reciclagem mecânica, ambas limitadas a resíduos limpos e homogêneos. Entretanto, diversos questionamentos ainda se fazem presente acerca de aplicações e características desta técnica, especialmente considerando as particularidades das amostras residuais locais. Processos de reciclagem química podem variar de acordo com o tipo de técnica adotada, com as condições de operação, com a carga residual polimérica, dentre outras. Questionamentos, portanto, ainda existem principalmente no que tange a definição da melhor rota a destinar os resíduos plásticos. A ferramenta de Análise de Ciclo de Vida (ACV) vem sendo cada vez mais utilizada em gerenciamento de resíduos para identificar estratégias capazes de prevenir ou minimizar

impactos negativos nos ecossistemas, na saúde humana e em fontes naturais (Laurent, et al., 2014). A ACV permite avaliar diferentes processos por meio da avaliação de impactos ambientais particulares de cada processo. Não foi encontrado até o momento estudos que mostrassem a comparação em termos de impacto ambiental, por exemplo, do efeito do uso do catalisador em processos de reciclagem de resíduos plásticos, do efeito da carga orgânica¹ na mistura residual, do efeito dos diferentes blends de produtos na avaliação de impactos de sistemas de recuperação de resíduos plásticos e do efeito do ganho energético referente a redução da temperatura de degradação de resíduos plásticos. Os estudos citados na literatura mostram, no entanto, a relevância desta questão ao colocar diversas possibilidades recuperação de resíduos plásticos de forma comparativa. Pode-se ressaltar também que não existe ainda uma forma que seja melhor nem uma afirmativa universal com relação a destinação de resíduos plásticos. As tecnologias existentes, por sua vez, apresentam ainda limitações, podendo ainda citar as diferentes formas como cidades e regiões se estruturam frente a gestão dos resíduos em geral. Dessa forma, o estudo desenvolvido nesta tese traz mais informação a respeito das diversas formas de tratamento e disposição final de resíduos plásticos e, principalmente, uma nova forma de enxergar a avaliação dos impactos dos processos. Pode-se ainda notar que a gestão de resíduos tem características muito particulares da região em que este foi coletado. Não foi realizada até o momento esta análise para resíduos plásticos oriundos do Brasil. Portanto, este trabalho traz mais uma contribuição para a pesquisa em avaliação de impactos da reciclagem química de resíduos plásticos.

Foram realizados experimentos de pirólise de cargas poliméricas vírgens e pós-consumo por Miranda (2016), Oliveira (2016) e Arimatéia Jr. (2017) nos laboratórios do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – Laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT) e no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol). Análises de caracterização das frações obtidas foram realizadas no LADEQ, localizado na Escola de Química da UFRJ. Os dados obtidos nestes estudos foram utilizados para a avaliação de impactos ambientais realizada neste presente trabalho de doutorado. Dados complementares necessários para a realização dos estudos comparativos foram obtidos da literatura (Ciprioti, et al., 2016; WRAP, 2008; Walendziewski, 2006; Braskem, 2016; Kishore, et al., 1976). No Capítulo IV, os estudos de caso selecionados estão

¹ Expressão é usada comumente para fazer referência aos resíduos alimentícios e dejetos orgânicos.

detalhadamente descritos, assim como os experimentos, as cargas poliméricas utilizadas, as condições de operação, os produtos obtidos, os métodos de avaliação e as metodologias de avaliação de impactos.

Vale ressaltar novamente que o conteúdo apresentado nesta tese consiste em estudos de enorme relevância para a comunidade científica envolvida com a gestão de materiais plásticos pós-consumo e que não foi encontrado na literatura até o momento estudos de avaliação de impacto que mostrassem, como citado, a vantagem ou desvantagem do uso do catalisador em reações de pirólise de plásticos pós-consumo, o efeito da presença da carga orgânica putrificada fonte de oxigênio na carga polimérica residual em reações de pirólise de plásticos, a comparação do uso de técnicas de reciclagem com a destinação para aterro sanitário de resíduos plásticos e a performance da reciclagem química diante de outras formas de recuperação e de destinação de resíduos sólidos urbanos para uma amostra de resíduos sólidos urbanos da cidade do Rio de Janeiro. Portanto, esta tese apresenta originalidade e relevância acerca do tema em que se insere.

É importante enfatizar que o presente trabalho, junto com os estudos de MIRANDA (2016), OLIVEIRA (2016) e ARIMATEIA JR. (2017), deram início a uma área de pesquisa dentro do grupo de Engenharia de Polímeros. O segmento de reciclagem de plásticos apresenta relevância significativa para fechar o ciclo de vida dos plásticos e está dentro do conceito de economia circular, um modelo econômico reorganizado focado na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia, isto é, o conceito de fim de vida da economia linear é substituído por novos fluxos circulares de reutilização, restauração e renovação (Luz, 2017).

1.2. Os materiais plásticos

Plástico é um nome genérico utilizado para denominar produtos constituídos por macromoléculas fusíveis reversivelmente. As macromoléculas são moléculas de elevada massa molar formadas a partir da reação de monômeros levando a complexidade química dos materiais que as macromoléculas constituem (Mano et al., 1999).

Polímeros são macromoléculas formadas a partir da reação entre monômero que se repetem na cadeia molecular (os “meros”). O polietileno, por exemplo, é obtido pela inserção repetitiva de moléculas de etileno em uma cadeia em crescimento, gerando a

forma $(C_2H_4)_n$, em que n representa o número de moléculas de etileno que deram origem à cadeia polimérica. Porém, no caso de uma macromolécula de proteína, diferentes aminoácidos se ordenam de forma não repetitiva; na verdade, o ordenamento dessas moléculas menores constitui a chave fundamental para compreensão da atividade biológica (Pinto et al., 2012).

As propriedades dos polímeros dependem muito do tamanho (massa molar), da composição, da estrutura química e das interações intra e intermoleculares existentes (Mano et al., 1999), justificando a grande quantidade de diferentes tipos (ou grades) de polietilenos e polipropilenos que existe. Esta grande variedade afeta as aplicações finais e as utilidades desses materiais, explicando em parte a versatilidade dos materiais plásticos produzidos (Pinto et al., 2012).

Os materiais plásticos se tornaram indispensáveis à vida humana e a cada dia surgem novas aplicações para esses materiais. A enorme variabilidade das propriedades dos produtos plásticos é ponto fundamental para que se entenda a ampla versatilidade das aplicações desenvolvidas até hoje. Materiais plásticos são encontrados em virtualmente todo os segmentos, como no setor automotivo, nos eletroeletrônicos, na indústria têxtil, no setor moveleiro, no setor de calçados, na área da saúde, construção civil, etc. É fácil concluir que a vida é possível sem os plásticos, uma vez que as sociedades antigas, mesmo sem se beneficiarem da existência desses materiais, nos trouxeram até o mundo moderno. No entanto, é bastante pertinente admitir que os materiais plásticos contribuíram e contribuem com a qualidade de vida no mundo de hoje (Pinto et al., 2012). Além disso, estudos mostram que, se os plásticos usados em embalagens fossem substituídos por outros tipos de material, o peso médio do conjunto triplicaria; dessa forma, se os plásticos fossem abandonados, o transporte e o volume total dos resíduos aumentariam significativamente, ao contrário do que o senso comum parece acreditar (Noda et al. 2001).

Dessa forma, o consumo e a produção de plásticos experimentaram um aumento significativo nos últimos anos. Dados do Plastics Europe, uma das principais associações comerciais europeias, informaram que a produção mundial passou de 1,5 milhão de toneladas em 1950 para 322 milhões de toneladas em 2015, e que a demanda mundial anual per capita cresceu de 10 kg/habitante em 1980 para 44 kg/habitante em 2015. Espera-se que esse mercado continue crescendo no futuro próximo a taxas superiores à

média da economia global (Plastic Europe, 2016). As Figuras 1.1 e 1.2 apresentam este cenário.



Figura 1.1 – Produção mundial de plásticos no período de 2005 a 2015 em milhões de toneladas (Plastic Europe, 2016)

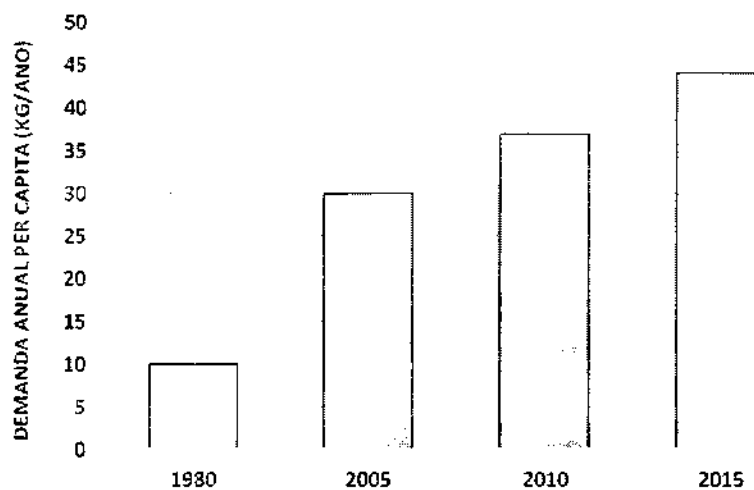


Figura 1.2 – Consumo mundial de plásticos (kg/ano) de 1980 a 2015 (Plastics Europe, 2015)

O sucesso e a importância dos materiais plásticos na vida moderna são inegáveis. No entanto, o sentimento difundido de que os materiais plásticos são prejudiciais ao ambiente e de que são responsáveis pelo grande número de problemas ambientais existentes no mundo moderno cria desconforto e necessidade de transformação, em prof

da sociedade e do meio ambiente. Uma das críticas mais contundentes que o plástico sofre tem relação à baixíssima biodegradabilidade no meio ambiente. No entanto, parece correto perguntar qual é o verdadeiro problema que isso causa. Na verdade, a biodegradabilidade pode ser uma propriedade boa ou ruim, dependendo do que se deseja, já que a degradabilidade não constitui vantagem intrínseca a nenhum material. Existem aplicações para os materiais plásticos, inclusive, que seriam mais desejáveis que os plásticos não degradassem, como por exemplo, as cadeiras de piscina que são feitas de polipropileno. Pode-se observar que, com o tempo e com a elevada exposição ao sol, a chuva e ao vento, as cadeiras ficam quebradiças, necessitando reposição. Existem outros materiais que se deseja que se degradem em condições específicas, como por exemplo, polímeros que atuam como veículo para transportar fármacos na corrente sanguínea para tratar câncer. O tamanho da partícula permite que a micropartícula seja injetada no corpo para levar o medicamento, via corrente sanguínea, até o local mais próximo do tumor, melhorando a seletividade do medicamento, reduzindo a toxicidade, a chance de reações adversas e a quantidade de doses administradas (Villanova, et al., 2010). Portanto, o fato dos materiais plásticos não serem facilmente degradados no ambiente, ao contrário do que a opinião pública parece acreditar, é extremamente benéfico ao ambiente por uma longa série de razões, por exemplo, o fato de poderem ser reaproveitados e ter longa duração, evitando a fabricação e novos produtos por uso de material virgem (Pinto et al., 2012).

1.3. Os resíduos plásticos no Brasil e no mundo

A maioria dos artigos plásticos vendidos, especialmente as embalagens e outros bens que possuem o tempo de vida muito curto, torna-se resíduo rapidamente, muitas vezes após um único uso (Pinto, et al., 2012). No Brasil, esse número é estimado em 60% da produção total de produtos plásticos. Como consequência, milhões de toneladas de resíduos plásticos são continuamente descartadas (ABIPLAST, 2015). Nos EUA, a quantidade de plástico presente nos resíduos sólidos urbanos em 2011 foi de 13% em peso (EPA, 2013); no Japão, essa quantidade se aproxima de 7% em peso (Plastic Waste Management Institute, 2009); na Europa, essa quantidade foi aproximadamente igual a 8,5% em peso em 2012 (EUROSTAT; Plastic Europe, 2014). No Brasil, a quantidade de plásticos nos resíduos sólidos urbanos foi aproximadamente igual a 13,5% em 2014

(ABIPLAST, 2015). O descarte desses resíduos gera discussões sociais e ambientais relevantes (Pinto, et al., 2012). O que fazer com tantos resíduos plásticos, resíduos estes que via de regra ocupam considerável volume em aterros sanitários ou que nem mesmo chegam até eles?

Segundo PLASTICS EUROPE (2015), 69,2% dos resíduos plásticos foram usados como fontes de energia e matéria-prima em 2014, enquanto 30,8% foram dispostos em aterros sanitários nos países da Europa. A Figura 1.3 ilustra este cenário.

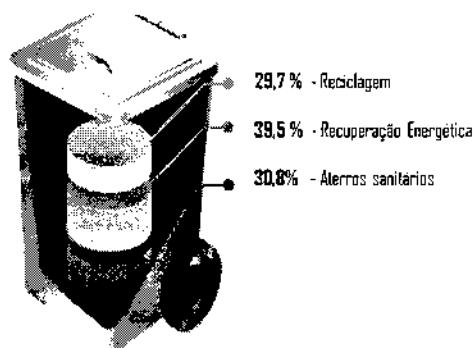


Figura 1.3 – Disposição, reciclagem e recuperação energética baseada em resíduos plásticos na Europa em 2014 (PLASTICS EUROPE, 2015).

A Europa busca atingir a meta de “zero plásticos em aterros sanitários”, de maneira que o percentual de resíduos plásticos dispostos em aterros sanitários na Europa está diminuindo a cada ano, conforme pode ser observado na Figura 1.4 (Plastics Europe, 2015).

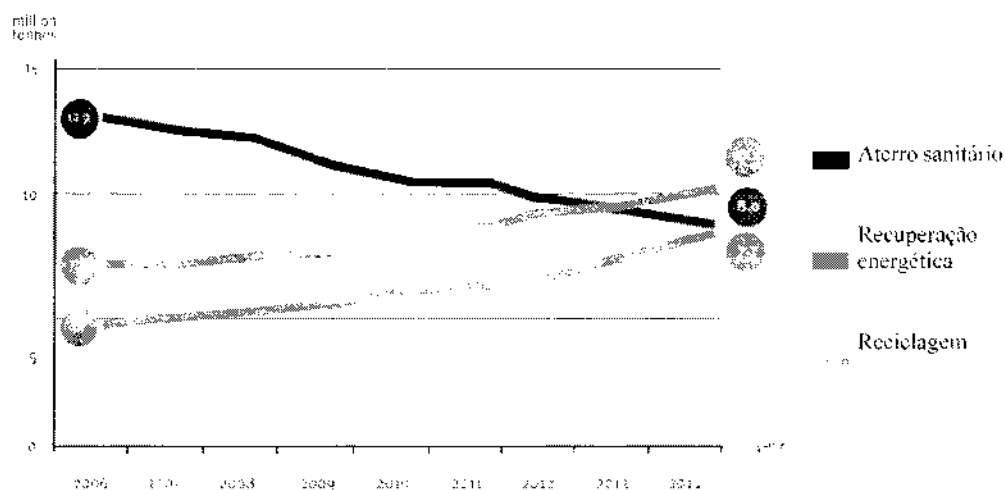


Figura 1.4 - Destinação de resíduos plásticos na Europa no período de 2006 a 2014 (PLASTICS EUROPE, 2015).

A Figura 1.5 mostra, em particular, os países europeus em que a disposição de plásticos em aterros sanitários já é proibida. Pode-se notar, nestes casos, o uso intenso das técnicas de recuperação energética e de reciclagem para destinação dos resíduos plásticos.

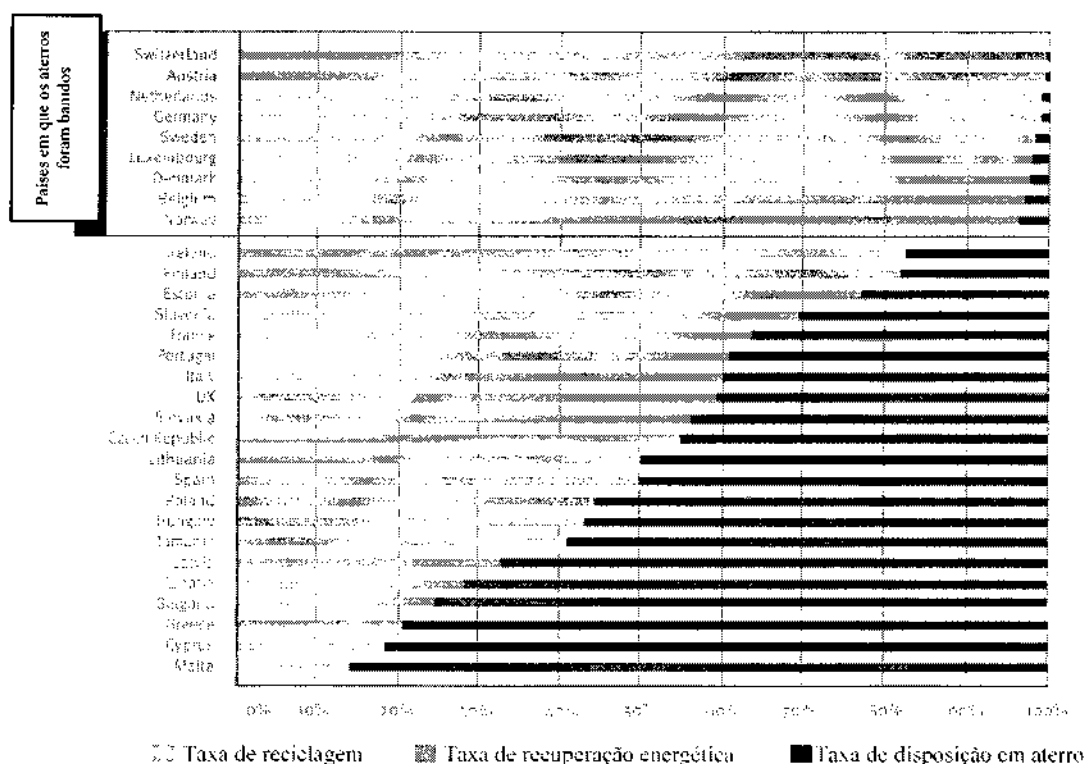


Figura 1.5 - Tratamento dos resíduos plásticos pós-consumo em diferentes países da Europa em 2014 (PLASTICS EUROPE, 2015).

De acordo com o Instituto de Gerenciamento de Resíduos Plásticos do Japão (PWMI), em 2010 foram gerados no Japão cerca de 10 milhões de toneladas de resíduos plásticos, dos quais 78% foram reciclados: 22% por reciclagem mecânica, 4% por gaseificação, liquefação e alto forno, 7% para gerar RDF (refused erived fuel, combustível derivado de resíduo) e 45% por incineração com geração de energia na forma de calor ou eletricidade. Onze por cento foram destinados a aterros sanitários, sendo que percentagem similar foi apenas incinerada, sem finalidade da geração de energia (Plastic Waste Management Institute, 2009).

De acordo com o relatório da EPA (*Environmental Protection Agency*) de 2013, os Estados Unidos geraram cerca de 32 milhões de toneladas de resíduos plásticos em

2011, dos quais apenas 2,7% em peso foram reciclados e 92,25% em peso foram descartados em aterros ou incinerados (EPA, 2013). Como os EUA ainda possuem área disponível muito grande, muitos estados norte-americanos ainda preferem a opção dos aterros, por causa do baixo custo, ao invés de praticar outras tecnologias de reaproveitamento. Além disso, a pressão comercial para a produção nos EUA é muito grande, prejudicando a reciclagem do material pós-consumo (EPA, 2013).

De acordo com a edição de 2013 do Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil da ABRELPE (Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), foram gerados no Brasil aproximadamente 76 milhões de toneladas de RSU (resíduos sólidos urbanos) em 2013, 4,1% mais do que no ano anterior. Deste total, 10% foram destinados a locais impróprios e 90% foram coletados, dos quais 60% tiveram destino adequado (aterros sanitários) e 40% inadequados (lixões ou aterros controlados) (Abrelpe, 2013).

A gestão de resíduos sólidos e dos resíduos plásticos em particular constitui uma preocupação mundial, uma vez que gera desafios ambientais e sociais significativos no cenário global (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009). A enorme quantidade de resíduos e a crescente pressão ambiental estão trazendo à tona a discussão de temas relevantes dentro do cenário de gestão dos resíduos plásticos.

1.4. Conceitos básicos de reciclagem

Os materiais plásticos são extremamente versáteis com aplicações em diversos segmentos da indústria e do cotidiano. Propriedades características desses materiais, como leveza, durabilidade, baixo custo, maleabilidade, resistência, entre outras, alavancaram o consumo e produção desses materiais nos últimos anos, aumentando consideravelmente também a quantidade de resíduos plásticos no meio ambiente. A relativa elevada durabilidade dos plásticos, ou a baixa biodegradabilidade dos plásticos mais comuns, parece constituir uma grande desvantagem quando se pensa em destinação ambiental dos resíduos. No entanto, essa propriedade é extremamente vantajosa quando se pensa em reaproveitamento. Além disso, o elevado poder calorífico desses materiais (já que a principal matéria-prima para a fabricação do plástico é o petróleo, ou seja, os plásticos são fonte de carbono para a indústria química) faz com que seja um desperdício de massa e energia o simples abandono desses resíduos em aterros e lixões. Na Tabela

1.1, pode-se observar o elevado poder calorífico de alguns materiais plásticos, quando comparados aos de outros materiais, como petróleo e querosene.

Tabela 1.1- Poder calorífico de alguns materiais plásticos e comparação com combustíveis comuns (Al-Salem, et al., 2010)

Material	Poder calorífico (MJ/kg)
Polietileno	43,3 - 46,5
Polipropileno	46,5
Poliestireno	41,8
Querosene	46,5
Gasóleo	45,2
Óleo Pesado	42,5
Petróleo	42,3
Mistura de resíduos plásticos domésticos ¹	31,8

¹ A mistura de plásticos com outros materiais reduz o poder calorífico da mistura porque os outros materiais possuem valores de poder calorífico inferiores aos dos plásticos.

Pode-se observar que quando os materiais plásticos estão misturados com outros materiais, como em uma mistura de resíduos domésticos, por exemplo, o poder calorífico reduz significativamente (31,6% com relação ao PP, 24,1% com relação ao PS e 29,2% com relação à média do poder calorífico do PE) (Tsiamis, et al., 2016). Além disso, o potencial de energia a ser recuperado dos resíduos é inferior ao do potencial obtido pelo plástico puro devido a presença de aditivos, como tintas e preenchimentos ou outras substâncias utilizadas para melhorar as propriedades dos plásticos (Wasilewski, et al., 2013).

Portanto, parece claro e urgente que os materiais plásticos devem ser reciclados. Outras razões incentivam a reciclagem desses materiais, como (Buckens, et al., 1998):

- o acúmulo de material plástico usado no mundo;
- a demanda crescente por material plástico virgem;
- a necessidade de redução de resíduos lançados no ambiente, em aterros sanitários, uma vez que a disposição nesse caso representa o não aproveitamento do potencial energético e material dos resíduos plásticos e pode levar à contaminação do meio ambiente ao promover a necessidade do aumento do número e capacidade dos aterros;
- a necessidade de redução do consumo de matéria-prima (requerida para a produção de novos produtos);

- a necessidade de redução do consumo de energia necessária para a produção de novos produtos, considerando o aproveitamento dos produtos dos processos de reciclagem diretamente no mercado;
- a busca contínua pela *ecoeficiência*, que move as empresas em direção da aliança da maior produção, menor demanda de recursos e menor geração de resíduos.

As técnicas de reciclagem constituem uma das mais importantes ferramentas disponíveis para reduzir os impactos dos resíduos plásticos e formam uma das áreas mais dinâmicas na indústria moderna dos plásticos. Apesar de muitos autores não considerarem a reciclagem como a técnica mais vantajosa para o tratamento de resíduos plásticos, essas técnicas certamente representam um papel muito importante para o setor (Ylä-Mella, 2005). Embora exista forte campanha pela total eliminação de resíduos, não existe a expectativa de que as quantidades de resíduos plásticos pós-consumo diminuam nos próximos anos, o que impõe, conseqüentemente, o desenvolvimento de novos métodos de reciclagem (Ylä-Mella, 2005).

Informações do balanço emitido pela Plastivida em 2012 mostraram que a indústria de reciclagem de material plástico no Brasil reúne 815 empresas, com faturamento bruto de R\$ 2,4 bilhões por ano e empregando mais de 20 mil funcionários. Este valor se aproxima dos faturamentos das empresas Johnson & Johnson (São Paulo), Votorantim Metais (Minas Gerais) e Heineken (Jacareí, São Paulo) no ano de 2015 (Exame, 2017). A capacidade instalada no Brasil é de cerca de 1,7 milhões de toneladas, bastante inferior ao volume total de resíduos plásticos descartados, que gira ao redor de 7 milhões de toneladas por ano. No entanto, o índice oficial de reciclagem mecânica no Brasil é de 22%, maior do que o da França e Portugal, o que coloca o país na décima colocação do ranking mundial de reciclagem (Plastivida, 2013). O potencial ambiental e econômico desperdiçado com a destinação inadequada de plásticos no Brasil é avaliado quase em R\$ 6 bilhões por ano (ABIPLAST, 2015; Plastivida, 2013). O ganho ambiental com a reciclagem mecânica dos plásticos no Brasil foi em torno de R\$56 por tonelada de resíduo em 2011, permitindo 78% de ganho com a redução de emissões e consumo de energia comparado ao material virgem (Plastivida, 2013)

Cerca de 40% dos plásticos reciclados são utilizados no segmento de bens de consumo semi e não duráveis (utilidades domésticas, têxtil, brinquedos, descartáveis, limpeza doméstica, calçados, acessórios, material escolar e de escritório), enquanto o restante é distribuído entre os segmentos industrial (15%), agropecuária (15%),

construção civil e infraestrutura (16%) e bens de consumo duráveis (7% - automobilístico, eletroeletrônico e móveis) (ABIPLAST, 2014).

Em torno de 4% da produção total de petróleo, uma fonte não renovável, é utilizada como matéria-prima para a produção de plásticos, enquanto 3 a 4% são gastos para produzir energia para os respectivos processos de produção (Hopewell et al., 2009). Dessa forma, pode-se afirmar que a reciclagem de resíduos plásticos pode contribuir de forma significativa para a redução da quantidade de petróleo virgem necessária para produzir esses materiais (Morris, 1996).

Existem quatro rotas fundamentais para a reciclagem dos resíduos plásticos (Pinto et al., 2012):

- reciclagem primária (ou reprocessamento);
- reciclagem secundária (ou mecânica);
- reciclagem terciária (ou química) e
- reciclagem quaternária (ou energética).

A **reciclagem primária**, ou reprocessamento, consiste na reintrodução do refugo de plástico resultante do próprio processo produtivo. Este tipo de reciclagem é possível apenas para resíduos limpos, sem contaminação e que tenham características semelhantes às do produto original, não sendo possível, portanto, aplicá-lo a resíduos plásticos pós-consumo (Pinto et al., 2012; Al-Salem, et al., 2009). É bastante interessante, de fato, que o resíduo plástico que venha a ser reprocessado por extrusão consista de uma estreita faixa de grau polimérico a fim de reduzir a dificuldade em reintroduzir diretamente a resina virgem (Hopewell, et al., 2009).

A **reciclagem primária** é a técnica de reciclagem mais comum, em função da simplicidade e baixo custo, sendo usualmente conduzida na própria planta industrial (Panda et al., 2011). Essa técnica pode ser também chamada de reciclagem de ciclo fechado (*closed-loop recycling*), pois o resíduo é processado para gerar um produto com propriedades equivalentes. Tecnicamente, o processo da reciclagem primária pode ser considerado como uma tecnologia consolidada para resíduos industriais, uma vez que cerca de 99% dos resíduos de refugo são reciclados nas plantas, não representando hoje qualquer problema ambiental relevante. Ademais, a conversão dos resíduos plásticos em produtos por reprocessamento apresenta eficiência comparável aquela de produtos feitos a partir de material virgem (Panda, et al., 2011). No entanto, a técnica é limitada, pois

não aborda o problema dos resíduos plásticos pós-consumo e, portanto, não constitui escolha favorável para os recicladores, já que a maior parte dos resíduos pós-consumo está contaminada e misturada a outros materiais.

A **reciclagem secundária**, ou mecânica, consiste no processo de recuperação de resíduos plásticos por vias mecânicas (Al-Salem et al., 2009) sendo o processo de reciclagem mais utilizado em todo o mundo para plásticos pós-consumo (Pinto et al., 2012). O processo completo, também chamado de *downgrading* ou rebaixamento, é bem simples e inclui etapas de tratamentos, segregação e preparação. O processo começa com a redução do tamanho do resíduo plástico, para formar granulados, pó ou flocos, que ocorre na etapa de moagem. À moagem segue a lavagem dos resíduos, para retirada dos contaminantes, e a secagem, para remoção da umidade residual. Os flocos lavados e secos seguem para reprocessamento, que pode ser por extrusão, injeção ou intrusão (Faria, et al., 2011). Enquanto o processamento por extrusão é usado na fabricação de grãos, o processo de injeção ocorre por enchimento do molde fechado com material fundido. A intrusão é menos comum e contempla processamento por extrusão e injeção em equipamento geminado, isto é, o material extrusado é bombeado, sob forte pressão, diretamente para preencher os moldes da injetora, sem que ocorra a produção de grãos (Faria, et al., 2011)

A etapa de separação dos resíduos plásticos por tipo, cor e/ou por origem da matéria-prima consiste na etapa fundamental, uma vez que ela é aplicada usualmente a resíduos plásticos simples e homogêneos (Faria, et al., 2011). Além disso, a presença de contaminantes nos resíduos plásticos e a possibilidade de degradação e desgaste mecânico dos plásticos reciclados são fatores que impactam negativamente a qualidade do produto final (Al-Salem et al., 2009; Pinto et al., 2012). A Figura 1.6 mostra um diagrama esquemático da operação de reciclagem mecânica.

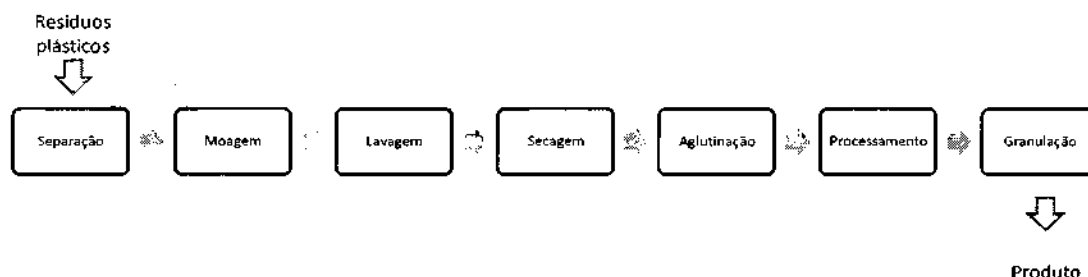


Figura 1.6 – Diagrama esquemático do processo de reciclagem mecânica.
(Elaboração própria)

Portanto, apesar de ser uma técnica consolidada e difundida no mundo todo para reciclagem de resíduos plásticos, a reciclagem mecânica não consegue abranger todos os tipos de resíduos poliméricos. De acordo com estudo da Plastivida, cerca de 22% dos resíduos plásticos apenas são possíveis de serem reciclados mecanicamente, pois precisam passar por aquecimento e fusão, ou seja, devem ser termoplásticos. Dessa forma, para muitos plásticos a reciclagem mecânica é inviável, exigindo outra técnica para seu reprocessamento (Al-Salem, et al., 2009). Pode-se airmar, então, diante do que foi exposto a respeito da reciclagem mecânica, que esta consiste numa técnica bastante eficiente e consolidada, porém, é limitada a alguns tipos de plásticos.

A **reciclagem terciária**, ou química, consiste na conversão de polímeros que constituem os plásticos em moléculas menores, geralmente líquidos ou gases, que podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de novos produtos petroquímicos, plásticos ou não. Esses processos podem ter base termoquímica, química ou biológica. O termo “*reciclagem química*” é utilizado pelo fato de ocorrer uma alteração na estrutura química da molécula polimérica (Al-Salem et al., 2009). A reciclagem química é também muitas vezes chamada na literatura (Scheirs, et al., 2006) como reciclagem de matéria-prima (*Feedstock Recycling*); porém, a BRITISH PLASTICS FEDERATION (Federação

Britânica dos Plásticos – BPF) considera duas categorias diferentes de reciclagem química, a depender do uso do produto final. Enquanto na reciclagem de matéria-prima os produtos químicos resultantes podem ser usados para outros fins, que não a produção do material original, na reciclagem química o produto químico resultante só é utilizado para produzir o material original (Pinto et al., 2012).

Dependendo do tipo de plástico reciclado, da composição e da massa molar dos produtos desejados, diferentes métodos de reciclagem química podem ser implementados. A reciclagem química pode ocorrer principalmente por degradação térmica (pirólise, gaseificação e hidrocrackeamento), por degradação catalítica e degradação por solvente (também chamada de solvólise, incluindo metanólise, glicólise, hidrólise e aminólise). A reciclagem química pode ocorrer também por meio de inserção do produto plástico diretamente no processo de produção de outro material, como no caso do uso de isopor para a produção de poliestireno (polimerização *in situ*).

PINTO et al. (2009) desenvolveram um processo de reciclagem de polímeros com incorporação *in situ* de materiais poliméricos descartados durante a reação de polimerização. O processo é caracterizado pela dissolução ou dispersão do polímero a ser reciclado em uma mistura de monômeros, que é posteriormente polimerizada. Essa técnica permite a produção de misturas (*blends*) com melhores propriedades mecânicas, quando comparada a processos tradicionais de mistura, e permite produzir materiais particulados com tamanhos característicos controlados, que é uma característica desejada para a produção de materiais e partículas expandidos destinados a aplicações analíticas e biotecnológicas. Outra grande vantagem desta técnica é a possibilidade da incorporação de aditivos durante a polimerização em suspensão, produzindo plásticos de elevado valor comercial, incluindo resinas e copolímeros à base de poliestireno (Pinto et al., 2009; Pinto et al., 2014). Os autores obtiveram resultados efetivos para a incorporação de até 40% em peso de material reciclado em polimerizações em suspensão de poliestireno sem grandes problemas operacionais. Mostraram também que o processo de mistura pode ser modelado e controlado, permitindo controle adequado das propriedades finais do material. É importante ressaltar e registrar que este trabalho também foi documentado na forma de uma patente (Pinto et al., 2010).

A solvólise consiste na recuperação de monômeros ou oligômeros a partir da adição de algum solvente, como água (hidrólise), metilamina (aminólise), metanol (metanólise ou alcóólise) ou glicol (glicólise). A principal desvantagem encontrada nessas técnicas é a restrição usual desses processos a polímeros de policondensação

(principalmente poli(tereftalato de etileno), PET), que representam apenas 15% dos resíduos plásticos. Além disso, no caso da reciclagem do PET, existe elevado custo associado à purificação do ácido tereftálico (TPA) reciclado. Outras matérias-primas utilizadas nesses processos são poliamidas e poliuretanos. No caso de poliuretano (PU), obtêm-se polióis; no caso de poliamidas, dependendo da amina utilizada, podem ser obtidos diferentes produtos. Foram encontradas algumas unidades industriais de solvólise que operam em escala comercial, todas tendo o PET como carga, conforme pode ser observado na Tabela 1.2. No entanto, observa-se que a degradação por solvente não é técnica e comercialmente viável para outros tipos de polímeros, que não aqueles supracitados.

Tabela 1.2 – Alguns processos comerciais de degradação de PET e PU por solvente (Al-Salem, et al., 2009; Tukker, et al., 1999)

Processo / Inventor	Descrição	Matéria-prima testada	Ano (start up)
United Resource Recovery Corp.	NaOH é usado como catalisador para solvólise do PET. Os produtos obtidos são tereftalato di-sódico e etileno glicol, recuperados por destilação a 200 – 350 °C.	Hidrólise de resíduos de PET com até 40 wt.% de impurezas.	NI
Du Pont (US4078143A)	Glicólise de resíduos de PET para formar BHET (tereftalato de bis(hidroxietila) para repolimerização. O processo é conduzido em alta temperatura (220-235 °C), levando à rápida despolimerização.	Resíduos de PET (homo ou copolímero)	1978
Mitsubishi	Garrafas de PET pós-consumo são picotadas em flocos e enviadas para despolimerização em metanol supercrítico. A reação ocorre a alta velocidade. Os produtos obtidos são tereftalato de dimetila (DMT) e etileno glicol.	Resíduos de PET	2003
Ford	Processo de hidro-glicólise, combinando reações hidrolíticas e glicolíticas para degradar cadeias de PU. Obtêm-se polióis.	Resíduos de PU	NI
AIES Co.	Despolimerização de resíduos de PET para produção de novo PET. Após seleção e limpeza, em que PET é separado do vidro, metal, papel e tampas, despolimeriza-se PET num reator de agitação contínua a 200-220 °C. O BHET resultante é purificado por etapas de filtração, adsorção e cristalização e destilação.	Resíduos de PET	2003

NI: não informado

A **reciclagem quaternária**, ou energética, consiste na recuperação energética a partir da destruição térmica dos resíduos sólidos, produzindo idealmente dióxido de carbono e água (além de outros produtos indesejados de combustão), além de energia, que pode ser recuperada na forma de calor, vapor ou eletricidade. Como observado na

Tabela 1.1, os materiais plásticos possuem elevado poder calorífico, tornando-os convenientes fontes de energia (Al-Salem, et al., 2009).

A reciclagem energética apresenta uma série de vantagens para a incineração dos resíduos sólidos em geral, como por exemplo (Funk et al., 2013; Stantec Consulting Ltd., 2011):

- redução de volume e massa dos resíduos (em torno de 90% em volume);
- a planta de incineração pode ser construída nas proximidades das fontes geradoras do resíduo, reduzindo custos decorrentes de transporte;
- os custos de implantação e operação podem ser parcialmente compensados pela venda de energia;
- as emissões gasosas provenientes das plantas podem ser controladas, conforme exigência da legislação.

No entanto, alguns desafios ainda não foram solucionados e, dessa forma, as principais desvantagens encontradas para a reciclagem energética de resíduos sólidos são (Al-Salem, et al., 2009; De Oliveira, 2012):

- alguns materiais não deveriam ser incinerados, porque apresentam elevado valor agregado, não são bons combustíveis ou geram gases nocivos à saúde humana ou ao ambiente;
- as práticas operacionais pobres e a presença de cloro no RSU (e especialmente em resíduos plásticos, devido à presença de poli(cloreto de vinila), PVC, podem levar a emissões de dioxinas e fúranos;
- o controle das emissões de metais provenientes de resíduos inorgânicos que contêm metais pesados é difícil, de forma que os metais devem ser retirados da mistura antes de alimentar o forno;
- são necessários elevados investimentos operacionais e de capital;
- necessidade eventual de adição de combustíveis complementares para alcançar elevadas temperaturas de combustão em alguns casos, como nas partidas do processo ou para resíduos muito úmidos e contendo resíduos orgânicos.

Apesar das dificuldades encontradas, a reciclagem energética cresceu significativamente, principalmente em países da Europa, onde a disponibilidade de espaço é bastante escassa. As Figuras 1.2 e 1.3 apresentadas anteriormente mostram o perfil de tratamento dos resíduos plástico pós-consumo na União Europeia em 2012.

Analisando essas figuras, podem ser observados os baixíssimos percentuais do uso de aterros como forma de disposição em países como Bélgica, Suíça, Alemanha, Holanda, Suécia, entre outros. Nesses países, o uso de aterro sanitário foi banido. Pode-se observar também que, nesses países, o uso da reciclagem energética é bastante significativo (Plastics Europe, 2013).

Existem diferentes posturas e questionamentos atualmente relacionados às técnicas de reciclagem energética e química, principalmente por conta das emissões de poluentes para a atmosfera. No entanto, a Alemanha, cujos limites de emissões são os mais restritos do mundo, já conseguiu solucionar esse problema e suas plantas emitem poluentes em níveis muito inferiores aos encontrados em áreas urbanas alemãs (Umweltbundesamt, 2008). Existe ainda um questionamento relacionado aos fundamentos básicos da reciclagem energética frente à reciclagem química. Por exemplo, questiona-se se a queima completa da matéria orgânica para gerar energia (na forma de calor ou eletricidade) é melhor ou pior do que a queima controlada e necessária para reutilizar o carbono do resíduo. Em primeira instância, parece que a queima completa requer maior quantidade de energia; no entanto, em países desenvolvidos, como a Alemanha, esta técnica encontra-se bastante avançada e implementada de forma eficiente em escala industrial. Nos próximos capítulos mostra-se que a escolha por uma ou mais técnicas de tratamento está fortemente vinculada a outros critérios não-técnicos, como aspectos regionais, políticos, econômicos, sociais e até culturais, uma vez que as características dos resíduos podem mudar significativamente de uma região para outra, alterando o tipo de tratamento necessário. Portanto, parece claro que não existe, até o momento, uma técnica que seja rotulada como melhor ou pior do que outra. A reciclagem de um modo geral é objeto hoje de pesquisa e desenvolvimento, na busca de soluções tecnológicas que tornem os processos mais eficientes e adequados à realidade local.

1.5. Objetivo e estrutura da apresentação da pesquisa

Este trabalho tem como objetivo principal a aplicação de uma metodologia para avaliar os impactos causados pelos processos de reciclagem química de resíduos plásticos. Ademais, objetiva-se com esta pesquisa o estudo e a comparação das diversas técnicas existentes para a reciclagem química de resíduos plásticos entre si e com outras formas de recuperação e tratamento de resíduos sólidos. Experimentos realizados nos Laboratórios de Engenharia de Polímeros (EngePol) do PEQ/COPPE da UFRJ foram

fonte de dados para os estudos de caso selecionados para o desenvolvimento desta tese, permitindo uma série de estudos de comportamentos específicos de cargas poliméricas residuais, de variáveis do processo, de influências da carga orgânica putrificada fonte de oxigênio no processo, do efeito da presença do catalisador na reação, dentre outras. Como colocado no item 1.1, este estudo é significativamente relevante para o cenário em que está inserido, pois existem muitas questões que ainda não foram solucionadas pertinentes a recuperação de resíduos plásticos. Além disso, não foi encontrado nenhum estudo na literatura que mostrasse em termos de impacto ambiental efeitos diversos em processos de reciclagem química de resíduos plásticos. Por fim, talvez a questão não seja encontrar uma rota que seja a melhor para tratar os resíduos plásticos, como colocado em diversos trabalhos na literatura (Rigamonti, et al., 2014; Astrup, et al., 2015; WRAP, 2008), mas uma forma de avaliar os processos ou rotas e que mostre como tomar a decisão de direcionar o resíduo plástico para a melhor forma de tratamento naquele caso específico.

A apresentação desta Tese de Doutorado está dividida em seis capítulos. Após esta introdução, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos da reciclagem de resíduos plásticos, com ênfase na técnica de reciclagem química. Este conteúdo está apresentado no Capítulo II. No Capítulo III, são apresentados os aspectos teóricos da avaliação de impactos, a sua importância e os principais fundamentos teóricos da ferramenta de Análise de Ciclo de Vida (ACV), que atualmente constitui a ferramenta mais utilizada para análise de impactos em processos e produtos. No Capítulo IV todo o ciclo de vida dos materiais poliméricos é descrito como forma de auxiliar e ilustrar a análise de ACV. Neste capítulo são também apresentados a metodologia seguida no estudo e os casos selecionados para a avaliação de impactos comparativos entre os diferentes processos de reciclagem química de resíduos plásticos e outras formas de recuperação e destinação de resíduos sólidos, assim como a sua contribuição para o desenvolvimento sustentável. No Capítulo V são apresentados os comentários finais e conclusões do estudo e as sugestões para trabalhos futuros. Por fim, no Capítulo VI, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho de tese.

Este trabalho foi desenvolvido na COPPE/UFRJ com o apoio da Braskem.

1.6. Considerações finais do Capítulo I

Os dados apresentados de forma sucinta nesta seção indicam que existe um problema relacionado ao aumento da demanda e da produção de materiais plásticos que consiste na crescente geração de resíduos plásticos. Pôde-se notar, no entanto, que existem diversas possibilidades de reciclagem desses resíduos, cada uma com suas características, vantagens competitivas e limitações. Dadas às limitações das técnicas de extrusão e de reciclagem mecânica, o interesse em obter monômeros e produtos petroquímicos de alto valor agregado e a pouca informação referente ao uso dessas técnicas de recuperação, o foco principal deste trabalho está associado às técnicas de reciclagem química, que satisfazem o princípio geral da recuperação de material (Garforth et al., 2004). Nos próximos capítulos as técnicas de reciclagem química serão mais detalhadamente abordadas.

Capítulo II

A Reciclagem Química de Resíduos Plásticos

O presente capítulo tem como objetivo principal apresentar uma base teórica e introduzir conceitos relacionados às técnicas de reciclagem química de resíduos plásticos. Serão abordados a importância da técnica de reciclagem de resíduos plásticos e os tipos de técnicas existentes. Em seguida, é feita uma abordagem mais profunda sobre alguns processos de reciclagem química, mostrando as principais características de cada processo, os produtos obtidos e as vantagens e desvantagens competitivas, com base nas análises e conclusões já apresentadas na literatura. A importância desta revisão bibliográfica está em apresentar de forma ampla e profunda os processos de reciclagem que existem criando uma base sólida para os estudos descritos no Capítulo IV desta tese de doutorado.

2.1. Fundamentos teóricos da reciclagem química

O uso de materiais plásticos cresceu bastante nos últimos anos e hoje são utilizados em ampla gama de aplicações, principalmente as poliolefinas, incluindo itens como embalagens, acessórios domésticos, brinquedos, artigos médicos e acessórios de jardinagem. O setor de embalagens, por exemplo, responde por cerca de 40% do consumo de todo o material plástico produzido no planeta (Plastic Europe, 2016). Vale lembrar que a maior parte das embalagens é descartada sumariamente após o uso, sendo possível admitir que o setor de embalagens é responsável pela parcela mais significativa do impacto ambiental resultante do pós-consumo dos materiais plásticos (Van Helzen, et al., 2013).

Como apresentado nas seções anteriores, os resíduos plásticos vêm crescendo significativamente no mundo todo levando a problemas ambientais alarmantes. Os plásticos não são facilmente biodegradados e, devido à baixa relação de peso por volume e ao elevado poder calorífico, não constituem boas alternativas para disposição em aterros. Dessa forma, torna-se evidente a necessidade do uso e do desenvolvimento de técnicas que transformem e reaproveitem esse resíduo (De Oliveira, 2012).

O processo de degradação térmica de polímeros é influenciado por uma série de fatores que incluem a estrutura química, o tamanho da cadeia polimérica, a presença de estruturas instáveis (como impurezas e aditivos), a temperatura do reator (que deve ser alta o suficiente para quebrar as ligações primárias mais fracas) e pelo tempo de residência no reator, dentre outros (Arena et al., 2006). Neste capítulo é feita a revisão bibliográfica das técnicas de degradação térmica (pirólise, gaseificação e hidrocraqueamento) e catalítica de resíduos plásticos. Observa-se que a maioria dos trabalhos na literatura reporta a reciclagem de poliolefinas, uma vez que estas representam o maior volume das aplicações em bens de consumo, resultando, portanto, em maior demanda e em maior quantidade de resíduos (Aguado, et al., 1999; Aguado, et al., 2006; Arena, et al., 2006; Aguado, et al., 2007; Buttler, et al., 2011; Kaminsky, et al., 2000; Kiran, et al., 2000; Miskolezi, et al., 2004; Sharobem, 2010; Nizami, et al., 2016). É importante ressaltar que existem muitos trabalhos na literatura abordando esses temas, já tendo sido descritas diversas plantas em escala de laboratório, assim como algumas plantas em escala piloto e industrial, como discutido adiante.

2.2. Principais técnicas de reciclagem química de resíduos plásticos

2.2.1. Pirólise térmica²

Pirólise, também conhecida como termólise (do grego *piro* = fogo, *termo* = calor e *lise* = quebra) é um processo de decomposição química e térmica, geralmente levando a moléculas menores. Semanticamente, a expressão *termólise* parece ser mais apropriada do que *pirólise*, pois a existência de fogo implica a presença de oxigênio e, portanto, de intermediários reativos e de suporte de oxigênio (Buekens, 2006). Contudo, o processo de pirólise é usualmente conduzido na ausência de oxigênio, para minimizar a formação de gases de queima, como o CO₂. Dessa forma, o termo *pirólise* será utilizado ao longo deste capítulo de forma pouco rigorosa, como usual no ambiente industrial. Em alguns momentos, o termo *degradação térmica* também será empregado.

O processo

² A expressão é redundante para indicar a ausência de catalisador ou de outros constituintes que afetem o processo de degradação térmica.

A decomposição térmica de polímeros resulta em produtos gasosos, líquidos e sólidos residuais, como alcatrão, cinzas e pigmentos, em quantidades amplamente variáveis. Os produtos líquidos obtidos podem ser utilizados como combustíveis, insumos petroquímicos ou como monômeros para produção de novos produtos plásticos. Dependendo dos polímeros ou da mistura de polímeros alimentada e das condições de operação, os produtos obtidos podem variar significativamente. A escolha da condição operacional ideal deve ser determinada caso a caso, dependendo do produto desejado (Buekens, 2006).

A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático do processo de pirólise de resíduos plásticos. De acordo com esse esquema, os resíduos plásticos (após seleção, lavagem e granulação) são submetidos ao processo de craqueamento, do qual são obtidos três tipos de produtos: líquidos, gases e sólidos. Estes produtos podem ser usados, por exemplo, como matéria-prima para o craqueamento a vapor ou como gás-óleo para alimentação da unidade de FCC (*Fluid Catalytic Cracking* – Craqueamento Catalítico de Fluidizado). Gasolina e frações de gás-óleo leve podem ser levadas à unidade de hidrorrefino e processadas da mesma forma que as frações usuais de petróleo. A qualidade do produto final, que é definida, entre outros fatores, pelas características da carga, é a responsável pela definição das aplicações tecnológicas do material obtido (Scheirs, et al., 2006).

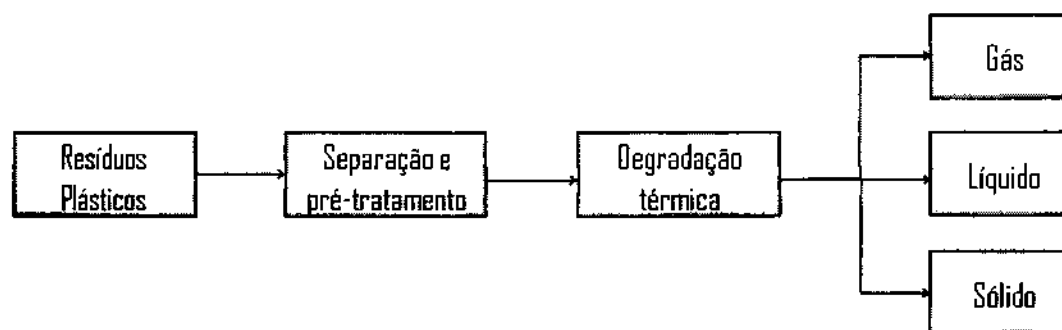


Figura 2.1 – Esquema geral do processamento de pirólise de resíduos plásticos (Elaboração própria)

Os processos de pirólise podem apresentar algumas variações, dada a necessidade de obter um determinado produto ou em função das características da carga inicial. Adiante esse assunto será abordado com mais detalhes.

Principais produtos da pirólise térmica de resíduos plásticos

Os produtos obtidos das reações de pirólise de resíduos plásticos dependem principalmente da carga polimérica processada. Os produtos líquidos, gasosos e sólidos obtidos apresentam os mesmos elementos presentes na carga alimentada e com quantidades relativas conservadas, o que afeta certamente a mistura efluente produzida. Durante a pirólise ocorre a redistribuição de alguns elementos relevantes, como o hidrogênio e o cloro (caso esteja presente na carga), entre os diferentes produtos obtidos, podendo ocorrer o enriquecimento da fase gasosa e formação de carbono no coque (fase sólida) (Buekens, 2006).

Existe uma ligação direta entre a estrutura do polímero e os produtos primários de pirólise, resultantes principalmente da quebra de ligações, seguido por algum rearranjo molecular. Reações secundárias podem converter os produtos primários em produtos mais estáveis. A distribuição de produtos, por conseguinte, é influenciada pelo tempo de residência e pelas taxas relativas de quebra de ligação, as quais, em geral, ocorrem mais facilmente em temperaturas elevadas (Buekens, 2006).

Em geral, produtos líquidos contém hidrocarbonetos aromáticos, alcenos e alcanos. A Tabela 2.1 mostra alguns dos principais produtos da pirólise de plásticos mais relevantes comercialmente e maiores representantes da classe das poliolefinas, que correspondem a maioria dos resíduos plásticos encontrados no meio ambiente. A temperatura é um dos principais fatores determinantes da velocidade relativa das reações de degradação.

Tabela 2.1 – Principais produtos da pirólise de alguns materiais plásticos (Buekens, 2006).

Polímero	Produtos a baixas temperaturas (< 600 °C)	Produtos a altas temperaturas (> 600 °C)
PE (polietileno)	Graxas, parafinas e α -olefinas	Gases e óleos leves
PP (polipropileno)	Vaselina e olefinas	Gases e óleos leves
PVC (poli(cloreto de vinila))	HCl (<300°C), benzeno	Tolueno (>300°C)
PS (poliestireno)	Estireno e seus oligômeros	Estireno e seus oligômeros
PMMA (Poli(metracrilato de metila))	MMA (metacrilato de metila)	Menores quantidade de MMA e mais produtos secundários
PTFE (poli(tetrafluoretileno))	TFE (tetrafluoretileno)	TFE (tetrafluoretileno)
PET (poli(tereftalato de etileno))	Ácido benzoico, ácido tereftálico e etileno glicol	Ácido benzoico, ácido tereftálico e etileno glicol

Adiante esse tema é mais profundamente abordado, mostrando os produtos finais obtidos em função da carga polimérica alimentada.

Principais vantagens e desvantagens da pirólise térmica de resíduos plásticos

O processo de pirólise apresenta diversas vantagens, como (Scheirs et al., 2006; Al-Salem et al., 2009; Arena et al., 2006; Buekens 2006):

- permite a reciclagem de misturas de resíduos plásticos que não podem ser eficientemente recicladas por meios alternativos;
- permite a reciclagem de plásticos sujos, contaminados e não lavados;
- permite a reciclagem de plásticos laminados, resultantes de películas de embalagens em multicamadas, particularmente aquelas com folhas de alumínio, que são difíceis de reciclar usando tecnologias de reprocessamento tradicionais.

A maioria das mercadorias plásticas é adequada para a pirólise. Geralmente, quanto maior é o teor de substituintes na ramificação das cadeias, mais facilmente o plástico é degradado. Os problemas enfrentados em muitas tecnologias pré-existentes de pirólise incluem (Scheirs et al., 2006; Al-Salem et al., 2009):

- depósitos de coque e de carbono em superfícies de trocadores de calor;
- atrito causado por partículas de sílica em processos baseados em leito fluidizado;
- qualidade insatisfatória dos combustíveis obtidos;
- elevados níveis relativos de enxofre (100 – 700 ppm) no produto final.

Nos últimos anos, uma série de processos mais avançados de pirólise foi desenvolvida, a fim de superar algumas dessas limitações, como descrito ao longo deste capítulo.

Como os processos de pirólise envolvem quebra de ligações químicas e são endotérmicos, requerem o suprimento de calor para que possam ocorrer. Geralmente, as poliolefinas contêm carbono, hidrogênio e aditivos oxigenados, como antioxidantes e estabilizadores de ultravioleta. Além disso, a presença de heteroátomos, como cloro e bromo, é indesejável, visto que esses elementos se distribuem entre as três fases dos produtos (líquido, gás e sólido), reduzindo o potencial de mercado e o valor de cada

produto obtido. Esses átomos estão presentes nos aditivos anti-chama, principalmente. Portanto, todas essas variáveis devem ser consideradas no processo de pirólise (Aguado et al., 2007).

Efeitos das condições de operação

i. Efeitos da carga polimérica³ no produto final

Existe direta influência da composição dos resíduos plásticos na composição e nas propriedades do produto final obtido no processo de pirólise. Podem ser encontrados na literatura, por exemplo, muitos trabalhos relacionados à degradação térmica e catalítica de HDPE (polietileno de alta densidade), uma vez que este é um dos principais polímeros presentes em resíduos sólidos urbanos. Os combustíveis derivados de polietileno apresentam número de cetano muito baixo e elevadas concentrações de parafinas lineares e olefinas (Lee, 2006).

No caso da pirólise de polipropileno (PP), outro constituinte bastante presente em RSUs, ocorre a produção de líquidos que contêm principalmente olefinas que se assemelham ao esqueleto da molécula de PP (ou seja, hidrocarbonetos ramificados). Uma característica distinta da pirólise de PP é a formação predominante de uma olefina C9 particular no produto, identificada como 2,4-dimetil-1-hepteno, cuja percentagem pode ser de até 25 wt%. Também estão presentes olefinas C6, algumas C15 e algumas C21. O gás não condensado da pirólise de PP contém níveis elevados de propileno, isobutileno e n-pentano. Comparado com PE, a pirólise de PP produz menor quantidade de resíduo de coque e maior quantidade de produtos líquidos, com maior quantidade de leves. A estrutura *isoalcanóica* do PP é mantida nos produtos da decomposição térmica; assim, o número de octano do óleo produzido é tipicamente maior (Scheirs et al., 2006).

A Tabela 2.2 apresenta as propriedades do combustível líquido produzido por pirólise de alguns materiais plásticos convencionais. Estes materiais correspondem à poliolefinas, que representam grande parte dos resíduos encontrados em misturas de resíduos sólidos urbanos. Pode-se observar que as propriedades do combustível produzido variam significativamente, dependendo da carga utilizada. Essa afirmação é particularmente verdadeira para o número de cetano, o teor de cinzas, a quantidade de água e o ponto de fluidez (Scheirs, et al., 2006).

³ A expressão faz referência ao material alimentado no processo

Tabela 2.2 - Propriedades dos líquidos produzidos na pirólise de alguns materiais plásticos convencionais (Scheirs et al., 2006).

Propriedade	PE	PP	PS	Nylon	50%PP + 43% PE + 7% Nylon
Ponto de ebulição (°C)	33,6	27,8	26,1	34,8	26,0
Ponto de fluidez (°C)	2,7	-39	-67	-28	-5
Teor de água (ppm)	0,18	0,13	0,67	2500	310
Cinzas (wt%)	0,013	0,010	0,006	0,018	0,001
Viscosidade (cp@50 °C)	2,19	1,9	1,4	1,8	1,485
Densidade (kg/m ³)	0,858	0,792	0,960	0,926	0,799
Número de cetano		56,8	12,6		54,3
Enxofre (wt%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,013
Poder calorífico (MJ/kg)	52,3	53,4	50,4	44,4	46,3

SIMON et al. (1996) coletaram uma fração de plásticos dos resíduos sólidos urbanos da Bélgica e realizaram pirólise em um reator de leito fluidizado, variando alguns parâmetros, a fim de avaliar os efeitos das condições de reação sobre o produto final. A composição da fração de mistura de resíduos plásticos (MPW) coletadas consistia em 66,9% de PE e PP, 13,3% de PS, 10,3% de PVC, 5,3% de PET e 4,2% de outros componentes. Os resultados foram comparados com outras análises da literatura e observado que a pirólise de PE puro produziu maior quantidade de eteno e de butadieno do que a do MPW. Comparando as pirólises de PE e de PP, para as mesmas condições, observou-se que a pirólise de PP levava a maior produção de metano, etano, propeno, butenos e estireno. Em contrapartida, resultava em menor produção de eteno, butadieno e menor relação eteno/propeno. A relação eteno/propeno foi maior para os casos em que a pirólise ocorreu com PE puro, como poderia ser esperado. A mistura de plásticos apresentou menor relação eteno/propeno; no entanto, ela apresentou maior quantidade de estireno no produto, devido à presença de poliestireno na carga.

WESTERHOUT et al. (1998) estudaram as influências de condições operacionais, como temperatura e tempo de residência, e dos tipos de polímeros e composição da carga sobre os produtos obtidos das pirólises de PE e PP. Os experimentos foram realizados em um reator tubular. Foram observadas diferentes composições da fração gasosa para diferentes composições de misturas PE de baixa densidade (LDPE) e PP. A maior quantidade de LDPE levou a maiores frações de eteno e menores frações de metano, propeno e buteno, enquanto a presença de PP levou a maiores produções de propeno,

como era de se esperar. Os autores também observaram diferença negligenciável entre os diferentes tipos de PE (LLDPE, LDPE e HDPE) na pirólise. Os materiais diferiam em relação à massa molar e à presença de ramificações da cadeia principal. Isto faz com que, segundo os autores, resultados obtidos para PE sejam válidos para LDPE, LLDPE e HDPE; ou seja, a existência de ramificações na cadeia principal de PE e mudanças do peso molecular inicial aparentemente não afetam significativamente o espectro dos produtos finais obtidos na pirólise (Westerhout et al., 1998).

PINTO et al. (1999) estudaram o efeito da composição dos resíduos plásticos na composição final do produto do processo de pirólise de cargas poliméricas contendo diferentes quantidades de PE, PP e PS. Os autores observaram que a presença de PE aumentava a quantidade de alcanos no produto final, enquanto a presença de PS levava a maiores quantidades de aromáticos e a presença de PP favorecia a formação de alcenos. Dentre outras observações, os autores mostraram que tanto PS quanto PP aumentaram a octanagem do produto líquido. Os autores puderam observar que o principal produto da pirólise térmica é, majoritariamente, líquido, já que a percentagem de gás foi sempre inferior a 10 wt%. Essa quantidade era menor quando havia a presença de PS na carga e era maior com a presença de PE, pois a estrutura molecular alifática provavelmente permitia a produção de radicais intermediários mais leves. Foi observado também que maiores quantidades de PP e PS aumentaram a quantidade de C3 e diminuíram a quantidade de C1 no produto. Observaram ainda que a quantidade de PE na mistura não afetou as distribuições de C1, C2 e C3 no gás. Além disso, observou-se que a densidade do produto gasoso dependia das quantidades de PE, PS e PP presentes na carga, de modo que, quanto maior era a quantidade de PE na carga, menor era a densidade do gás. De forma similar, quanto maiores eram as quantidades de PP e PS na carga, maior era a densidade do produto gasoso final. Com relação à fração líquida do produto final, notou-se que maiores quantidades de PE e PP levaram ao aumento das quantidades de alcano e alceno, enquanto maiores quantidades de PS levaram ao aumento da quantidade de aromáticos, como já poderia ser esperado (Pinto et al., 1999)

KAMINSKY e KIM (1999) realizaram a pirólise de duas misturas de plásticos contendo poliolefinas, PVC, poliésteres e outros plásticos coletados no sistema dual da Alemanha (DSD). O DSD (*Duales System Deutschland*) consiste em uma sociedade sem fins lucrativos criada por fabricantes e comerciantes que se encarrega da organização da coleta, da seleção e da valorização dos vasilhames e resíduos comerciais. Para integrarem-se à DSD, os fabricantes e comerciantes pagam, além de uma taxa de filiação, taxas que

variam de acordo com o volume das embalagens descartadas (Juras, 2001). A pirólise foi realizada em um reator de leito fluidizado, em escala laboratorial, a fim de produzir óleos aromáticos e gás. As composições das misturas estão mostradas na Tabela 2.3. Foram realizados quatro experimentos, variando em cada caso parâmetros como temperatura, carga, tempo de residência e taxa de alimentação. Em todos os experimentos, a quantidade de óleo chegou a 50 wt% e a fração de BTX (benzeno-tolueno-xileno), que era a fração de produto desejada pelos autores, correspondeu a até 40 wt% desse total. O produto gasoso chegou a 44 wt% e consistia principalmente de metano, eteno, propeno e monóxido de carbono (Kaminsky et al., 1999).

Tabela 2.3 - Composição das misturas de plástico utilizadas e coletadas pelo sistema dual da Alemanha (em %p/p) (Kaminsky, et al., 1999).

Fração	A	B
Poliiolefinas	65	65
Poliestireno	14	25
PVC	3,8	1,2
Poliésteres/papel	7,2	1,5
Outros plásticos	2,0	1,3
Água	4,0	4,1
Preenchimentos, metais	4,0	1,9

O experimento conduzido com alimentação da mistura B apresentou quantidade muito menor de monóxido de carbono do que no caso da mistura A, pois o material de entrada continha menores quantidades de papel e de poliésteres. Para ambas as cargas, observou-se estireno no produto devido à presença de poliestireno na carga. A presença de compostos organoclorados no óleo pirolítico deve ser avaliada, pois é um produto indesejado. Do ponto de vista prático, segundo KAMINSKY e KIM (1999) esta concentração deve ser menor que 10 ppm, pois a presença de cloro gera problemas na qualidade do produto final e para a operação da planta. A presença de cloro na carga gera como produto HCl, provocando problemas de corrosão, sobretudo na presença de vapor de água. Pode ocorrer também a formação de CaCl_2 , promovendo o entupimento da tubulação (Buekens, 2006). Para o experimento conduzido com a mistura B, essa concentração foi de 15 ppm. Comparando esse valor com o da planta em escala industrial, observou-se que essa concentração diminuiu para 3 ppm, já que o maior tempo de residência faz com que maior parte dos compostos organoclorados seja degradada em hidrocarbonetos e HCl (Kaminsky, et al., 1999).

KIRAN et al. (2000) realizaram a pirólise de dois tipos de resíduos plásticos: polietileno, coletado da *GREEN PLASTIC INCORPORATION* (companhia de reciclagem e resíduos plásticos) e poliestireno (coletado em aterro sanitário). Ambos os resíduos foram analisados por TGA (análise termogravimétrica) e depois pirolisados em um aparato conhecido como *Gray-King*, que consiste em um reator tubular em que o gás produzido é coletado em um vaso, para posterior análise de cromatografia gasosa (GC), cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia em massa (GC-MS) e espectroscopia por ressonância nuclear magnética (NMR). A análise termogravimétrica mostrou que ambas as amostras apresentaram comportamento qualitativo de taxa de degradação constante na faixa de temperaturas analisada, apresentando como diferença principal da etapa de maior perda de massa, atribuída à estrutura molecular e ao local da cisão na degradação da estrutura molecular. A estrutura do PE apresenta ligações C – C de mesma força, ocorrendo por cisão homolítica; o PP apresenta um grupo metila ligado à cadeia principal, formando carbonos secundários e terciários na cadeia polimérica, fazendo com que a cisão ocorra predominantemente entre esses carbonos (Zadgaonkar, 2006). Além disso, todas as quatro temperaturas características dos experimentos de TGA (temperaturas de *onset*, de meia vida, máxima e final) foram maiores para PE, sendo que o processo de degradação terminava entre 440 °C e 475 °C para ambos os materiais (Kiran et al., 2000).

KIRAN et al. (2000) observaram que a energia de ativação para a degradação de PE é menor do que para o PS, mostrando também que nem toda ligação quebrada na cadeia polimérica leva à vaporização do produto. Apesar de apresentar maior energia de ativação para a degradação (o que impõe menores temperaturas de degradação), os compostos resultantes de pirólise do PS se volatilizam a temperaturas menores (essencialmente monômeros, ao contrário do PE). Portanto, apenas fragmentos da cadeia polimérica pequenos o suficiente para evaporar na temperatura de reação deixam a mistura de polímeros formadas pela degradação. Por isso, é importante considerar os aspectos cinéticos e termodinâmicos da reação de pirólise dos resíduos poliméricos. A pirólise de PE resultou em dois produtos principais: um líquido denominado “*green wax*”, que causou entupimento nos tubos devido à formação da graxa, e um gás. A pirólise de PS gerou um produto líquido principal, que foi uma fração de óleo de cor marrom, com percentagem em peso de 88 wt%.

KAMINSKY e PREDEL (2000) realizaram a pirólise de poliolefinas puras e de misturas de diferentes composições em um reator de leito fluidizado e analisaram os produtos obtidos por GC, GC/MS e *pyro*-GC/MS. Foi observado que, a 700 °C,

aromáticos e gases olefínicos são os principais produtos, ao passo que, quando se substitui o gás fluidizado por vapor, olefinas passam a ser o principal produto. A 500 °C, graxas alifáticas são os principais produtos da pirólise de poliolefinas. O processo se baseou no processo de Hamburgo (*Hamburg Fluidized Bed Pyrolysis Process*), que data da década de 70 do século XX e foi aplicado com sucesso para pirolisar PS puro. Pode-se observar que (Kaminsky et al., 2000):

- o comparando PE puro com a mistura PE/PP:
 - a produção de óleo e de gás com PE puro é cerca de 1/3 da produção obtida com PP puro;
 - a presença de PP na carga gera significativamente mais produtos insaturados e alifáticos;
 - a quantidade de graxas leves diminui bastante com a adição de PP, enquanto a quantidade de graxas pesadas se reduz a quase metade.
- o comparando PE puro com a mistura PE/PS:
 - não foi observada grande diferença nas quantidades de graxas leves e pesadas;
 - a razão alcano/alceno/dieno também não apresentou mudança significativa para as misturas de PE e PS.
- o comparando PP puro com a mistura PP/PS:
 - a quantidade observada de graxas nos produtos de pirólise foi pequena, podendo ser considerada dentro da faixa de incerteza do experimento;
 - a razão alcano/alceno/dieno também não apresenta mudança significativa para as misturas PP e PS;
 - foi observada diferença na adição de PS a PP quando realizada a análise da fração de graxa leve por GC, já que a formação de dienos é mais intensa quando PS está presente.
- o comparando as misturas PE/PP e PE/PP/PS:
 - a adição de PS aumenta em cerca de 30% a quantidade de líquidos produzida;
 - o restante dos produtos não apresentou mudança significativa com a adição de PS à mistura PE/PP.

MISKOLCZI et al. (2004) realizaram a degradação térmica de misturas de resíduos plásticos em um reator tubular horizontal e investigaram os efeitos de parâmetros do processo, como tempo de residência e temperatura, sobre as propriedades dos produtos finais. Foram utilizadas duas misturas de plásticos. A mistura I consistia de 40 wt% PE,

40 wt% PP e 20 wt% de copolímero de etileno e propileno, enquanto a mistura 2 consistia de 39 wt% PE, 49 wt% PP, 2 wt% Poliamida, 2 wt% Poliuretano e 8 wt% PS. Observou-se que a mistura 2 fornecia maior quantidade de produtos voláteis do que MPW-1, o que pode ser explicado pela maior quantidade de PP. Observou-se também que, pelo fato da mistura 1 conter 10 wt% a mais de PE do que a mistura 2, ela apresentou 10 a 15 wt% mais etileno e etano no produto gasoso. Para os produtos líquidos, observou-se que a quantidade de aromáticos na mistura 2 foi significativa (20 a 27 wt%) devido à presença de PS, enquanto que a pirólise da mistura 1 gerou mais hidrocarbonetos alifáticos do que a de 2. Outra observação interessante concerne à concentração de enxofre e nitrogênio, pois este parâmetro é muito importante para aplicações dos produtos líquidos como combustíveis. Supõe-se que polímeros que contêm aditivos com heteroátomos sejam degradados e que os produtos voláteis com enxofre e nitrogênio condensem na fração de hidrocarbonetos pesados. A presença desses heteroátomos é indesejada no combustível. Observou-se que a pirólise da mistura 2 forneceu um produto líquido com grande quantidade de enxofre e de nitrogênio. O enxofre era proveniente do poliuretano e o nitrogênio era proveniente da poliamida e do poliuretano (Miskolczi et al., 2004).

DEMIRBAS (2004) realizou a pirólise de resíduos plásticos (PE, PP e PS), a fim de obter hidrocarbonetos úteis na faixa da gasolina. Os resíduos foram coletados em aterros sanitários e picotados em pedaços de 3 mm por 5 mm de tamanho, antes de serem inseridos no reator tubular. DEMIRBAS (2004) observou que, como já notado em outros trabalhos, a pirólise de PS leva à formação apreciável de aromáticos. As quantidades de parafinas e olefinas obtidas na pirólise do PE e do PP são maiores do que as obtidas na pirólise do PS. A pirólise de PE produziu maior quantidade total de parafinas do que do PP, que produziu, por sua vez, maior quantidade de olefinas e de naftenos do que PE (Demirbas, 2004).

ÇIT et al. (2010) realizaram a pirólise de poliolefinas (PP e LDPE) e de PET em um reator tubular sob atmosfera inerte. Foram analisadas as quantidades de alcatrão, coque residual, de gás e a conversão. Com relação às correntes gasosas, observou-se que a pirólise de PP gerou frações gasosas mais ricas em C3, enquanto a pirólise de PET gerou frações gasosas mais ricas em C1 e C2 e a pirólise de LDPE gerou frações gasosas mais ricas em C4, C6 e C7. Deve-se notar que este resultado foi diferente do obtido por WESTERHOUT et al. (1998), que não encontraram diferenças significativas na composição da fração gasosa para diferentes composições de carga. Com relação às frações líquidas, PP e LDPE se decomposaram em grande quantidade para formar

compostos alifáticos e alcenos, enquanto a presença de aromáticos foi observada somente na pirólise de PET. Apenas na pirólise de PP foram observados hidrocarbonetos com estruturas cíclicas, enquanto estruturas parafínicas foram mais observadas na pirólise de LDPE do que na de PP e nenhuma na pirólise de PET, a qual leva principalmente à formação de constituintes aromáticos, conforme mostra a Figura 2.2.

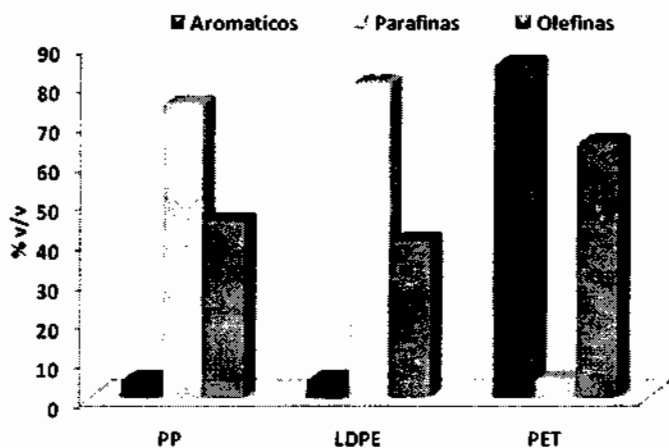


Figura 2.2 - Quantidades de tipos de hidrocarbonetos obtidas nos produtos líquidos de pirólise de diferentes tipos de resíduos plásticos (análise por H-NMR) (Çit et al., 2010).

A análise de GPC para os produtos líquidos mostrou que a pirólise de PET gerou líquido com menor massa molar média e viscosidade média e que esses parâmetros foram bem próximos para PP e LDPE, resultando em maior número de moléculas de mais alta massa molar (Çit et al., 2010).

LÓPEZ et al., (2018) estudaram a pirólise de diferentes resíduos plásticos e misturas destes materiais para produção de hidrogênio. Os polímeros PE, PP, PET e PS foram analisados individualmente e em misturas em um sistema reacional em duas etapas (pirólise e reforma em linha). Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em linha e cromatografia micro-gasosa. Os autores observaram mudanças significativas da performance da reação de acordo com a composição da carga, ocasionando diferentes quantidades de hidrogênio. As poliolefinas geraram maiores percentuais de hidrogênio, enquanto o PET foi a carga que produziu menor quantidade (López, et al., 2018).

Os resultados dos trabalhos realizados mostram que, com a correta manipulação de composição de entrada, é possível obter o produto final desejado, melhorando a

natureza e propriedades do produto obtido. A estrutura química dos polímeros na carga afeta qualitativa e quantitativamente as propriedades dos produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos. Pode-se, portanto, resumir as informações apresentadas até aqui na Tabela 2.4 em relação aos produtos de cada carga que é colocada no reator de pirólise.

Tabela 2.4 – Efeitos da carga no produto final de pirólise

Carga	Efeito no produto
Maior quantidade de PE	Aumenta a quantidade de alcanos
	Maior formação de gás
	Menor formação de líquido
	Maior formação de parafinas
	Maior formação de eteno e butadieno
Maior quantidade de PP	Aumenta a quantidade de alcenos
	Aumenta a octanagem do produto
	Forma menores quantidade de graxas
	Aumenta a quantidade de voláteis
	Aumenta a quantidade de olefinas e naftenos
Maior quantidade de PS	Aumenta a quantidade de aromáticos
	Aumenta a octanagem do produto
	Diminui a produção de gás
	Aumenta a quantidade de líquido
Problemas da carga no produto	Presença de organoclorados: afetam a qualidade do produto e na operação da planta; corrosão pela formação de HCl; entupimento por conta da formação de CaCl ₂ .
	Presença de enxofre e de nitrogênio
	Presença de aditivos

ii. Efeitos da temperatura

Alguns autores afirmam que a temperatura é a variável que mais influencia as reações de degradação térmica de resíduos plásticos (Buekens, 2006; López et al., 2011).

KAMINSKY e KIM (1999) estudaram o efeito da temperatura e do tempo de residência para uma mistura de resíduos plásticos coletados no DSD. O resíduo foi pirolizado em escala de laboratório e os resultados comparados aos de uma planta industrial. Observaram aumento das concentrações de hidrogênio, metano e eteno no gás e de benzeno, indeno e naftaleno no líquido com o aumento da temperatura. Por outro lado, a concentração de propeno, no gás, diminuiu (Kaminsky et al., 1999).

WILLIAMS e WILLIAMS (1997) estudaram a pirólise de uma mistura de resíduos plásticos em um reator de leito fluidizado e analisaram os efeitos da temperatura e da composição da carga no produto final. Observaram que o aumento da temperatura provocou diminuição de óleo e de graxas, aumentando, no entanto, a quantidade de componentes aromáticos no óleo. Observaram também que o aumento da temperatura provocou maior formação de gás, visto que o aumento da temperatura promove a quebra das moléculas e formação de ampla faixa de moléculas orgânicas menores. Além disso, o aumento da temperatura promove aumento da ocorrência de reações secundárias. Analisando individualmente os componentes gasosos, no entanto, percebeu-se que a composição praticamente permanece a mesma com a variação da temperatura. Propeno e eteno foram os gases que apresentaram maior aumento de concentração com o aumento da temperatura. A quantidade de gás clorídrico, HCl, apresentou redução com o aumento da temperatura, o que se deve ao maior número de radicais disponíveis para reagir com o cloro livre na degradação do PVC (Williams et al., 1997).

LÓPEZ et al. (2011) realizaram um estudo experimental sobre a influência do tempo e da temperatura no processo de pirólise de uma mistura complexa de resíduos plásticos, a fim de estabelecer uma combinação ótima de condição de processo tempo-temperatura. A Tabela 2.5 mostra as frações líquidas, gasosas e sólidas fornecidas para diferentes temperaturas.

Tabela 2.5 - Efeito da temperatura nas frações de produtos da pirólise de resíduos plásticos (López et al., 2011)

Temperatura (°C)	Líquidos (wt%)	Gases (wt%)	Sólidos (wt%)
460	72,0	26,9	1,1
500	65,2	34,0	0,8
600	42,9	56,2	0,9

Pode-se notar na Tabela 2.5 que, apesar das frações sólidas não variarem significativamente com a temperatura, as frações líquidas e gasosas são fortemente influenciadas por este parâmetro e que, maior é a temperatura, maior é a fração gasosa e menor é a fração líquida obtida. Tal influência pode ser explicada pela maior taxa de ligações C-C que ocorre a temperaturas mais elevadas, produzindo maior quantidade de hidrocarbonetos mais leves com cadeias menores (López et al., 2011).

A Tabela 2.6 mostra os compostos líquidos obtidos com a pirólise para diferentes temperaturas. Eles foram agrupados em aromáticos, não aromáticos e em função do número de carbono.

Tabela 2.6 - Compostos líquidos de pirólise de resíduos plásticos em diferentes temperaturas (López et al., 2011)

Grupo	Experimento	460 °C	500 °C	600 °C
Aromáticos	Mono-aromáticos	68,0	69,7	70,8
	Derivados de indeno	ND*	1,1	6,1
	Poliaromáticos e derivados	3,7	3,1	22,4
	Total	71,7	73,9	99,3
Não aromáticos	Naftalenos	0,9	ND*	ND*
	Olefinas lineares	14,4	15,1	0,4
	Olefinas ramificadas	7,0	7,2	ND*
	Total	22,3	22,3	0,4
Não identificados		6,0	3,8	0,3
C5-C9	Aromáticos	68,0	69,2	70,6
	Não aromáticos	10,1	10,4	ND*
	Total	78,1	79,6	70,6
C10-C13	Aromáticos	1,2	3,1	23,3
	Não aromáticos	6,3	6,3	0,4
	Total	7,4	9,4	23,8
>C13	Aromáticos	2,5	1,7	5,3
	Não aromáticos	6,0	5,6	ND*
	Total	8,5	7,3	5,3

*Não detectado

Pode-se observar na Tabela 2.6 que, apesar da mistura ser composta principalmente de hidrocarbonetos de cadeia saturada longa (PE e PP), não foram obtidas parafinas na fração líquida. Além disso, o aumento da temperatura para 600 °C promoveu maior quantidade de aromáticos no produto final. A porção C5 - C9 é usualmente a principal fração de interesse nos experimentos de pirólise, dada a sua grande aplicação, por ser a faixa da gasolina. As frações aromáticas leves e pesadas devem ser misturadas com outro produto petroquímico não aromático, a fim de ajustar o conteúdo aromático do produto final desejado. A quantidade de hidrocarbonetos maiores que C13 diminuiu, à medida que a temperatura do meio aumentou, como já esperado, pois a formação de moléculas pequenas foi favorecida pelas temperaturas elevadas. Os hidrocarbonetos na

faixa entre C10 e C13 apresentaram grande aumento percentual quando a temperatura foi elevada a 600 °C, correspondendo à formação de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e seus derivados.

A Tabela 2.7 mostra o comportamento individual de alguns componentes líquidos no produto de pirólise a diferentes temperaturas. Pode-se notar que o estireno é o principal produto, com percentuais variando de 32 wt% até 50 wt%. Em seguida, estão o tolueno e o etil-benzeno. A fração produzida de estireno diminuiu de 500 °C para 600 °C, indicando que o estireno é formado a mais baixas temperaturas, sendo então decomposto em outros produtos químicos, principalmente tolueno e etil-benzeno. Naftaleno e metil-naftaleno apresentaram maiores quantidades em temperaturas mais elevadas, contribuindo para o elevado teor de HPA a 600 °C.

A Tabela 2.8 mostra o comportamento individual para os gases. Pode-se concluir que os gases provenientes da pirólise são compostos, principalmente, de hidrocarbonetos na faixa do C1 a C6, além de H₂, CO e CO₂, e que o aumento da temperatura aumentou as quantidades de H₂, metano e eteno e diminuiu principalmente as quantidades de CO, CO₂, C5 e C6. Como comentado, LÓPEZ et al. (2011) não observaram modificações significativas para os produtos sólidos com a variação da temperatura.

Tabela 2.2.12.7 - Principais componentes líquidos da pirólise de resíduos plásticos a diferentes temperaturas (López, et al., 2011)

Temperatura	460 °C	500 °C	600 °C
Tempo	30 min	30 min	30 min
Tolueno	9,9	8,1	17,5
Dimetil-hepteno	6,7	5,9	ND*
Etil-benzeno	7,1	5,0	8,1
Xilenos	< 3,0	< 3,0	4,5
Estireno	45,5	48,4	32,4
α -metil-estireno	3,6	4,2	4,4
Naftaleno	< 3,0	< 3,0	6,5
Metil-naftaleno	ND*	ND*	5,1

*não detectado

Tabela 2.8 - Principais componentes gasosos da pirólise de resíduos plásticos a diferentes temperaturas (López, et al., 2011)

Temperatura	460 °C	500 °C	600 °C
Tempo	30 min	30 min	30 min
H ₂	0,4	0,4	0,7
CO	1,6	0,7	0,7
CO ₂	2,0	2,9	2,0
Metano	7,9	8,3	13,0
Etano	10,1	10,0	10,3
Eteno	11,2	12,2	19,3
C ₃	29,8	29,1	28,2
C ₄	18,1	17,6	16,3
C ₅	9,3	9,5	5,3
C ₆	9,5	9,2	4,2
HHV	48,6	48,6	48,6

DEMIRBAS (2004) realizou a pirólise térmica de resíduos de PE, PP e PS, a fim de avaliar o comportamento dos produtos com relação à variação de temperatura. O autor observou que a fração sólida diminuiu, enquanto as frações líquida e gasosa aumentaram com o aumento da temperatura. Analisando a fração gasosa, pode-se notar comportamento variável. Quantidades de hidrogênio foram ligeiramente maiores com o aumento da temperatura. Dióxido de carbono apresentou grande aumento após 650 °C e monóxido de carbono apresentou crescimento até 600 °C, quando começou a decair, indicando a conversão do monóxido a dióxido de carbono com o aumento da temperatura. Metano e propano apresentaram decaimento até 750 °C, ponto em que começaram a ter as concentrações aumentadas, indicando formação de hidrocarbonetos leves com o aquecimento do sistema (Demirbas, 2004).

MISKOLCZI et al. (2004) realizaram o estudo dos efeitos da temperatura e do tempo de residência sobre os produtos da pirólise de duas misturas de resíduos poliméricos contendo diferentes quantidades de PE, PP, PS, PA, copolímero etileno-propileno e PU. Observou-se o aumento da quantidade de gases e líquidos com o aumento da temperatura, como já observado na literatura. De acordo com os autores, esse fato se deveu à redução da estabilidade térmica com a temperatura, tanto para os hidrocarbonetos lineares quanto ramificados, o que, segundo eles, também pode ser observado pela

aparência física do resíduo, que se tornaram mais escuros e um pouco mais moles após as reações conduzidas a temperaturas mais elevadas.

ÇIT et al. (2010) observaram que, acima de 400 °C, a quantidade de alcatrão produzida aumenta tanto para a pirólise de PP quanto para as de LDPE e PET. Aumentando-se mais a temperatura, a quantidade de alcatrão tanto pode apresentar queda, como ocorre com o PET, como pode aumentar, no caso do LDPE, podendo ainda ter um comportamento irregular, como ocorre com o PP, já que ocorreu diminuição até 600 °C e aumento quando se aqueceu o sistema até 700 °C. A formação de alcatrão, segundo os autores, pode ocorrer pela baixa mobilidade dos radicais livres gerados termicamente a baixas temperaturas ou pela fraca ligação carbono-carbono na cadeia a essas temperaturas, as quais devem ser suficientemente altas para resultarem em ligações C-C fortes. No caso das frações gasosas, os autores nem sempre observaram aumento do teor de alcatrão com o aumento da temperatura.

BUTTLER et al. (2011) reportaram a influência do aumento da temperatura sobre algumas propriedades dos produtos de pirólise e observaram que a densidade, a viscosidade e o número de octano aumentaram com o aumento da temperatura. Eles não observaram efeitos nem no número de cetano nem no ponto de fluidez. Os resultados não foram relacionados com a estrutura do material nem à cinética da reação.

NIZAMI et al. (2016) estudaram o efeito da temperatura na conversão de resíduos de poliestireno em óleo de elevada qualidade. A pirólise ocorreu em batelada a 400 °C por 75 min, fornecendo uma fração gasosa (8% em massa), uma fração de resíduos sólidos (16% em massa) e uma fração líquida (76% em massa). Os autores observaram que o aumento da temperatura para 450 °C gerou aumento das frações gasosas (para 13% em massa) e líquida (para 80,8% em massa) e reduziu os resíduos sólidos (para 6,2% em massa). Esta foi a condição ótima encontrada, fornecendo um óleo pirólítico com características similares às do diesel, contendo principalmente estireno (48%), tolueno (26%) e etilbenzeno (21%).

Pode-se concluir, portanto, que o aumento da temperatura em geral favorece a quebra de ligações C-C e, assim, favorece o aumento das concentrações de H₂, CH₄ e de eteno no gás e de aromáticos no óleo. Observa-se também, por outro lado, menores quantidades de CO, de CO₂, de propeno, de C5 e de C6 no gás e de graxas no líquido. Por fim, o aumento da temperatura provoca aumento do número de octano do produto obtido na pirólise de resíduos plásticos.

iii. Efeitos do tempo de residência

Existem poucos estudos na literatura sobre os efeitos dos tempos de residência nos produtos de pirólise e os poucos trabalhos existentes foram realizados principalmente em leitos fluidizados ou em reatores em batelada (López et al., 2011).

De acordo com BUEKENS (2006), o efeito do tempo de residência é influenciado principalmente pela temperatura de reação. Enquanto a formação dos produtos primários é favorecida por tempos mais curtos, a formação de produtos mais estáveis termodinamicamente (H_2 , CH_4 , aromáticos e carbono) é determinada por longos tempos de residência.

KAMINSKY E KIM (1999) estudaram o efeito do tempo de residência na pirólise de resíduos plásticos do DSD da Alemanha. Observaram que, para maiores tempos de residência (6 a 8 segundos), a quantidade de aromáticos condensados era maior, o que também podia ser notado pela percentagem de resíduos destilados (principalmente aromáticos de maior ponto de ebulição), que foi de 11 wt% para menores tempos de residência e de 6,5 wt% para maiores tempos de residência. Além disso, maiores tempos de residência geraram maiores quantidades de aromáticos substituídos e a concentração de benzeno aumentou. Também foi observado que, para unidades em escala de laboratório, sujeitas a maior influência de compostos organoclorados, que a planta industrial, longos tempos de residência melhoraram a qualidade do óleo produzido aumentando a possibilidade de uso em plantas petroquímicas (Kaminsky et al., 1999).

LÓPEZ et al. (2011) também estudaram a influência dos tempos de residência nos produtos de pirólise de misturas de plásticos virgens PP, PE e PS e de resíduos de PET e PVC. Os resultados estão mostrados na Figura 2.3. Os autores observaram que as composições de efluentes líquidos e gasosos eram muito pouco dependentes do tempo de residência, justificando o baixo interesse pelo estudo dessa variável de processo.

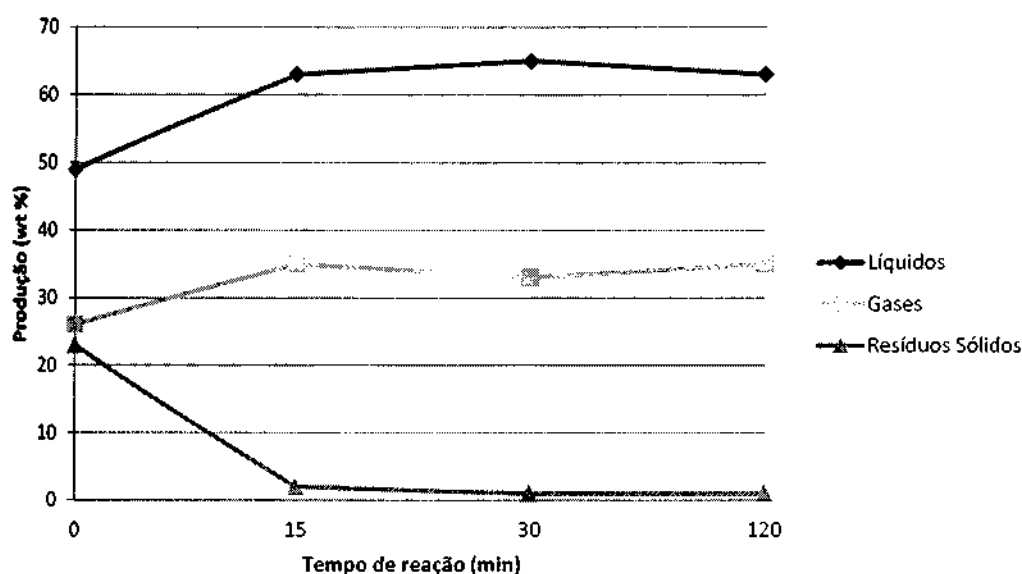


Figura 2.3 - Produtos de pirólise de misturas plásticas (PP, PE, PS, PET e PVC) como função do tempo de reação (López et al., 2011)

Baseado no que já foi reportado, o tempo de residência parece afetar o *blend* de produtos obtidos. Neste sentido, esta variável pode ser manipulada de acordo com o produto de interesse. Pode-se imaginar que o aumento do tempo de residência cause aumento das taxas de degradação e formação de produtos mais estáveis e resultants de reações secundárias, embora esses efeitos não pareçam ser muito significativos.

Reatores de degradação térmica

FONTANA e JUNG (2002) publicaram um estudo em que classificaram a maioria dos processos de pirólise e rotas de gaseificação. Os autores estudaram os balanços de massa e de energia e as condições de operação dos reatores, a fim de avaliar os valores intrínsecos dos produtos finais obtidos. O modelo desenvolvido foi validado por experimentos conduzidos em escala laboratorial e pela qualidade do combustível obtido, com o objetivo de determinar o melhor processo térmico para plantas industriais, de acordo com as propriedades da corrente de entrada. A Tabela 2.9 mostra os resultados principais do estudo.

Tabela 2.9 - Tipos de reatores de pirólise e características principais (Buekens, 2006).

Tipo de Reator	Características particulares
Extrusora	Temperatura de operação limitada. É essencial que os produtos da decomposição sejam coletados antecipadamente.
Reator tubular	Reator simples.
Reator de tanque com mistura, com possível aquecimento externo e/ou resfriamento	Reator de fase líquida convencional. A agitação melhora a transferência de calor. Deve-se evitar o entupimento dos dutos a jusante.
Reator vertical	Escoamento gravitacional.
Reator de leito fixo	Usado principalmente em reações catalíticas.
Reator com banho salino	O banho age com o um agente de transferência de calor. Os resíduos se acumulam no topo da camada de sal, exigindo parada periódica para limpeza.
Reator de leito fluidizado	O leito age com o um agente de transferência de calor, dispersando o plástico fundido em camadas finas. Os resíduos são carregados com os produtos, exigindo filtração rigorosa dos finos (pigmentos e preenchimentos).
Forno rotativo	Unidade simples, caracterizada por fluxo gravitacional.

De acordo com BUEKENS (2006), o tipo do reator deve ser selecionado principalmente com base em considerações técnicas, primordialmente transferência de calor, e na forma de lidar com a carga e o resíduo. Em muitos processos propostos, o polímero deve ser primeiro dissolvido em um banho de polímero fundido ou graxa, ou disperso em um banho salgado, para reduzir a viscosidade adequada para o fluido processado. Outros processos sugerem o uso das propriedades excelentes de troca de calor e de mistura dos reatores de leito fluidizado, tanto térmicos quanto catalíticos. No entanto, se o polímero funde, o uso de leitos fluidizados fica prejudicado. Alguns tipos de reatores serão abordados a seguir (Buekens, 2006).

Extrusoras estão disponíveis com diferentes capacidades para misturar e derreter resíduos plásticos. Em sua maioria, extrusoras são aquecidas eletricamente ou utilizando óleo térmico circulante, podendo ser utilizados em sistemas pirolíticos. É possível eliminar HCl do PVC a temperaturas de até cerca de 400 °C (Buekens, 2006). Reator do tipo extrusora foi utilizado por WALLIS e BHATIA (2007) para promover a degradação térmica de polietileno de alta densidade em diferentes velocidades a 400 °C e 425 °C.

Reatores tubulares, ou reatores térmicos ou catalíticos de leito fixo, constituem tecnologia convencional na Engenharia Química e que geram “*plug flow*”, em que a velocidade do fluido é aproximadamente constante ao longo de qualquer seção transversal do tubo. WESTERHOUT et al. (1998) utilizaram um reator tubular para realizar a pirólise de LDPE e PP, a fim de avaliar a influência da temperatura, tempo de residência, níveis de concentração dos reagentes e produtos, tipos de polímeros e composição da mistura polimérica. O reator foi operado de forma isotérmica. Foram construídos dois reatores de aço carbono com diâmetros de 17 mm (menores tempos de residência) e 50 mm e comprimento de 1 m. Nesses reatores, o tempo de residência e a temperatura podiam ser bem definidos. Em reatores de maior escala o controle desses parâmetros se torna muito mais difícil e não ideal, podendo causar craqueamento excessivo dos produtos intermediários desejados a produtos secundários indesejados.

Em escala industrial, a BASF utilizou um reator tubular para craqueamento de resíduos sólidos. Um tanque agitado precedia o reator para facilitar a retirada do cloro e a despolimerização dos resíduos plásticos. A nafta produzida era utilizada para a produção de gases olefínicos, utilizados na síntese de polímeros virgens. O reator tubular também tinha potencial para aplicações em menores escalas, o que está sendo atualmente investigado. Existe uma planta de demonstração com capacidade instalada de 9 kg/h na Hungria (Tukker, et al., 1999).

Outro reator tubular foi apresentado por DISPONS (2006). Este reator é alimentado por um pistão e internamente movimentado por uma grade cilíndrica que não permite que o plástico entre em contato com a parede no estado sólido. Os produtos desse processo, cujas composições eram de 10 wt% de gás, 34 wt% de óleos leves e pesados, 40 wt% de óleo combustível leve e 15 wt% de produtos viscosos, precisam ser evidentemente melhorados para a aplicação real na refinaria (Buttler et al., 2011; Dispons, 2006)

Trocadores de calor com superfície fragmentada (SSHE) têm sido utilizados como reatores tubulares para pirólise de plástico. Segundo SCHEIRS (2006), o SSHE supera o problema dos depósitos de coque e carbono nas superfícies internas dos trocadores de calor, quando se pirolisa o plástico a gases quentes. Um reator tubular especial, desenvolvido na Polônia e apresentando um misturador interno para misturar o plástico fundido e soltar o coque da superfície interna do reator, foi proposto. A vantagem desse sistema é a remoção contínua de coque dos tubos do reator.

Segundo BUTTLER et al. (2011), os **reatores tipo tanque agitado (STR)** constituem um dos reatores mais utilizados para pirólise de plásticos. Geralmente são simples e consistem de tanques grandes, feitos de aço carbono e submetidos a aquecimento indireto. Esses reatores podem conter elementos internos, como chicanas, que promovem melhor mistura e maior superfície de contato para a troca térmica. Estes internos podem, no entanto, ficar cobertos com coque e outras impurezas, devendo ser idealmente evitados. Os seguintes processos utilizam este tipo de reator: Thermofuel (CynarPlc), Smuda (Polônia), Polymer-Engineering Process (Nanofuel), Royco (Beijing, China), Reentech (Coreia), Hitachi-Zosen (China) e Chiyoda (China). Além disso, a maior planta de pirólise operada pela AgRobEko, na Polônia, é constituída por um reator de tanque agitado baseado na tecnologia Smuda. Os processos com STR podem usar um fluido de troca térmica, como óleo quente, como ocorre no processo Nanofuel. A agitação promove melhor troca de calor e distribuição uniforme de calor. Visto que os processos Chiyoda, Royco e Hitachi-Zosen produzem combustíveis de baixa qualidade com ampla faixa de distribuição de carbonos, são necessárias unidades de separação simples para estratificação do produto. Por outro lado, os processos Thermofuel e Nanofuel objetivam produzir combustíveis líquidos de elevada qualidade e, portanto, requerem o uso de catalisadores. Uma das grandes desvantagens do uso de reatores de tanque agitado é que eles requerem manutenção com alta frequência. Por exemplo, a unidade de pirólise da AgRobEko, conta com seis reatores, mas em momento algum mais do que três deles estão em operação (Buttler et al., 2011).

Reatores de leito fluidizado, segundo BUEKENS (2006), são o segundo tipo de reatores mais utilizados para a pirólise de plásticos. Um dos principais motivos, segundo WALENDZIEWSKI (2006), é que os processos de craqueamento de poliolefinas em escala industrial devem ser realizados de forma contínua. Além disso, devido à alta produção de coque e de resíduos minerais, a construção do reator deve permitir a contínua remoção de coque. SCHEIRS E KAMINSKY (2006) afirmaram que os reatores de leito fluidizado, para operações contínuas e em larga escala, apresentam uma série de vantagens, como melhor taxa de transferência de calor para o plástico, permite a dosagem contínua de catalisador (caso exista) e também a remoção contínua de coque. Vantagens comparativas dos reatores de leito fluidizado são apresentadas em detalhes por KUNII E LEVENSPIEL (1991). Apesar disso, a fusão do material plástico pode impor restrições consideráveis ao uso desses reatores.

Provavelmente, o processo mais conhecido desse tipo de reator é o processo de Hamburgo (*Hamburg Fluidized Bed Pyrolysis Process*), que data da década de 70 do século XX. A temperatura de pirólise é o fator mais crítico e, portanto, três modos de operação foram especificados: para a produção de graxa/óleo, para a produção de olefinas gasosas ou gases com elevado poder calorífico e para a produção de aromáticos BTX. Alguns autores realizaram a pirólise catalítica em leito fluidizado. Desenvolvimentos recentes incluem a planta da Japan Gasoline Co., Sumitomo Ship Building e Machinery Co. e o próprio processo de Hamburgo. Uma planta de demonstração foi construída em Ebenhausen, na Alemanha, mas foi interrompida após ser confrontada com vários problemas técnico-operacionais (Buekens, 2006; Buttler et al., 2011). SIMON et al. (1996) pirolisaram com sucesso uma fração de resíduos de poliolefinas em um reator de leito fluidizado em escala de laboratório.

Reatores do tipo **forno rotativo** foram extensivamente utilizados para pirólise de resíduos plásticos no passado, principalmente para a produção de vapores e de resíduos que seguiam para gaseificação. Esses reatores são frequentemente utilizados na pirólise de resíduos de pneus. Existem algumas tecnologias para a pirólise de resíduos plásticos, como o processo Faulkner e processo Conrad Recycling, que podem ser utilizados também para resíduos de pneus. No entanto, a qualidade do produto geralmente é baixa (Buttler et al., 2011).

A pirólise assistida por **microondas** tem sido também pesquisada; porém, a baixa condutividade eletromagnética dos plásticos, especialmente na frequência de microondas, torna o processo um problema, pois condutores precisam ser incluídos no processo, como carbono grafitado ou óxidos inorgânicos. Apesar de a pesquisa ainda não estar muito documentada, existe um número grande de patentes comerciais descrevendo pirólise de plástico por microondas e algumas empresas oferecendo a tecnologia (Ludlow-Palafox et al., 2006).

Outra tecnologia desenvolvida foi a do reator "*free fall*", utilizado no Processo Blowdec, que pirolisa plástico em um leito de areia aquecido a 430 °C no modo catalítico ou térmico. Existe uma planta piloto operando com essa tecnologia e alguns resultados experimentais foram documentados. Por exemplo, KIRAN et al. (2000) realizaram a pirólise a baixas temperaturas de resíduos de PE e PS em um reator de leito fixo desse tipo.

Os vasos de pirólise são geralmente aquecidos com um gás queimador a alta velocidade. A fim de evitar superaquecimento localizado, uma placa de choque é

normalmente utilizada, de forma que não ocorram colisões das chamas no vaso. Em projetos mais modernos, no entanto, o vaso é aquecido indiretamente com ar quente, de forma que esses problemas sejam eliminados (Scheirs et al., 2006).

Após preencher o vaso, é necessário purgá-lo com gás inerte (nitrogênio), a fim de eliminar o oxigênio, ou alternativamente aplicar vácuo. Pirólise sob vácuo reduz a incidência de reações secundárias na fase gasosa, quando comparada com a pirólise conduzida sob pressão atmosférica, e reduz o tempo de residência. A purga é comum antes da reação, para que qualquer ar residual seja eliminado. Após a purga, também é necessário eliminar os gases de hidrocarbonetos até que os níveis de hidrocarbonetos fiquem baixos o suficiente para poder abrir o vaso (Scheirs et al., 2006). A presença de O_2 pode promover a formação indesejada de CO ou CO_2 .

Os gases obtidos pela reação de pirólise geralmente apresentam uma ampla faixa de pontos de ebulição. A maioria dos processos de pirólise que convertem resíduos plásticos em combustíveis líquidos envia os gases para algum tipo de separador, como uma coluna de destilação, em que as correntes são separadas geralmente em três frações: leve (na faixa da gasolina, aproximadamente $177\text{ }^\circ\text{C}$), média (um destilado como o diesel, entre $177\text{ }^\circ\text{C}$ e $343\text{ }^\circ\text{C}$) e pesada (tipicamente um destilado na faixa do óleo combustível, $> 343\text{ }^\circ\text{C}$) (Scheirs, et al., 2006).

A fim de remover partículas de água e de impureza dos produtos combustíveis líquidos, utiliza-se geralmente uma centrífuga, com velocidade de 12.000 rpm. Este tipo de sistema separa o fluido em três partes: diesel, água e lama. Além da centrífuga, também se usa um vaso depurador, que depura as impurezas ácidas da corrente de gás não condensada. Essa depuração é realizada por meio de uma corrente aquosa alcalina. Pode também ocorrer no vaso depurador a dessulfurização, a desnitração e a remoção de cloro. A maioria dos gases ácidos, como HCl, SO_2 , SO_3 e H_2S resultantes da pirólise, são absorvidos neste vaso. Como o resíduo plástico alimentado pode conter PVC, uma porção substancial desse cloro deve ser removida preferencialmente pela adição de sequestrante de cloro, como carbonato de sódio ou hidróxido de cálcio. O sequestrante reage na zona de pirólise com o HCl, formando cloreto de sódio ou cloreto de cálcio, que se torna parte do resíduo de fundo do vaso de pirólise. A concentração de cloro deve ser reduzida a, no mínimo, 5 ppm como já discutido (Scheirs, 2006).

Processos e tecnologias existentes

Os processos de pirólise são geralmente divididos em de baixa, média e alta temperatura, dependendo da faixa de temperaturas utilizada para destruir a estrutura do plástico. Alguns autores definem essas faixas de maneiras diferentes. KIRAN et al. (2000) definiram que pirólises em temperaturas iguais ou menores que 600 °C são classificadas como de baixa temperatura, enquanto para BUEKENS (2006) esse valor seria menor ou igual a 400 °C. Da mesma forma, KIRAN et al. (2000) consideram que entre 600 °C e 800 °C ocorre uma pirólise de média temperatura, enquanto acima de 800 °C ocorre a pirólise de elevada temperatura. BUEKENS (2006) considera que, entre 400 °C e 600 °C ocorre a pirólise de média temperatura, enquanto acima de 600 °C ocorre a pirólise de alta temperatura.

A pirólise geralmente ocorre a pressão atmosférica. Operações abaixo da pressão atmosférica, seja usando vácuo ou diluente, como, por exemplo, vapor, devem ser utilizadas caso os produtos mais desejados sejam termicamente instáveis ou facilmente repolimerizáveis, como na pirólise de borrachas ou estirenos (Buekens, 2006).

Nos últimos anos, vários processos de pirólise foram desenvolvidos, a fim de superar as limitações desse processo reportadas em estudos anteriores. Alguns processos conhecidos são descritos a seguir (Scheirs et al., 2006; Al-Salem et al., 2009).

Processo da British Petroleum (BP Chemicals)

O process da BP se caracteriza por realizar a pirólise de resíduos plásticos com menos do que 2% de PVC a baixa temperatura (500°C) em um leito de areia fluidizado borbulhante. O produto formado, composto principalmente de hidrocarbonetos para plantas petroquímicas, passa por processos de limpeza em que HCl e partículas finas são removidos.

Processo BASF

A BASF desenvolveu um processo de pirólise de resíduos plásticos em 3 estágios: liquefação a 300 °C em um vaso agitado; craqueamento em um forno tubular a gás a 350 – 480 °C; e separação de produtos (óleos, 60 a 70%, e gases, 20 a 30%, em uma coluna de destilação). Os produtos obtidos desse processo são petroquímicos gasosos e

hidrocarbonetos líquidos, como nafta, compostos aromáticos e óleos com elevado ponto de ebulição.

Processo Akzo Nobel

O processo de pirólise da Akzo Nobel consiste em um reator com dois leitos circulantes fluidizados. No primeiro leito ocorre uma pirólise rápida a 700 - 900 °C, em que os resíduos são convertidos, com vapor, em gás combustível, HCl e carvão residual. No segundo leito, ocorre a combustão. Utiliza-se resíduo plástico municipal com elevado teor de PVC e são obtidos também HCl, CO, H₂, CH₄, outros hidrocarbonetos e cinzas.

Processo NKT

A dinamarquesa NKT desenvolveu um processo de pirólise a baixa temperatura (375 °C) para resíduos de PVC ou resíduos plásticos em geral. Após uma etapa de separação e pré-tratamento, os resíduos entram na câmara de combustão para, em seguida, passarem pela etapa de extração do metal. Além de metais (quase 60% de chumbo) são obtidos cloreto de cálcio, coque e condensado orgânico, usado como combustível.

Processo Hitachi

A Hitachi desenvolveu um processo de pirólise de mistura de resíduos plásticos em um tanque/vaso agitado, em que são obtidos querosene e frações de gasolina. O processo ocorre a baixa temperatura e promove a remoção automática de carvão e de outras partículas de mistura efluente.

Processo Chiyoda

A japonesa Chiyoda desenvolveu uma tecnologia para liquefação de resíduos plásticos. Previamente à etapa de degradação térmica, os resíduos passam por uma unidade de remoção de cloro, em que PVC e PET são levados a HCl e ácido tereftálico. Em seguida, o resíduo plástico fundido é transferido a um reator em que são aquecidos e convertidos a hidrocarbonetos gasosos e resíduo. A fase gasosa é destilada e separada em gás, óleo leve, óleo médio e óleo pesado. A porção leve do óleo pode ser usada como matéria prima para plantas petroquímicas ou como óleo combustível.

Outros processos de pirólise térmica foram apresentados por: Environmental Waste International (EWI), Thide Environmental, Waste Gen UK (WASTEGEN), Thermofuel Process, Smuda Process, Royco Process, Processo EbaraTwinRec, Reentech

Process, Blowdec Process e Conrad Process. Mais detalhes sobre esses processos podem ser obtidos em SCHEIRS e KAMINSKY (2006). Outros processos de pirólise (em menor escala) estão disponíveis e em operação e podem ser avaliados em AL-SALEM et al. (2009).

Observando a maioria dos processos listados, pode-se concluir que a degradação térmica vem sendo utilizada como forma de tratamento de resíduos sólidos em vários países, mostrando sua viabilidade técnica e econômica. No entanto, estes processos apresentaram características peculiares e diferem em alguns aspectos. Alguns desses processos buscam ainda melhorar seu desempenho, tanto econômico quanto técnico, permitindo afirmar que não existe, portanto, um processo universal para a reciclagem química. Desafios ainda persistem e estão sendo continuamente estudados.

2.2.2. Pirólise catalítica

A pirólise catalítica, ou craqueamento catalítico ou ainda degradação catalítica, é um processo em que um catalisador adequado é utilizado para conduzir a reação de craqueamento. A presença do catalisador pode diminuir a temperatura e o tempo de reação, além de fornecer produtos de melhor qualidade. O craqueamento catalítico constitui um método bastante interessante de transformação química, apesar do custo mais elevado devido ao uso de catalisadores (Panda et al., 2010).

O processo

A técnica de craqueamento catalítico é uma técnica potencial para produzir produtos de mais alto valor agregado a partir de matéria-prima plástica residual. O catalisador pode converter o resíduo, por exemplo, em fração de petróleo de elevado valor (gasolina). O craqueamento catalítico ocorre de acordo com um mecanismo carbocatiônico, pois a formação de carbocátions é favorecida pela presença de ligações duplas e ramificações. Subsequentemente, o polímero é fragmentado por reações de cisão- β e desproporcionamento. Deve-se atentar para a escolha correta do catalisador, uma vez que podem ocorrer reações de oligomerização, ciclização e aromatização, simultâneas ao craqueamento (Aguado et al., 2006).

No processo de degradação catalítica, os resíduos plásticos podem ser degradados diretamente, sem qualquer tratamento térmico prévio, ou podem passar por algum craqueamento térmico anterior ao craqueamento catalítico. No primeiro caso, apesar de apresentar maior eficiência energética, o processo catalítico sofre com limitações de uso cíclico do catalisador, exigindo que estes apresentem grande resistência a meios de natureza heterogênea, como é no caso de resíduos plásticos, e à presença de aditivos. No segundo caso, o tratamento prévio atua como um pré-craqueamento do material, com eliminação de produtos indesejados (como, por exemplo, o cloro do PVC), sendo, portanto, a opção preferencial para processos aplicados a misturas de resíduos plásticos com vários componentes. A Figura 2.4 mostra o processo desenvolvido pela Nippon Steel Co., em que é realizado o tratamento térmico prévio ao catalítico. O tratamento térmico e a etapa de remoção de HCl em cinza são opcionais. Muitas plantas baseadas nessa tecnologia foram desenvolvidas no Japão.

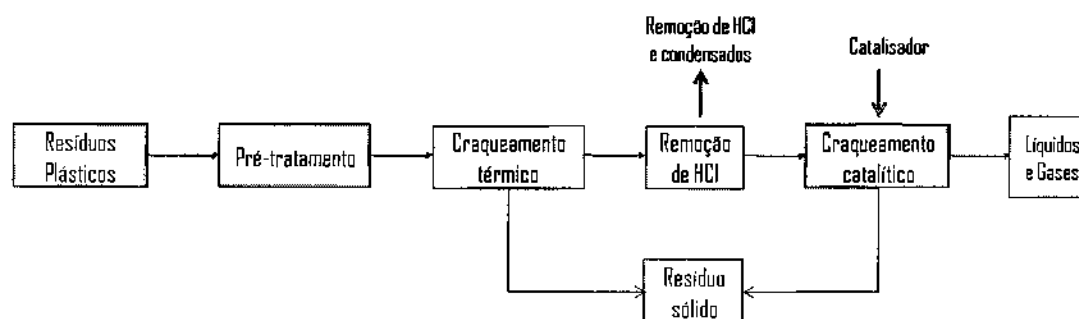


Figura 2.4 – Diagrama esquemático geral da degradação catalítica de resíduos plásticos com tratamento térmico prévio, Processo da Nippon Steel Co. (Elaboração própria adaptada de AGUADO, SERRANO E ESCOLA (2006))

Principais produtos da pirólise catalítica de resíduos plásticos

Comparando os produtos obtidos nas pirólises térmica e catalítica, pode-se inferir que (Buttler, et al., 2011):

- os produtos da pirólise térmica apresentam ampla faixa de massas molares e são mais pesados, exigindo pós-tratamento;
- enquanto a pirólise térmica apresenta elevada produção de C1 e C2, assim como de naftenos e parafinas, a pirólise catalítica apresenta maior fornecimento de voláteis e

gradados
r algum
pesar de
s de uso
neios de
ivos. No
ial, com
, sendo,
plásticos
on Steel
térmico
as nessa

produtos com menores pontos de ebulição. A distribuição de produtos pode ser controlada pela seleção do catalisador e modificações do mesmo;

- a pirólise catalítica apresenta mais elevada produção de C3 e C4, de frações olefinicas, parafínicas e de aromáticos do que a pirólise térmica;
- a pirólise catalítica usualmente leva a mais elevada seletividade na faixa da gasolina;
- a pirólise catalítica apresenta menor produção de resíduos do que a pirólise térmica, que, no entanto, apresenta baixa produção de coque, que é resultado do baixo grau de craqueamento da alimentação polimérica;
- as frações gasosas provenientes das degradações catalíticas e térmicas não apresentam diferença quantitativa significativa.

LEE et al. (2003) estudaram a degradação de resíduos HDPE com catalisadores FCC em um reator semi-batelada em escala de laboratório e observaram pequenas diferenças nas quantidades de gases e líquidos (menos de 10%). A quantidade de resíduos sólidos, no entanto, apresentou significativa diferença: 4,5 wt% na degradação térmica contra 0,9 wt% na catalítica.

WILLIAMS et al. (2015) observaram menor produção de líquido na degradação catalítica, quando comparada com a não catalítica. A redução foi de 5 a 10%, correspondendo a um aumento proporcional de gases formados. Enquanto a composição dos líquidos da degradação não catalítica consistiu principalmente de aromáticos com elevada concentração de estireno, derivado dos resíduos eletroeletrônicos, a adição do catalisador diminuiu a concentração do estireno e provocou maiores concentrações de benzeno, tolueno e etilbenzeno. Para a corrente gasosa produzida, a presença do catalisador resultou em menores concentrações de H₂, CH₄, C₂H₆ e maiores concentrações de compostos de C₂ a C₄, de C₂H₄, de alcanos e alcenos. Interessante observar que, diferentemente de LEE et al. (2003), WILLIAMS et al. (2015) observaram menor produção de resíduos sólidos na ausência dos catalisadores zeolíticos (Y-zeólita e ZSM-5), quando degradaram resíduos de tubos de computador e televisão e resíduos de geladeiras e congeladores.

Além disso, para resíduos plásticos que contêm cloro, como no caso de resíduos de PVC, os quais constituem um grande obstáculo para as reações de degradação de resíduos plásticos em escala comercial, a degradação catalítica se mostrou mais eficiente para a remoção deste composto (Wang et al., 2004), uma vez que:

Líquidos
e Gases

resíduos
degradação

inferir

es e são

como de

plásticos e

- 91 a 93% de cloro podem ser absorvidos pelo catalisador, permanecendo na forma de resíduo sólido, enquanto na degradação térmica, 71 a 96% do cloro são liberados como gás HCl;
- maiores quantidades de Cl orgânico e inorgânico ficam contidos na fração líquida dos produtos de degradação térmica.

Além disso, segundo BUTTLER et al. (2011), o uso de catalisadores em reações de degradação de resíduos plásticos aumenta a eficiência do processo.

Principais vantagens e desvantagens da pirólise catalítica de resíduos plásticos

Como visto anteriormente, as vantagens do uso de catalisador na degradação de resíduos poliolefinicos discutidas na literatura são:

- menor temperatura de reação, reduzindo, dessa forma, o consumo total de energia;
- reações catalíticas ocorrem mais rapidamente, permitindo menores tempos de residência;
- elevada seletividade para produtos na faixa da gasolina (C5 – C10);
- elevada produção de C3 e C4, de frações olefinicas, parafinicas e aromáticos;
- menor produção de resíduos (alguns autores encontraram resultados diferentes);
- maior produção de líquidos, voláteis e produtos com menor ponto de ebulição.

Um dos maiores problemas dos processos de degradação catalítica de resíduos plásticos está na especificação bastante imprevisível tanto da carga quanto dos produtos (Buekens, 2006). A presença de heteroátomos também tem sido considerada problemática, especialmente a presença de halogênios, tanto devido a problemas com a qualidade do produto e a operação, tais como:

- corrosão por HCl, especialmente na presença de vapor d'água;
- entupimento por CaCl₂ (problema este detectado durante a operação de planta do processo de Hamburgo);
- contaminação dos catalisadores.

Os principais heteroátomos que aparecem em materiais poliméricos são oxigênio, nitrogênio, cloro, bromo e flúor. Após a pirólise dos plásticos, esses elementos aparecem tanto como compostos orgânicos intermediários quanto como compostos inorgânicos

estáveis, água, HCN, HCl, HBr e HF. A maioria destes produtos é corrosiva e perigosa, requerendo seleção cuidadosa dos materiais de construção, assim como dos métodos para neutralizar ou inibir seus efeitos deletérios (Buekens, 2006).

A presença de polímeros halogenados, oriundos de retardadores de fogo, de metais pesados e a potencial formação de dioxinas foram alguns dos problemas observados em diversos estudos apresentados até hoje nas edições do *Simpósio de Reciclagem de Matéria-prima* (ISFR). A presença de halogênios é o maior problema, uma vez que alguns dos importantes polímeros comerciais (como o PVC) introduzem cloro na carga. Alguns dos principais aspectos abordados no 2º ISFR estão listados abaixo (ISFR, 2002):

- eliminação de cloro de frações de misturas plásticas, para produzir óleo, coque e gás, livres de cloro;
- sequestro de halogênios da mistura reacional;
- lavagem de HCl e HBr do gás;
- fechamento do ciclo do bromo, a fim de criar uma solução sustentável para o problema de retardadores de fogo;
- interações entre os retardadores de chama com base em bromo e em bismuto na reciclagem química.

Outro material que causa problemas na atividade e na contaminação do catalisador são os enchimentos ou precursores de coque (estireno e butadieno). Alguns aditivos também podem influenciar a distribuição dos produtos por meio da modificação do mecanismo de craqueamento. Este efeito, no entanto, é desconhecido, mas também usualmente pouco significativo (Buekens, 2006).

De acordo com estudos de BUEKENS (2006), outro grande desafio da indústria de reciclagem de plásticos é a logística de suprimento. Resinas plásticas são produtos a granel. No Brasil, por exemplo, o craqueamento de nafta para produção de etileno pode apresentar capacidade anual de aproximadamente 500.000 toneladas, requerendo nesse caso cerca de 1,2 milhões de toneladas de matéria-prima de nafta. A polimerização em resinas é conduzida com uma capacidade um pouco menor, mas da mesma ordem de grandeza. Produtos plásticos para aplicações de engenharia também requerem muitas toneladas de polímeros. Portanto, não é possível fechar o circuito apenas com material oriundo de reciclagem de resinas plásticas.

Efeitos das condições de operação

Pode-se notar que as pirólises catalítica e térmica apresentam diferenças significativas, em particular no que diz respeito às condições de operação dos processos, como descrito nas subseções a seguir (Aguado et al., 2007; Buttler et al., 2011).

i. Efeitos da carga no produto final

Pode-se afirmar que reações de craqueamento, tanto térmico quanto catalítico, são apropriadas para a reciclagem química de polímeros, principalmente PE, PP, PBD e PS. Pequenas misturas de outros plásticos, como PET e PVC, em quantidades menores do que 2 wt%, são admitidas, porém não desejadas. A baixa densidade de PE, PP e PS, em comparação com PVC e PET, é a base para a separação em água no processo (Scheirs, et al., 2006).

A composição da carga polimérica residual exerce enorme influência sobre o desempenho dos catalisadores. Por isso, tem se observado que catalisadores que levam a elevadas conversões no craqueamento de polímeros puros perdem bastante atividade quando levados a craquear misturas reais de resíduos plásticos. Além disso, a composição dos resíduos plásticos varia muito, dependendo da origem do resíduo, dificultando a previsão do desempenho do catalisador (Aguado et al., 2007). SCHEIRS (2006) também afirmou que a composição da matéria-prima plástica para os processos de degradação catalítica exerce direta influência sobre a qualidade dos produtos combustíveis resultantes, especialmente no ponto de ebulição, no índice de cetano, nas propriedades a baixas temperaturas e na quantidade de heteroátomos (como enxofre, cloro e nitrogênio).

BUEKENS e HUANG (1998) afirmaram que o comportamento do processo e a distribuição de produtos de uma mistura de resíduos plásticos são significativamente diferentes, se comparados à degradação catalítica de componentes individuais devido às interações dos mecanismos de degradação. Segundo PANDA et al. (2010), a adição de catalisadores a resíduos de polímeros influencia fortemente o produto obtido e as taxas de reação. No entanto, as disparidades entre as poliolefinas residuais e as poliolefinas virgens residem, principalmente, na composição dos produtos resultantes. É claro que, durante a reação de degradação, interações entre diferentes materiais na carga residual

exercem efeito significativo sobre a seletividade específica dos componentes líquidos e gasosos dos produtos.

LEE et al. (2003) compararam o craqueamento catalítico de diferentes tipos de resíduos plásticos (LDPE, HDPE, PP e PS) com catalisadores de FCC, com o objetivo de investigar a influência destes materiais sobre os produtos obtidos, a taxa de produção de líquido e a distribuição de produtos líquidos. Observaram que o craqueamento de PE e PP, que possuem estrutura poliolefínica, favoreceu a produção de gás, enquanto o craqueamento de PS, que possui estrutura policíclica, favoreceu a formação de líquidos e sólidos. Entre as poliolefinas, tanto os resíduos de HDPE quanto os resíduos de PP resultaram em aproximadamente 80% de componentes olefínicos na fração líquida, enquanto resíduos de LDPE favoreceram a produção de parafinas e aromáticos, o que ocorre principalmente devido à hidrogenação e à ciclização de olefinas intermediárias craqueadas. Por outro lado, resíduos de PS apresentaram formação de aromáticos de pelo menos 97%. Todas as poliolefinas apresentaram tendência similar de distribuição de pesos moleculares no produto líquido.

ACHILIAS et al. (2007) realizaram a degradação catalítica de poliolefinas tanto virgens, fornecidas pela Aldrich, quanto residuais, provenientes de embalagens, bolsas e tubulações, com catalisador de FCC em um reator de leito fixo em escala de laboratório com aquecimento e na presença de nitrogênio. Eles investigaram as propriedades mecânicas antes e depois do pré-tratamento químico e observaram aumento do módulo elástico após o pré-tratamento, possivelmente devido ao fenômeno de fracionamento, em que frações de baixa massa molar continuam solúveis na fase solvente, que também remove parte dos aditivos contidos inicialmente na carga. Os líquidos foram analisados por GC-MS e os gases por GC e os autores observaram que o produto principal formado foi majoritariamente líquido, enquanto foram formadas apenas pequenas quantidades de gás, dependendo do tipo de polímero utilizado. A quantidade de gás foi maior para a pirólise de PP, seguida de LDPE e HDPE, podendo-se concluir que, quanto menos cristalina ou mais ramificada é a estrutura, menos estável é o polímero. Além disso, segundo os autores, os resíduos de LDPE (por exemplo, sacolas de plástico) eram muito finos, favorecendo a degradação e produção de líquido, quando comparado ao LDPE virgem, disponível como grãos (Achilias et al., 2007). Foi observado também que a composição do gás era pouco dependente do tipo de polímero e que a degradação dos polímeros modelos não gerou produção de CO e CO₂, já que não existiam átomos de oxigênio nas misturas de carga. No entanto, foram encontrados CO e CO₂ nos resíduos

plásticos, uma vez que esses compostos contêm aditivos que provavelmente contêm átomos de oxigênio. Além disso, para todos os casos observou-se a produção de alcanos e alcenos na faixa de C1 a C5, a maior parte composta de C4.

Para a análise dos produtos líquidos, observou-se que em todas as amostras foram obtidas misturas de hidrocarbonetos, na maior parte alifáticos, com apenas uma pequena parcela de aromáticos. Segundo os autores, este fato foi devido à baixa temperatura da pirólise. A pirólise de HDPE forneceu maior quantidade de alcenos e menor quantidade de aromáticos, quando comparada à pirólise de LDPE, que forneceu hidrocarbonetos na faixa da gasolina comercial (Achilias et al., 2007).

O craqueamento catalítico pode ocorrer de outra forma, que não o contato direto entre catalisador e carga polimérica. A realização da degradação térmica prévia do material residual, seguindo para posterior degradação catalítica, constitui uma alternativa para resíduos que contenham componentes que afetam negativamente o desempenho do catalisador. A ocorrência dessa etapa térmica prévia permite a remoção de muitos desses componentes antes do tratamento com o catalisador. Além disso, o craqueamento catalítico direto limita o acesso das moléculas poliméricas aos microporos de catalisadores ácidos, como zeólitas (Aguado et al. 2007).

ii. Temperatura de reação

A degradação catalítica ocorre usualmente em temperaturas menores do que a degradação térmica, reduzindo em geral o consumo total de energia. Segundo BUTLER et al. (2011), a faixa ótima de temperaturas para a produção de diesel a partir de resíduos plásticos é de 390 °C a 425 °C, utilizando catalisador. Os resíduos plásticos iniciam a degradação a aproximadamente 300 °C. Temperaturas elevadas (>600 °C) favorecem principalmente a formação de moléculas pequenas e gasosas, enquanto temperaturas baixas (< 400 °C) favorecem a formação de produtos líquidos e aumentam a tendência à formação de coque, de produtos secundários e de ocorrência de reações de desidrogenação. Em geral, o aumento da temperatura provoca aumento paralelo da atividade dos catalisadores. Todavia, deve ser levado em consideração que, em temperaturas elevadas, ocorre simultaneamente craqueamento térmico, provocando modificações na seletividade do produto.

Segundo AGUADO et al. (2006), a temperatura afeta também de uma maneira diferente as reações envolvidas no mecanismo carbocatiônico (iniciação, propagação,

terminação), dado que essas etapas podem ser tanto mono quanto bimoleculares, modificando como consequência a seletividade obtida. Segundo PANDA et al. (2010), com o aumento da temperatura, o efeito do catalisador nas frações de produtos obtidas se torna menos significativa, já que o sistema passa a ser controlado pelo craqueamento térmico.

Existem diversos trabalhos na literatura que reportam o efeito da temperatura no craqueamento catalítico de resíduos plásticos. LIN E YANG (2008) realizaram a pirólise de resíduos de HDPE e LDPE com vários catalisadores em um reator de leito fluidizado e observaram que o aumento da temperatura provocou aumento das frações gasosas e da quantidade de coque e redução das frações líquidas e da quantidade de resíduos. Além disso, a taxa de reação foi maior para temperaturas mais elevadas. Também foram observadas variações na seletividade do produto com a variação da temperatura.

ROOZBEHANI et al. (2014) estudaram o efeito da temperatura e da carga de catalisador na obtenção de produtos no craqueamento de HDPE, a fim de determinar a temperatura ótima do craqueamento catalítico de HDPE, o catalisador ótimo e a taxa ótima de alimentação. A reação ocorreu a pressão atmosférica, num reator semicontínuo não agitado, equipado com jaqueta de aquecimento elétrico. A faixa de temperaturas estudada foi de 390 °C a 470 °C, com intervalos de 20 °C. Observou-se que a 410 °C o principal produto da degradação com catalisador ou sem catalisador foi o resíduo sólido. A 450 °C observou-se o aumento da fração de líquido para ambas as degradações. Acima de 450 °C, a fração de líquido obtida foi significativamente reduzida, observando-se aumento da fração gasosa e dos resíduos, devido ao craqueamento adicional das moléculas líquidas em gasosas.

A máxima produção de líquidos ocorreu a 450 °C. A essa temperatura, e aumentando a quantidade de catalisador em 200%, não se observou modificação na produção de líquidos. Acima de 200%, essa quantidade começou a cair e gases e resíduos aumentaram suavemente. A 410 °C e 470 °C, a quantidade de líquidos foi menor com catalisador do que sem catalisador, indicando que deve existir uma faixa de temperaturas para operação eficiente do catalisador.

PANDA e SINGH (2013) identificaram os parâmetros de processo, como temperatura e concentração de catalisador, que influenciam a decomposição de resíduos de polipropileno em um processo em batelada. O método de Taguchi foi utilizado para otimizar os parâmetros e obter combustíveis líquidos para as reações de pirólise. Observaram aumento das frações líquidas no aquecimento de 450 °C para 500 °C e

redução das frações líquidas de 500 °C para 550 °C, devido ao aumento da formação de frações de gases não condensáveis. Observaram também que a temperatura exerce maior influência, seguida pela razão de catalisador, no craqueamento catalítico de PP conduzida em reator em batelada. A temperatura ótima encontrada, nesse caso, foi de 500 °C.

BUEKENS e HUANG (1998) estudaram o craqueamento catalítico de resíduos plásticos, a fim de obter hidrocarbonetos na faixa da gasolina, e relataram que, para reações conduzidas sem catalisador, temperaturas acima de 700 °C foram frequentemente requeridas para atingir uma conversão razoável. Por outro lado, o uso de catalisador permitiu reduzir a temperatura para 300 a 400 °C. Manipulando a razão catalisador/carga, observaram que a temperatura de pirólise podia ser reduzida ainda mais.

MIRANDA (2016) estudou o efeito da temperatura na pirólise catalítica de ABS, HIPS e de carcaça de computadores pós-consumo. Foi observado que a temperatura exerceu pouca influência sobre a quantidade e a natureza dos produtos gerados, contradizendo a maioria dos autores na literatura, que apontam a temperatura como uma das variáveis de maior importância na pirólise. Esse resultado pode estar associado ao fato de que a pirólise pode ser também afetada por outros aspectos termodinâmicos e pelo arranjo particular proposto para o reator e o leito catalítico.

Portanto, pode-se concluir dos estudos realizados que a temperatura parece influenciar a reação de degradação e a qualidade do produto final obtido. Temperaturas elevadas favorecem principalmente a formação de moléculas pequenas e gasosas, a ocorrência simultânea de craqueamento térmico, modificando a seletividade do produto, e o aumento da taxa de reação. Por outro lado, temperaturas baixas favorecem a formação de produtos líquidos.

iii. Taxa de reação

O uso de catalisador promove aumento da taxa de reação, permitindo, portanto, o uso de reatores com volumes menores. A Figura 2.5 ilustra curvas de termogravimetria da degradação de copolímero EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) comercial conduzidas na presença e na ausência do catalisador, para duas taxas de aquecimento diferentes. Pode-se observar que, tanto para taxa de aquecimento de 10 °C/min quanto para 40 °C/min, a degradação catalítica terminou antes da degradação térmica (Aguado et al., 2006).

ção de
e maior
nduzida
2.
esíduos
te, para
emente
lisador
/carga,

e ABS,
eratura
rados,
o uma
do ao
e pelo

parece
aturas
sas, a
duto,
ção

to, o
etria
rcial
ento
tanto
uado

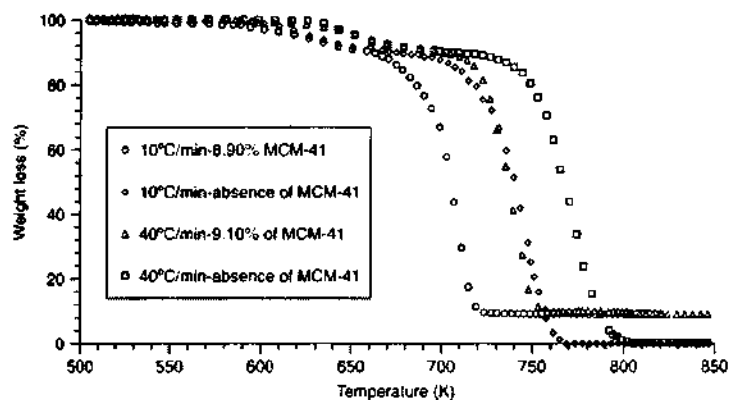


Figura 2.5 - Análise de termogravimetria da degradação do copolímero EVA por tratamento térmico e catalítico com catalisador MCM-41 (Aguado, et al., 2006)

iv. Tempo de residência (ou tempo de reação)

Reações de craqueamento catalítico ocorrem mais rapidamente do que reações de craqueamento térmico, levando a menores tempos de residência, como pode ser observado na Figura 2.6, em que a degradação catalítica de EVA é comparada à degradação térmica.

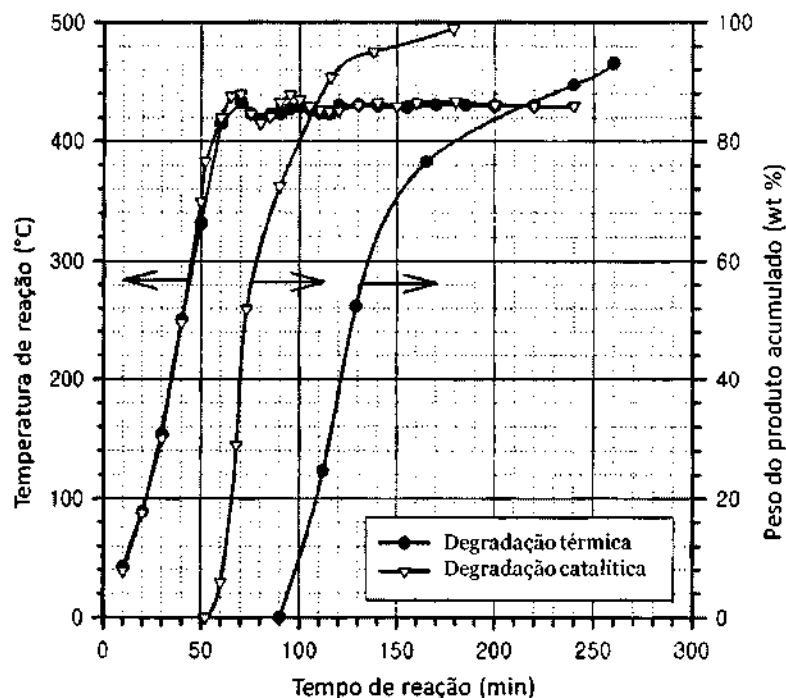


Figura 2.6 - Análise de termogravimetria da degradação do copolímero EVA por tratamento térmico e catalítico com catalisador MCM-41 (Lee, et al., 2003)

Na degradação catalítica, a cinética de desativação do catalisador está diretamente relacionada ao tempo de reação, acarretando mudanças no desempenho do processo. Além disso, segundo BUTTLER (2011), tempos de residência muito longos provocam aumento de volumes das cadeias lineares de hidrocarbonetos.

MANOS e GOBIN (2004) realizaram o craqueamento catalítico de PE com diversos catalisadores em um reator semi batelada e analisaram as frações de líquido obtidas como função do tempo de residência. Observaram que, para US-Y, que é um catalisador bastante ativo devido à forte acidez, o plástico degrada rápido. Após algum tempo de reação, restava apenas coque, sem que se formasse qualquer produto líquido. LIN et al. (1998) observaram o mesmo comportamento ao estudarem a desativação de US-Y por formação de coque no craqueamento de HDPE, com auxílio de análises de TGA.

NISHINO et al. (2008) reportaram que as frações de etileno, propileno e C4 e C5 obtidas da degradação catalítica de poliolefinas, tanto de resíduos industriais quanto de resíduos de contêineres e de embalagens, usando Ga-ZSM-5 como catalisador, aumentaram com o tempo de reação, enquanto a fração de BTX diminuiu.

Muitos autores observaram que HZSM-5 se apresentou como o catalisador mais efetivo para a degradação de plásticos em hidrocarbonetos na faixa da gasolina, ricos em isoparafina e aromáticos, com desativação muito baixa do catalisador por deposição de coque durante o tempo de reação. No entanto, zeólitas, como mordenita e zeólita-Y, apresentaram forte desativação, levando à rápida queda da produção de líquidos, causada provavelmente pelo bloqueio dos poros com coque. Sílica-alumina, por outro lado, apresentou bom desempenho com o tempo, provavelmente por causa dos poros mais largos (Aguado et al. 2007).

SEDRAN et al. (2002), ao dissolverem resíduos de LDPE em tolueno e realizarem a degradação sobre a superfície de catalisadores de FCC, buscando convertê-lo em uma mistura de compostos hidrocarbonetos de maior valor de mercado, observaram que as quantidades de gás e de coque aumentaram com o tempo de reação e que as frações de aromáticos diminuíram com o tempo de reação para todos os casos estudados.

v. Agitação

Uma das principais barreiras técnicas da pirólise de plásticos é a formação de depósitos de coque no reator, levando a baixas taxas de transferência de calor. O uso de catalisador em reações de degradação torna esse problema ainda mais grave. O depósito de coque na superfície do catalisador causa desativação, prejudicando a eficiência da reação. Mesmo contemplando agitadores, reatores em batelada podem operar somente em modo semi contínuo, pois, após alguns dias de operação, eles devem ser parados para limpeza e remoção de coque e resíduos carbonáceos que ficam agarrados às pás do agitador (Scheirs et al., 2006).

Reatores do tipo tanque agitado (CSTR) podem lidar com reagentes relativamente mais viscosos, mas o problema da transferência de calor em reatores de grandes diâmetros pode persistir. Um reator tubular com um agitador tipo hélice especial foi desenvolvido na Polônia com o objetivo de misturar o plástico fundido e raspar o coque depositado na parede interna do reator tubular. A vantagem deste sistema é a remoção contínua de coque do reator. Já o processo da Thermofuel utiliza um recipiente simples, com um agitador/raspador interno que se estende até as paredes da câmara, para remoção contínua de depósitos de coque (Scheirs et al. 2006).

vi. Uso de nitrogênio

Da mesma forma que para a degradação térmica, o uso de nitrogênio é bastante comum para a remoção contínua de voláteis e de qualquer ar residual do vaso do reator antes da reação. Após a reação, purga com nitrogênio também é necessária para retirar gases de hidrocarbonetos, até que o nível de hidrocarbonetos dentro de reator esteja baixo o suficiente para que o vaso possa ser aberto. Além disso, nitrogênio também pode ser usado para remoção de oxigênio ou alternativamente para produção de vácuo. A degradação à vácuo reduz a incidência de reações secundárias na fase gasosa, quando comparado com a degradação conduzida sob pressão atmosférica. Além disso, sob vácuo o tempo de residência da reação é menor, o que também limita as reações secundárias (Scheirs et al., 2006).

vii. Quantidade de catalisador

A quantidade de catalisador utilizada na reação de degradação exerce clara influência na seletividade do produto e, portanto, deve ser ajustada adequadamente

(Aguado et al., 2007). SCHEIRS (2006) afirmou que a quantidade de catalisador a ser adicionada ao resíduo plástico para craqueamento catalítico deve ser no mínimo igual a 5% em peso (tipicamente, 5 a 10% em peso). Isso mostra que o conteúdo relativo de catalisador no processo deve ser elevado.

AGUADO et al. (2001) realizaram a degradação catalítica de uma mistura de poliolefinas (PP, LDPE e HDPE) em HMCM-41 e nanozeólitas HZSM-5, a fim de investigar a influência das condições operacionais sobre a conversão da reação. Foram realizados vários experimentos a 400 °C, variando a razão plástico/catalisador na faixa de 4 a 200 e os valores de conversão foram medidos. Além disso, investigaram também a influência da razão plástico/catalisador sobre a distribuição de produtos obtida. Para isso, agruparam os hidrocarbonetos em frações, de acordo com o número de carbonos. Por fim, investigaram o efeito da quantidade de catalisador sobre a seletividade dos produtos aromáticos obtidos na fração da gasolina. Foi observado que, para ambos os catalisadores, a conversão do plástico aumentou com a quantidade de catalisador empregada. Mudanças significativas foram notadas na seletividade de aromáticos, quando se usou uma razão de plástico/catalisador (P/C) de 200 e de 4. Tolueno e xileno foram os principais produtos para a razão P/C igual a 4, enquanto benzeno, etilbenzeno e tri-metil-benzeno foram os principais produtos para a razão P/C igual a 200.

SHARRAT et al. (1997) também estudaram o efeito da razão polímero/catalisador e realizaram a degradação catalítica de HDPE em um reator de leito fluidizado em escala de laboratório sobre HZSM-5. A quantidade de catalisador foi fixada e foram analisados os produtos gasosos obtidos para diferentes quantidades de polímero adicionadas. Quanto mais polímero era adicionado ao reator, menor era a quantidade de sítios catalíticos livres por unidade de massa do catalisador. Essa razão foi variada de 10:1 para 1:1. A reação ocorreu a 360 °C. Observou-se influência significativa quando se adicionou mais polímero. Além disso, notou-se que o tempo que se leva para atingir taxas máximas de produção foi estendido de 1 para 3 minutos; ou seja, quanto maior for a quantidade de catalisador, menor foi o tempo necessário para obter os produtos. A Tabela 2.10 mostra a distribuição de produtos para diferentes razões polímero/catalisador na degradação catalítica de HDPE a 360 °C. O aumento da razão mássica polímero/catalisador levou a menores frações de hidrocarbonetos gasosos na faixa de C1-C4 (61% - 69%) e de coque e levou a maior quantidade de líquidos e de produtos não voláteis. Este foi um resultado esperado, visto que as reações primárias de craqueamento favorecem a formação de C3-C4 com o aumento da quantidade de catalisador, ao passo que reações secundárias

envolvendo gases olefinicos ocorrem em menor extensão, devido à formação de C3-C4 em pequenos tempos de residência no reator (Sharratt, et al., 1997).

Tabela 2.10 - Distribuição de produtos do craqueamento catalítico de HDPE em HZSM-5, a 360 °C em um reator de leito fluidizado (Sharratt, et al., 1997)

Resultados da degradação	Razão polímero/catalisador (% wt)						
	10	20	30	60	80	100	
Produtos (percentagem em massa da alimentação)							
Gás	94,8	93,4	92,2	90,8	88,9	87,1	
Líquido	2,3	2,0	3,5	4,6	4,6	5,5	
resíduo	Não voláteis	4,9	4,6	4,3	4,6	6,5	7,4
	coque	2,5	2,1	1,8	1,6	1,4	1,2
Balanco de massa (%)	87,1	91,1	90,3	89,2	87,3	85,1	
Distribuição de produtos gasosos (percentagem em massa da alimentação)							
$\Sigma C_1 - C_4$	69,2	67,5	65,8	64,9	62,3	60,9	
Gasolina ($\Sigma C_5 - C_9$)	25,2	25,6	25,4	25,0	25,6	24,9	
BTX	0,4	0,3	1,0	0,9	1,0	1,3	

Mecanismos de reação

O mecanismo das reações de degradação térmica ocorre usualmente por reações de cadeia radicalares, em que etapas de transferência de hidrogênio ocorrem simultaneamente à quebra da cadeia polimérica. Em contraste, a degradação catalítica ocorre seguindo um mecanismo carbocatiônico, apesar de em alguns casos reações de degradação térmica também poderem ocorrer simultaneamente. Na maioria dos sistemas, o mecanismo de degradação catalítica consiste na formação de um carbocátion, tanto por abstração híbrida num sítio de Lewis quanto pela geração de um íon carbânion em um sítio de Brønsted. Em seguida, o polímero é fragmentado por cisão β e por reações de desproporcionamento. Podem ocorrer reações de isomerização, oligomerização, ciclização e aromatização junto com o craqueamento. As etapas principais do mecanismo de degradação catalítica dos resíduos poliméricos estão descritas a seguir (Buekens, et al., 1998):

- Etapas de iniciação: no caso da degradação de polímeros, a etapa de iniciação consiste na cisão da cadeia polimérica, que pode ocorrer em posições aleatórias ou no final da cadeia, em regiões em que a estrutura da nuvem de elétrons é distorcida ou falha. De forma geral, a cisão pode ser representada por:



em que P_i é uma cadeia polimérica de tamanho i e R_j é uma macromolécula de tamanho j com atividade terminal.

- Etapa de abstração de hidrogênio: a abstração de hidrogênio pode ocorrer por meio de uma reação de transferência intermolecular entre um radical primário e um fragmento polimérico. De forma geral, a abstração de hidrogênio pode ser representada por:



em que Q_k é um macroradical de tamanho k com atividade interna

- Etapa de cisão β : a cisão β de radicais secundários gera um grupo olefínico de final de cadeia e um radical primário. De forma geral, a cisão β pode ser representada por:



em que D_j é uma cadeia polimérica de tamanho j e instauração terminal.

- Etapa de terminação: a reação de terminação pode ocorrer de uma forma bimolecular com o acoplamento de dois radicais primários ou por desproporcionamento dos radicais. De forma geral, a etapa de terminação pode ser representada por:



Na presença de um catalisador, o craqueamento catalítico heterogêneo ocorre na superfície da interface do polímero fundido e do catalisador sólido, sujeito às etapas de difusão na superfície do catalisador, adsorção no catalisador, reação química propriamente dita, dessorção do catalisador e difusão na fase líquida (Kumar, et al., 2011). Por isso, é muito difícil generalizar o mecanismo da reação sem informações sobre o sistema catalítico e o polímero. O mecanismo catalítico foi descrito em detalhes por PANDA, SINGH e MISHRA (2010), BUEKENS e HUANG (1998), WALENDZIEWSKI (2006), WHITE (2006) e LEE (2006) para diferentes sistemas de reação.

Reatores da pirólise catalítica de resíduos plásticos

O tipo de reator utilizado afeta principalmente a qualidade da transferência de calor, a mistura, os tempos de residência das fases gasosa e líquida e a remoção dos produtos primários (Panda et al., 2010). Os principais desafios no projeto de reatores para o craqueamento catalítico são a baixa condutividade dos polímeros derretidos e a viscosidade extremamente elevada. Os principais reatores utilizados são:

- Batelada/semi-batelada em reator de mistura;
- Leito fixo;
- Leito fluidizado;
- Leito impregnado;
- Reator de parafuso

Além desses reatores, técnicas de termogravimetria (TGA) têm sido amplamente aplicadas para o estudo do craqueamento térmico e catalítico de muitos plásticos com diferentes catalisadores, permitindo determinar a atividade relativa dos catalisadores e os parâmetros cinéticos tanto em condições isotérmicas quanto dinâmicas (Aguado, et al., 2006).

Segundo ROOZBEHANI et al. (2014), reatores de leito fixo e fluidizado são utilizados para craqueamento catalítico de polímeros. Em escala de laboratório, a variedade de reatores na degradação de poliolefinas é grande: reatores com leito fluidizado (Lin e Yang, 2005; Lin et al., 1998; Lin e Yang, 2008; Lin et al., 2004), leito fixo (Panda e Singh 2013; Achilias et al. 2007), reatores tipo tanque agitado (Cardona e Corma 2002; Serrano, 2004; Lee et al., 2003; Lee et al., 2002; García et al., 2005) e reator tipo *Riser Simulator* (Sedran et al., 2002), que tem sido bastante investigado recentemente e consiste em um reator de leito fluidizado projetado especificamente para simular condições similares às de reatores usados em processos de FCC (Panda et al., 2010). O reator horizontal PFR (*pug flow reactor*) também é significativamente utilizado. Os modos de operação variam de batelada, semi batelada, contínua ou modificações e combinações destes. Os reatores em escala de laboratório possuem capacidades típicas que variam entre 0,5 e 1,5 kg/h.

Reatores de mistura em batelada e semi batelada requerem em muitas situações um aparato especial de agitação. De acordo com a literatura, as principais razões para o vasto uso desses reatores são o projeto e operação simples. Os reatores de mistura

em batelada e semi batelada utilizam fluxo contínuo de nitrogênio para remoção de voláteis, o que promove reações secundárias dos produtos primários do craqueamento (por exemplo, oligomerização, ciclização e aromatização) em pequena extensão (Aguado et al., 2007; Panda et al., 2010).

Reatores de leito fixo são os mais clássicos em estudos de catálise. No entanto, seu uso com plástico como carga não é seguro devido à elevada viscosidade e baixa condutividade dos materiais plásticos. Em vista disso, a solução técnica encontrada é realizar o craqueamento térmico prévio do resíduo plástico, para que, em seguida, os compostos líquidos e gasosos resultantes sejam facilmente alimentados no reator de leito fixo (Aguado et al. 2007).

LIN E YANG (2008) afirmaram que o uso de reatores de leito fixo em que o polímero e o catalisador são colocados em contato direto leva a problemas de bloqueio e dificulta a obtenção de um contato mais íntimo em todo o reator. ACHILLIAS et al. (2007) realizaram a pirólise catalítica de LDPE, HDPE e PP virgens e de resíduos destes em um reator de leito fixo, que foi preenchido com catalisador de FCC. No mesmo ano, ACHILLIAS et al. publicaram outro trabalho, mas com a pirólise catalítica de PS virgem e residual (proveniente de contêineres e de vidro plástico), em um reator de leito fixo, idêntico ao trabalho citado anteriormente. Utilizaram dois catalisadores, um básico (BaO) e um ácido (FCC).

Reatores de leito fluidizado são caracterizados por apresentarem boa homogeneidade tanto em relação à temperatura quanto à composição, o que constitui uma vantagem marcante para o craqueamento de polímeros, devido à baixa condutividade e elevada viscosidade desses materiais. Um dos grandes obstáculos enfrentados no craqueamento catalítico, como observado anteriormente, é a deposição de coque na superfície do catalisador, provocando sua desativação. Além disso, para que o processo de craqueamento de resíduos de poliolefinas seja eficientemente conduzido, ele deve ser operado de forma contínua. Dessa forma, a construção do reator para o craqueamento de resíduos plásticos deve permitir remoção contínua de coque. Segundo WALENDZIEWSKY (2006) e SHAROBEM (2010), o reator de leito fluidizado constitui a melhor solução para esse problema e apresenta muitas vantagens diante dos outros tipos de reator. Nesse caso, o catalisador coberto de coque é transportado a um regenerador e em seguida retornado ao reator. A mesma quantidade de catalisador desativado que é descartada do sistema é adicionada a ele. Ademais, segundo PANDA et al. (2010), reatores de leito fluidizado são adequados para pirólise, pois promovem taxas de

transferência de calor e de massa muito boas, gerando, assim, produtos bastante uniformes e processos mais controláveis e confiáveis.

SHAROBEM (2010) afirma que os tempos de reação podem ser menores quando se utiliza reatores de leito fluidizado, pois apresentam baixa tendência a entupimentos para o polímero fundido durante o processo de degradação e possuem a capacidade de manter a temperatura constante ao longo de todo o reator. BUEKENS E HUANG (1998) identificaram que, para atingir a operação contínua em escala industrial, os reatores de leito fluidizado parecem ser apropriados, dada a elevada taxa de aquecimento, que permite boas transferências de massa e calor. LEE (2006) afirmou que a reação em um reator de leito fluidizado forma um produto uniforme e permite operar com alta conversão em pouco tempo de reação, de maneira que o problema da baixa condutividade térmica de polímeros é superado pelo sistema de fluidizado e os gradientes de transferência de calor são eliminados. LEE (2006) afirmou ainda que, além dessas vantagens, o sistema em leito fluidizado resulta em bom controle de temperatura, remoção eficiente de impurezas presentes no resíduo plástico, permite aplicações em pequena escala e resulta também em processo robusto e relativamente barato. No entanto, existem problemas com a tolerância na produção de cloro, com a remoção de lama do leito e também com a durabilidade em longo prazo.

Existem, no entanto, alguns aspectos que merecem atenção quando se utiliza reator de leito fluidizado para degradação de resíduos poliméricos. CONESA et al. (1996) relataram que os produtos obtidos da pirólise em reatores de leito fluidizado são provenientes de duas contribuições: da degradação primária do polímero, que ocorre no leito denso, e de reações secundárias e terciárias que ocorrem parcialmente no leito e parcialmente na região livre. A influência de reações secundárias e terciárias pode ser mais importante para aplicações que não usam catalisadores e podem exercer um impacto no projeto da coluna do reator. Outros aspectos que requerem atenção são a ampla distribuição de tempos de residência de sólidos, devido à intensa mistura, desgaste dos internos do leito e das partículas do catalisador, a dificuldade de ampliação da unidade e problemas de desfluidização. Além disso, os processos requerem grandes quantidades de catalisador, o que encarece o projeto e acaba gerando baixo fornecimento de líquido devido ao "overcracking".

Reatores impregnados foram propostos com o objetivo de permitir a reprodução das condições existentes em uma unidade de FCC real. A alimentação contém geralmente uma mistura de 5 a 10% de plástico (PE, PP, PS) em um óleo, como um óleo leve, um

gasóleo a vácuo ou até mesmo benzeno puro. O reator é um reator de reciclo interno, em que o catalisador é colocado num cesto e os gases são impelidos por uma turbina localizada na parte superior, circulando pelo cesto. No tempo zero, a carga é injetada e a reação é completada, liberando os produtos numa câmara a vácuo, os quais são analisados em seguida.

Reatores do tipo parafuso são providos de um recipiente de coleta em que o material plástico é alimentado e aquecido a temperaturas entre 250 °C e 300 °C por duas fornalhas externas sob atmosfera de nitrogênio e a uma pressão levemente superior à pressão atmosférica. Então, a mistura reacional derretida é subsequentemente alimentada no reator por um parafuso. O diâmetro pequeno do parafuso garante que os perfis de temperatura radial sejam praticamente desprezíveis. Diferentemente dos outros sistemas reacionais, este tipo de reator não sofre os problemas usuais associados à viscosidade dos polímeros fundidos, dado que uma extrusora é usada para deslocar os plásticos; por isso, plásticos puros podem ser alimentados sem qualquer dificuldade. Esta é uma vantagem significativa no que diz respeito aos reatores de leito fixo convencionais, em que o resíduo apenas cai por gravidade ou em que a carga é, na verdade, o produto de uma prévia pirólise térmica, não o polímero original. Quando comparado com reatores em batelada convencionais, o reator do tipo parafuso leva a menor formação de produtos gasosos e reduz o super craqueamento de frações mais pesadas. Além disso, todas as frações de hidrocarbonetos apresentam tempos de residência similares dentro do reator, o que também leva a uma distribuição de produto mais estreita (Aguado et al. 2007).

Por outro lado, outros sistemas contínuos têm sido investigados, como o processo de pirólise contínua em três etapas, que envolve pré-aquecimento, craqueamento e zonas de separação. Neste processo, o polímero é primeiramente pré-aquecido até derreter em um PFR e, então, direcionado para dentro do reator, onde é em seguida craqueado a elevadas temperaturas (Panda et al. 2010).

No processo Fuji, patenteado em 1998 (Patente US5738025), um reator em batelada equipado com um misturador é utilizado para craquear termicamente resíduos poliolefínicos. Os produtos residuais do fundo, de elevado ponto de ebulição, são levados a um vaso para craqueamento catalítico com zeólitas, reduzindo a quantidade de resíduos de coque e produzindo óleos na faixa da gasolina e frações de gasóleo e de querosene.

Os chineses YANG e YALI, da empresa *Plastic Advanced Recycling*, desenvolveram um processo (Patente US5811606) para craquear resíduos plásticos a 480 °C com catalisadores de sílica em um reator com agitação em forma de cone. Os resíduos

Os catalisadores são alimentados pela parte superior do reator por um bocal que é conectado a um sistema hidráulico automático para alimentação contínua. Os resíduos sólidos são coletados no fundo. A fração líquida de hidrocarbonetos consiste principalmente de frações de gasolina e diesel. Parte do material não condensado é coletado no coletor de gases.

Os japoneses KUROKI e TAKESHI, da empresa Nippo, desenvolveram um método, patenteado em 1999 (Patente US 5856 599), para obter óleo a partir de resíduos plásticos. O processo foi conduzido em um ou em uma série de reatores tubulares do tipo parafuso de eixo duplo, conectados em estágios. Nesse processo, apenas a fase líquida entra em contato com o catalisador, após a reação de decomposição, permitindo melhor controle da composição do produto líquido final, diferentemente dos processos de craqueamento catalítico convencionais.

Existem, portanto, diversos tipos de reatores para o craqueamento de resíduos poliméricos. É importante salientar, no entanto, que, para aplicação em escala industrial, a fim de garantir eficiência aceitável do processo, o reator deve ser capaz de operar preferencialmente em modo contínuo. Além disso, pela mesma razão, e visto que esse processo gera grandes quantidades de resíduos e de coque no processo, o reator deve ser construído de modo a permitir a contínua remoção de coque (Walendziewski, 2006).

Processos e tecnologias existentes

BUEKENS e HUANG (1998) realizaram uma grande revisão da decomposição catalítica de resíduos plásticos e identificaram, na época, diversos trabalhos e unidades para estudos em escala de laboratório da pirólise catalítica de PE e PP. Esta revisão pode ser vista em detalhes em BUEKENS e HUANG (1998).

A partir de uma perspectiva técnica, a grande maioria dos processos patenteados baseados na pirólise catalítica de resíduos plásticos é diretamente voltada para a produção de combustíveis (gasolina, diesel e querosene). Alguns processos catalíticos surgiram, como por exemplo, Processo Nanofuel da Alphakat, Thermofuel (CynarPlc, Europa), Processo Smuda, Processo T-technology, Processo Reentech, Agylix (da Plas2fuel) e STEPS. Para mais detalhes sobre esses processos, o leitor deve consultar BUTTLER, DEVLIN e MCDONNEL (2011).

Dentro desse contexto, é interessante questionar se, caso seja desejável que esses produtos voltem a ser utilizados como matéria-prima para produzir nafta ou algum

intermediário do craqueamento da nafta para produzir plástico novamente, o foco da produção não devesse ser diferente. Não existe ainda na literatura uma opinião formada se os benefícios do emprego do catalisador no processo compensam os gastos e alguns problemas decorrentes do uso desses materiais. Ganhos energéticos e produtos de maior qualidade são os maiores aliados do craqueamento catalítico; no entanto, a razão pela qual muitos processos de craqueamento não fazem uso de catalisador continua sendo um mistério para algumas indústrias e pesquisadores da área. O sucesso do estabelecido processo de FCC (craqueamento catalítico em leito fluidizado), um dos mais importantes processos de conversão da indústria do petróleo, aumenta ainda mais os questionamentos a respeito desse tema. Para a reciclagem dos resíduos plásticos, a mesma indagação ocorre: trabalhar com temperaturas maiores e obter um produto de qualidade inferior, requerendo de um possível pós-tratamento, é mais ou menos vantajoso do que arcar com problemas de deposição de coque no catalisador e com os gastos da regeneração do mesmo? A Tabela 2.11 mostra alguns processos comerciais já descritos para promover a degradação catalítica.

Tabela 2.11 - Algumas plantas comerciais de degradação catalítica.

Processo / Inventor	Descrição	Matéria-prima	Catalisador testado	Ano
Fuji (US 5738025)	- Degradação térmica e catalítica. - Presença de aditivos misturados na carga inicial formam gases tóxicos na etapa térmica, contaminando o catalisador; - Resíduos, coque e impurezas prejudicam as eficiências dos processos; - Produtos: óleos pesados (querosene e gasóleo), óleos leves (gasolina) HCs gasosos leves.	Mistura de poliolefinas	Zeólita ZSM-5	1998
Amoco	Produtos: nafta, óleos minerais leves.	Misturas de poliolefinas	<i>NI</i>	1991
Advanced Plastic Corp. (US 5811606)	- Reator catalítico aquecido a 280-480 °C - Produtos: fração líquida: alcanos (30-38%), alcenos (45 - 48%), aromáticos (15 - 23%) e cicloalcanos (10 - 15%).	Misturas de poliolefinas, sem pré-tratamento.	Suportado em sílica contendo Mb, Ni, Pt	1998
J. Srinakruang (US201100890 81 A1)	- Processo a baixas temperaturas (menores que 320 °C) - Produtos: nafta leve e pesada	Poliolefinas, individuais ou misturas.	Dolomita	2011

NI: não informado

Catalisadores e suas características

Catalisadores são uma classe de compostos especialmente projetada e otimizada para influenciar o mecanismo da reação de uma forma vantajosa. O principal objetivo normalmente perseguido com o uso dos catalisadores na degradação de plásticos é converter os produtos da fase vapor do pirólizador em correntes líquidas de elevada octanagem (gasolina). Além disso, os catalisadores podem acelerar a decomposição, utilizando ácidos e bases para promover a decomposição de poliamidas e poliésteres. A atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores são as características mais relevantes e que devem ser levadas em consideração no processo de seleção do catalisador (Buekens, 2006).

O efeito intenso do catalisador na decomposição catalítica de polímeros estimulou uma onda de pesquisa na área de catalisadores e de degradação de polímeros, favorecendo o desenvolvimento de plantas em escala comercial (Panda et al., 2010). Muitos catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos, já foram estudados para promover a degradação catalítica de resíduos plásticos. Em geral, os catalisadores heterogêneos têm sido preferidos, devido à fácil separação e recuperação do meio reacional (Aguado, et al., 2007). Mais adiante, as características dos catalisadores e seus efeitos sobre as reações de degradação serão mais detalhadamente abordados.

Catalisadores homogêneos são principalmente ácidos de Lewis clássicos, como $AlCl_3$. Mais recentemente, novos sistemas catalíticos baseados em líquidos orgânicos iônicos também têm sido estudados. De acordo com BUTTLER et al. (2006), catalisadores heterogêneos são os mais aplicados na pirólise de plásticos. Eles podem influenciar os tipos de reações que ocorrem, a taxa de reação e a distribuição de produtos. Sistemas catalíticos heterogêneos são aqueles em que o catalisador está numa fase separada das reações e são frequentemente aplicados nos processos de pirólise. São tipicamente materiais sólidos, sendo que a reação ocorre nos sítios ativos da superfície sólida. Podem ser utilizados em condições severas (até 1300 °C e 35 MPa) e podem geralmente ser facilmente separados dos reagentes e produtos gasosos e líquidos. Além disso, em geral, os catalisadores são porosos, sendo que a porosidade constitui um parâmetro crítico. BUTTLER et al. (2011) estudaram a influência dos catalisadores nas propriedades dos produtos e concluíram que os produtos de degradações catalíticas apresentam menor densidade, viscosidade e ponto de fluidez, e maior número de cetano.

Ampla variedade de catalisadores heterogêneos tem sido testada no craqueamento catalítico de poliolefinas e poliestireno. Alguns sistemas catalíticos estão listados a seguir (Buttler, et al., 2011; Aguado, et al., 2007; Manos, 2006; Nishino, et al., 2008; Lee, et al., 2003):

- Catalisadores zeolíticos
 - (H)US-Y (*H-ultrastabilized Y zeolite*)
 - (H)ZSM-5
 - (H)MOR (H-mordenita)
- Catalisadores Argilosos
 - Saponita
 - Zenith N
 - ATOS
 - AZA
- Catalisadores não zeolíticos mesoporosos
 - Al-MCM-41 (alumina-silicato)
 - Al-MCM-15*(alumina-silicato)
 - Al-SBA-15
 - FSM (folded silica)
 - Sílica gel
- Outros
 - FCC virgem e usado
 - Al-Mg
 - Sílica-alumina (ex: SAHA (synclyst 25))

Dentre os catalisadores listados acima, as zeólitas têm sido certamente os catalisadores mais estudados no craqueamento de poliolefinas. Zeólitas consistem de alumino-silicatos cristalinos microporosos dos elementos dos grupos IA e IIA (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio). Até hoje, mais de 100 estruturas zeolíticas (tanto naturais quanto sintéticas) já foram reportadas. Esse número cresce continuamente, com ênfase na aplicação industrial para as zeólitas Y, ZSM-5, Beta e mordenita (Aguado, et al., 2007).

Catalisadores zeolíticos produzem líquidos com uma distribuição de ponto de ebulição na faixa dos combustíveis de motores de veículos. As zeólitas ácidas (HZSM-5

e H-US-Y) são mais eficientes na conversão de poliolefinas do que as menos ácidas (MCM-41). Existem diferenças consideráveis nas seletividades entre os vários catalisadores. Por exemplo, nanozeólitas HZSM-5 (com específica grande e sítios ácidos fortes) promovem reações com cisão no final da cadeia em poliolefinas, produzindo principalmente hidrocarbonetos leves (C3 – C6), enquanto produtos pesados são obtidos com HMCM-41 mesoporoso, indicando que reações com cisão aleatória são predominantes, como resultado de poros grandes e acidez suave do material. Em uma perspectiva comercial, o catalisador sílica-alumina mais barato dá seletividade muito boa. Sua mais baixa atividade pode ser compensada com aumento da razão catalisador/polímero. As zeólitas com maiores poros (H-Y) apresentam rápida desativação, em contraste com o HZSM-5, que é mais restritivo, pois os depósitos de coque podem acumular no sistema de grandes poros. Além disso, os catalisadores que possuem sítios ácidos mais fracos são mais tolerantes à deposição de coque. WALENDZIEWKSI (2006) reportou que a temperatura ótima de craqueamento térmico de resíduos de poliolefinas está na faixa entre 410 °C e 430 °C. No caso de pirólise catalítica, temperaturas mais baixas (por exemplo, 390 °C) podem ser aplicadas.

MANOS (2006) estudou a degradação catalítica de polietileno de alta densidade em diferentes zeólitas para formar hidrocarbonetos. Os produtos obtidos foram na faixa de C3 a C15 e foram observados diferentes padrões de distribuição de produtos para diferentes estruturas de zeólita utilizadas. Zeólitas com poros grandes e ultra estáveis (Y- e β - zeólitas) formaram principalmente alcanos, poucas quantidades de alcenos e aromáticos e pouquíssimas quantidades de cicloalcanos e cicloalcenos. Catalisador mordenita de poros médios e ZSM-5 geraram significativamente mais olefinas como produtos. Em zeólitas de poros médios, os hidrocarbonetos formados foram mais leves do que os hidrocarbonetos formados por zeólitas de poros grandes.

A seguir estão apresentadas as principais características dos catalisadores que afetam o processo de degradação de resíduos plásticos. Acidez e estrutura dos poros dos catalisadores são as características que mais têm influenciado as reações de degradação de poliolefinas.

- i. Modo de contato

No processo de craqueamento catalítico de resíduos plásticos, os catalisadores podem entrar em contato com a fase líquida ou com a fase gasosa. Na reação em contato

com a fase líquida, o catalisador consiste de um pó fino com elevada área específica externa que, em contato com o plástico fundido, e atua principalmente nos oligômeros parcialmente degradados, formando produtos leves nos sítios ácidos do catalisador. Esse tipo de processo utiliza grande quantidade de catalisador, devendo-se, se possível, utilizar catalisadores mais baratos. Quando o contato ocorre na fase gasosa, os resíduos plásticos são primeiramente craqueados termicamente, a fim de reduzir a viscosidade dos plásticos fundidos, permitindo a separação dos componentes não desejados. Os vapores dos produtos passam, então, por uma unidade que contém o catalisador (Lee, 2006; Sharobem, 2010; Buekens, et al., 1998).

ii. Acidez

O craqueamento catalítico ocorre nos sítios ácidos dos catalisadores. Os sítios ácidos aceleram a degradação do resíduo plástico significativamente e, em contato direto com polímeros derretidos, promovem a degradação do mesmo em compostos de menor peso molecular. Baixos valores de acidez levam a produtos mais pesados e a baixa ocorrência de reações de transferência de hidrogênio que, por sua vez, é responsável pela formação de alcenos como principal produto da degradação de polietileno em catalisadores argilosos (Aguado, et al., 2007).

Com base no que foi exposto, a taxa de degradação de catalisadores ácidos é maior do que a taxa de degradação dos catalisadores não ácidos. No entanto, deve-se ter bastante atenção, pois pode ocorrer *overcracking* (ou *super* craqueamento). O *super* craqueamento consiste no aumento da fração gasosa provocado pelo craqueamento “excessivo” de macromoléculas em moléculas menores. Assim, aumenta-se bastante a fração de produtos gasosos e diminui-se a fração de líquidos, que são normalmente considerados os produtos mais desejados para o mercado atualmente (este padrão pode ser que mude com a migração da frota de carros a motores de combustão para motores elétricos). Isso ocorre porque a degradação inicial de poliolefinas ocorre principalmente na superfície externa do catalisador. Apenas pequenos fragmentos formados por esse craqueamento inicial podem entrar na estrutura dos poros, em que a maioria dos sítios ativos está localizada.

Outro fator que deve ser considerado em relação a este tema diz respeito à desativação do catalisador. Catalisadores à base de argila representam menor força ácida, quando comparados a zeólitas, o que acarreta menor atividade catalítica. No entanto, a

desativação do catalisador devido à formação de coque ocorre em menor grau, quando comparado com catalisadores zeolíticos (Aguado et al., 2007).

LIN et al. (1995) testaram catalisadores sólidos superácidos no craqueamento de HDPE utilizando um equipamento termogravimétrico. Esses catalisadores utilizados apresentaram acidez maior do que zeólitas. Foram observadas elevadas frações de hidrocarbonetos voláteis, principalmente alcenos na faixa C4-C5.

LIN e SHARRAT (1998) realizaram a pirólise catalítica em um reator de leito fluidizado em escala de laboratório operando em condições isotérmicas e sob pressão ambiente, utilizando catalisadores zeolíticos (HZSM-5, HUSY e HMOR) e não zeolíticos (SAHA e MCM-41(Al)). Observaram que a produção de hidrocarbonetos voláteis foi maior usando catalisadores zeolíticos (HZSM-5 >HUSY≈HMOR) do que catalisadores não zeolíticos (SAHA≈MCM-41). A quantidade de polímero não convertido foi maior com catalisadores não zeolíticos e a produção de coque foi maior com HUSY e HMOR. Também foi observado que HMOR e HUSY apresentaram maior quantidade de parafínicos. Com relação à taxa de produção de hidrocarbonetos gasosos, os catalisadores zeolíticos foram mais rápidos (taxa máxima com 1 minuto de reação) do que não zeolíticos (taxa máxima com 2 minutos de reação).

SAKATA et al. (1999) estudaram a degradação térmica e catalítica de PE a 430 °C e PP a 380 °C. Foram utilizados catalisadores, como sílica-alumina e zeólita (ZSM-5), e catalisadores não ácidos, como sílica mesoporosa (silicato, sílica gel mesoporosa e sílica mesoporosa – FSM). Observaram que os catalisadores ácidos aceleraram a degradação do PP e PE em gases, resultando em baixas frações de líquidos. No caso de FSM, catalisador sem sítios ácidos, as taxas iniciais de degradação foram tão elevadas quanto em catalisadores ácidos e a produção de líquidos foi maior. Além disso, observaram que a desativação de catalisadores ácidos ocorreu muito mais rápido do que a de catalisadores não ácidos. Por fim, concluíram que a estrutura mesoporosa do FSM, cercada de sílica, funciona como um reservatório de radicais e que estas aceleram a degradação do plástico derretido.

iii. Estrutura dos poros

A estrutura dos poros dos catalisadores exerce significativa influência na degradação dos resíduos plásticos. Dependendo da estrutura, a reação pode ser acelerada, mesmo se o catalisador não for ácido, como observado por SAKATA et al. (1999): “FSM,

com poros uniformes hexagonais de 2,7nm, aceleraram a degradação de polímeros, mesmo sem apresentar sítios ácidos significantes”.

Catalisadores microporosos ($dp < 2 \text{ nm}$) tendem a formar hidrocarbonetos mais leves, com maior produção de componentes gasosos e de hidrocarbonetos aromáticos. Também promovem menor formação de líquidos, pois causam a formação de pequenas moléculas que são coletadas na fração gasosa. Além disso, não permitem o crescimento de moléculas grandes de coque (por isso, a baixa tendência à formação de coque por ZSM-5). Quando combinados com catalisadores de elevada acidez, o mecanismo principal da reação é de final de cadeia. Por outro lado, a reação conduzida com catalisadores mesoporosos ($2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$) fornece hidrocarbonetos nas frações de gasolina e gasóleo, produtos com elevado interesse para o mercado. Se combinados com acidez suave e moderada, o mecanismo da reação ocorre predominantemente por cisão aleatória.

Nos últimos anos, diversos autores relataram a síntese de uma nova classe de materiais porosos, os catalisadores **HÍBRIDOS**. Esses materiais combinam as propriedades tanto das zeólitas quanto de alumina-silicatos mesoporosos (García et al. 2005). O resultado é um material com uma mesoestrutura, em que as paredes não são amorfas, mas consistem de unidades zeolíticas. Como consequência, melhorias significativas na estabilidade hidrotérmica, na força ácida e na atividade catalítica foram observadas. O estudo realizado por GARCIA et al. (2005), que consistiu na pirólise de HDPE com um catalisador híbrido de zeólita (HZSM-5) e material mesoporoso (Al-MCM 41), resultou em:

- produção principalmente de hidrocarbonetos leves e olefinas C3-C5;
- insignificante quantidade de hidrocarbonetos pesados nos produtos;
- produtos na faixa da gasolina;
- catalisadores com atividade superior: combinação da força ácida da zeólita com a acessibilidade aos sítios ácidos do material mesoporoso;
- conversões elevadas (~68%).

Segundo WALENDZIEWSKI (2006), é surpreendente o fato de zeólitas microporosas serem frequentemente indicadas como componentes de catalisadores do craqueamento de moléculas grandes de resíduos poliolefinicos. O difícil transporte de material polimérico fundido no poro do catalisador é o principal problema no craqueamento catalítico de resíduos plásticos. Portanto, o craqueamento de longas cadeias

de hidrocarbonetos pode ocorrer principalmente na superfície externa do catalisador, enquanto os produtos dessas reações primárias podem ser craqueados em seguida nos poros catalíticos (reações secundárias). Isso ocorre, por exemplo, no caso do poliestireno com grupos fenólicos laterais na cadeia polimérica, que criam obstáculos estéricos. Em casos como esse, materiais com poros grandes, como (H)MCM-41, podem ser utilizados para vencer essas limitações.

Pirólise térmica + Pirólise Catalítica

Com a finalidade de obter um produto líquido de melhor qualidade a partir da pirólise de resíduos plásticos, foi desenvolvida a pirólise em dois estágios, em que a degradação térmica precede a degradação catalítica. De acordo com alguns autores, esta configuração apresenta vantagens, como o aumento da interação mássica com o catalisador no segundo estágio e a retenção de alguns contaminantes no primeiro estágio, diminuindo ou extinguindo o problema da contaminação e consequente diminuição da atividade do catalisador. Além disso, a recuperação e reuso do catalisador se torna mais prática quando os dois estágios se tornam separados (Aguado, et al., 2007)

A reação geralmente se passa em um reator de dois estágios, como ilustrado na Figura 2.7. No primeiro estágio ocorre a pirólise térmica e, em seguida, no segundo estágio, ocorre a pirólise catalítica. Aguado et al. (2007) realizou a pirólise térmica-catalítica de polietileno utilizando “nano-zéolita” HZSM-5 e Al-MCM-41 a temperaturas que variaram entre 425 a 475 °C. As quantidades de óleo e gás variaram com o catalisador; no entanto, as frações líquidas estavam dentro das especificações desejadas.

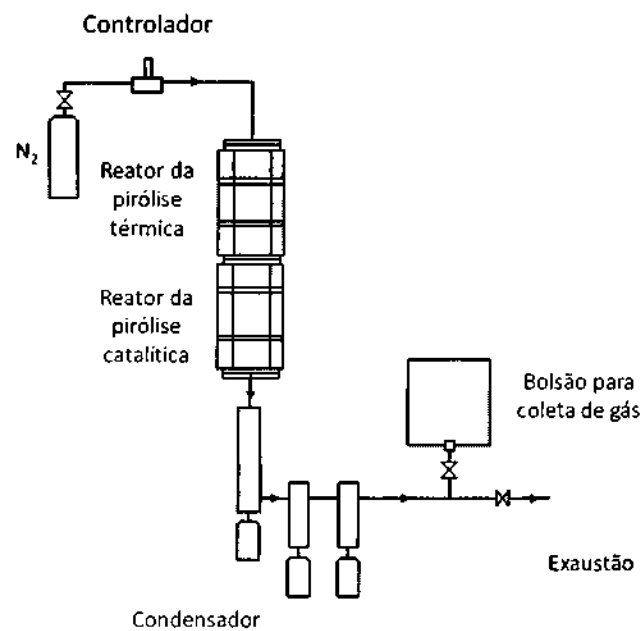


Figura 2.7 – Diagrama esquemático da pirólise térmico-catalítica (pirólise em dois estágios) (Aguado, et al., 2007)

WILLIAMS et al. (2017) também realizaram a pirólise em dois estágios de polietileno de alta densidade. Os autores acomodaram uma camada de catalisador mesoporoso (MCM-41) sobre um catalisador microporoso (ZSM-5), com o objetivo de produzir hidrocarbonetos na faixa da gasolina (C8 a C12). De acordo com o estudo, uma fração líquida de 83,15 wt% foi obtida, sendo 97,72 wt% na faixa da gasolina, como desejado, quando a proporção dos catalisadores foi de 1:1. Na fração gasosa, obteve-se principalmente eteno, propeno, buteno e butadieno. Em geral, os autores concluíram que a pirólise em dois estágios gerou um produto de elevada qualidade, com elevado teor de aromáticos (Williams et al., 2017).

A aplicação da degradação térmica, antes da degradação catalítica parece gerar resultados bastante satisfatórios quando o interesse é a obtenção de um óleo de elevada qualidade, na faixa da gasolina, como muitos autores buscam. No entanto, com certeza um sistema em dois estágios pode acarretar maiores custos de instalação e manutenção. Por fim, tais investimentos devem ser balanceados com o valor agregado do produto obtido, a fim de auxiliar a escolha final da técnica a ser implementada. Estudos como esse mostram, mais uma vez, a ampla gama de possibilidades que existem quando se trata da recuperação de resíduos plásticos e, simultaneamente, a dificuldade para determinar uma

rota ideal e universal. Os resultados parecem depender da carga que se deseja pirolisar, dos produtos que se desejam obter, do investimento inicial, dentre outros.

2.2.3. Gaseificação

O processo de gaseificação consiste na queima parcial de material a elevadas temperaturas (de 800 °C a 1000 °C), por combustão parcial do carbono contido na matéria. Ao contrário da pirólise, que ocorre na ausência de oxigênio, na gaseificação admite-se uma quantidade limitada de oxigênio (na forma de ar, vapor ou oxigênio puro) ao forno. Essa quantidade depende da estequiometria da reação (formação de CO₂ e H₂O), de forma que a atmosfera redutora no forno seja governada pela razão CO/CO₂ (Jung et al., 2006).

Portanto, o ar é usado como agente fundamental no processo de gaseificação. A vantagem de utilizar ar ao invés de oxigênio é a simplificação do processo e a redução do custo. Por outro lado, a presença de nitrogênio no ar causa a redução do poder calorífico dos combustíveis resultantes, uma vez que nitrogênio é um gás inerte e dilui os gases combustíveis. Como alternativa, introduz-se vapor numa razão estequiométrica para reduzir a presença de N₂ (Al-Salem, et al., 2009). Outra possibilidade é fornecer oxigênio puro ou ar enriquecido com oxigênio, aumentando o poder calorífico do gás de queima (Arena, 2012).

Quando a fonte de queima é provida por um aparato externo, chama-se a gaseificação de alotérmica. Pode ocorrer também de o calor ser fornecido pela queima do próprio material (gaseificação auto-térmica), sendo parte do combustível queimado, produzindo um gás combustível “quente” com grande quantidade de produtos não completamente oxidados, mas com alto poder calorífico, que produz o calor necessário à gaseificação do material restante (Arena, 2012).

O gás produzido encontra muitas aplicações práticas, incluindo a combustão em motores ou turbinas para a geração de energia elétrica, uso em bombas de irrigação, geração direta de calor e produção de matéria-prima para a síntese química. Quando usado na produção de eletricidade, calor ou gás (também chamado de *gas producer*), o gás deve competir com a biomassa, combustíveis fósseis e outros combustíveis alternativos (Arena, 2012).

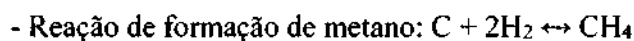
O processo

A gaseificação ocorre sob atmosfera redutora, pois o oxidante é alimentado em uma concentração estequiométrica inferior à da combustão convencional, sob pressão geralmente atmosférica e a temperaturas que variam entre 550 °C e 900 °C na gaseificação com ar entre 1000 °C e 1600 °C na gaseificação com ar enriquecido com oxigênio ou oxigênio puro (Arena, 2012). Do ponto de vista operacional, enquanto em instalações para queima direta a principal preocupação é a fornalha, em instalações de gaseificação trabalha-se com operações mais complexas, mesmo para instalações de pequeno porte. Uma instalação de gaseificação de resíduos sólidos inclui uma sequência de etapas endotérmicas e exotérmicas sucessivas e pode iniciar com um pré-tratamento, constituída por etapas de separação, picotagem e secagem, como segue (Arena, 2012; Sánchez, 2010):

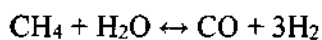
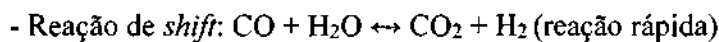
1. Aquecimento e secagem: ocorrem a temperaturas até aproximadamente 160 °C, correspondendo a uma combinação de eventos que envolvem água líquida, vapor e uma fase sólida porosa, através da qual o líquido e o vapor migram;
2. Desvolatilização (ou pirólise ou decomposição térmica): ocorre até aproximadamente 700 °C e envolve reações de craqueamento térmico e transferências de massa e calor, resultando na liberação de gases leves permanentes (como H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O, NH₃), alcatrão (vapores de hidrocarbonetos condensáveis, que se liberam da matriz sólida como gás e líquido na forma de névoa) e carvão (o resíduo sólido desvolatilizado restante). A composição, quantidades e características das espécies químicas liberadas pela desvolatilização dependem de vários fatores, principalmente da composição original e da estrutura do resíduo sólido, além da temperatura, pressão, composição e a taxa de aquecimento impostas pelo tipo de reator particular.
3. Reações químicas: o processo de gaseificação pode ser descrito por um conjunto de reações químicas que ocorrem em diferentes regiões do gaseificador (no caso do reator de leito fixo) ou simultaneamente em todo o volume do reator (para reatores de leito fluidizado). As principais reações estão mostradas a seguir (Sánchez, 2010):
 - I. Pirólise
$$\text{Biomassa} + \text{Calor} \rightarrow \text{Coque} + \text{Gases} + \text{Alcatrão} + \text{Condensáveis}$$
 - II. Oxidação do carbono
$$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} \text{ (reação rápida)}$$
$$\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (reação rápida)}$$

III. Gaseificação

❖ Reações heterogêneas:



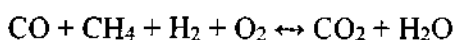
❖ Reações homogêneas



IV. Craqueamento do alcatrão



V. Oxidação parcial dos produtos da pirólise



O agente oxidante é utilizado na combustão de parte do carbono contido no resíduo sólido, como pode ser observado na primeira reação de oxidação do carbono. As reações de carbono-vapor e de *shift* são favorecidas pela utilização de vapor de água como agente de gaseificação ou acontecem num posterior processo de reforma. A equação de craqueamento do alcatrão explica por que reatores com maior temperatura de operação se caracterizam por menores teores de alcatrão no gás (Lora, et al., 2012). Apesar da grande quantidade de reações, pode-se individualizá-las em três reações independentes: reação água - gás, a reação de Boudouard e a hidro-gaseificação. Na prática, a composição final é determinada pelas taxas relativas de reação e pela presença dos efeitos catalíticos, se houver (Arena, 2012).

4. Tratamento do gás: resfriamento e limpeza do gás produzido.
5. Tratamento dos resíduos: disposição adequada dos resíduos gerados.

Muitos tipos de processos de gaseificação já foram desenvolvidos e reportados. No entanto, não existe um modelo que seja aplicável a todos os casos; ou seja, não existe um processo de gaseificação universal e útil para todos os materiais. Um processo ideal de gaseificação de resíduos plásticos deve produzir um gás de elevado poder calorífico, deve realizar a combustão completa do carvão, produzir uma cinza facilmente recuperável e não deve exigir qualquer instalação adicional para diminuição da poluição ambiental (Brems, et al., 2013). A Figura 2.8 mostra um diagrama esquemático geral do processo de gaseificação.

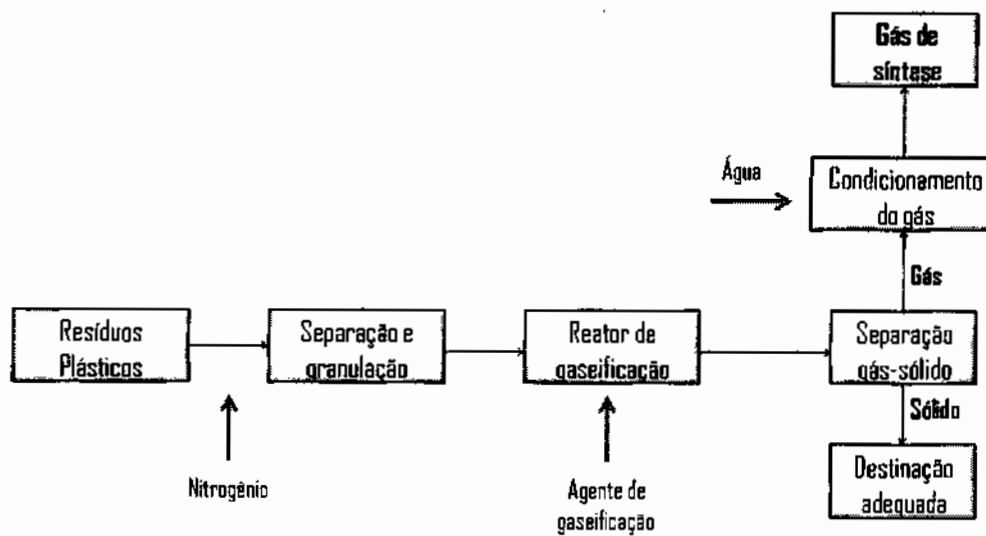


Figura 2.8 – Diagrama esquemático do processo de gaseificação de resíduos plásticos (Elaboração própria).

Principais produtos da gaseificação de resíduos plásticos

Os principais produtos obtidos na gaseificação de resíduos plásticos são (Arena, 2012; Brems, et al., 2013):

- Gases: CO, H₂, CO₂, CH₄ e H₂O;
- Sólidos: cinzas obtidas no fundo do reator como escória vitrificada e que podem ser utilizadas como material para preenchimento na construção de estradas, contendo alcatrão e particulados;
- Poluentes: HCl, H₂S, COS, NH₃, HCN, alcatrão, alcalinos e particulados.

Principais vantagens e desvantagens da gaseificação

As principais vantagens da técnica de gaseificação identificadas na literatura são (Heermann, et al., 2001; Consonni, et al., 2010; Arena, 2012; Brems, et al., 2013):

- redução do volume de resíduos para os aterros sanitários;
- produção de um intermediário, o gás de síntese, cujo uso é possível em uma ampla faixa de aplicações, como na geração de energia elétrica e produção de combustíveis líquidos e produtos petroquímicos;
- o gás de síntese produzido pode ser utilizado como gás combustível, que pode ser queimado em um queimador convencional, conectado a uma caldeira ou a

uma turbina a vapor, ou em um aparato de conversão mais eficiente energeticamente, como turbina a gás ou motores alternativos a gás;

- o processo de gaseificação possibilita combinar condições de operação (em particular, temperatura e razão equivalente, que é a razão entre a quantidade de O₂ puro e de oxidante fornecido) e características para o tipo específico de reator (leito fixo, leito fluidizado, leito de arraste de eixo vertical, forno de grade móvel, forno rotativo e reator a plasma), a fim de obter o produto desejado;
- temperaturas de operação são tipicamente menores que as da combustão direta, reduzindo o potencial para volatilização alcalina, incrustação, formação de escórias, volatilização de metais pesados e aglomeração do leito (no caso de reatores de leito fluidizado);
- plantas de gaseificação são geralmente modulares e fáceis de construir;
- a energia gerada com o gás de síntese produzido é capaz de alimentar uma planta de pequena escala (em geral, menor do que 120 kton/ano), sendo que a combustão direta convencional não é conveniente nesse caso porque a limpeza do gás de síntese é pouco relevante.
- comparada com a pirólise, a técnica de gaseificação apresenta limitada emissão de dioxinas, furanos e NO_x por conta de atmosfera redutora, desde que o tempo de residência e a temperatura sejam adequadamente controlados;
- à exceção das cinzas e de alguns compostos voláteis, a maioria dos inertes é coletada no fundo do reator, com os metais ficando principalmente na forma não oxidada.

No entanto, a técnica de gaseificação apresenta algumas limitações e obstáculos, como (Arena, et al., 2009; Arena, 2012; Consonni, et al., 2010):

- o uso de ar no processo de gaseificação reduz o poder calorífico do gás produzido, devido à presença de N₂;
- o uso de O₂ puro requer elevado investimento na instalação da unidade de separação do ar, sendo o investimento adicional e os custos para produção de oxigênio em uma unidade de separação de ar justificados apenas para unidades de larga escala (maior que 100 kton/ano);
- a grande quantidade de parâmetros que interferem no processo de gaseificação (temperatura do processo, tempo de residência, propriedades físicas e composição do resíduo, dentre outras) torna a operação da planta complexa e difícil;

- o gás de síntese produzido é tóxico e explosivo, aumentando as exigências de segurança e controle da planta;
- os custos para tratamento, condicionamento e limpeza do gás de síntese são muito elevados;
- a produção de poluentes depende de como o gás de síntese é processado após o gaseificador: se ele for eventualmente oxidado, dioxinas, furanos e NO_x ainda poderão ser produzidos.

A Tabela 2.12 mostra as principais vantagens e dificuldades técnicas do uso de cada agente de gaseificação.

Tabela 2.12 - Vantagens e dificuldades técnicas da gaseificação com diferentes agentes de gaseificação (Lora, et al., 2012)

Agentes de gaseificação	Vantagens	Dificuldades técnicas
Ar	Baixo custo	Baixo poder calorífico do gás
	Combustão parcial da carga para fornecimento de energia necessária ao processo	
	Teor de particulados e de alcatrão moderadamente dependentes do tipo de gaseificador	
Vapor	Elevado poder calorífico do gás	Requer fornecimento de calor externo (para gerar vapor)
	Elevado teor de H ₂ no gás	Elevado teor de alcatrão no gás produzido, requerendo limpeza.
Oxigênio	Gás de síntese não é diluído por nitrogênio	Necessidade de uma unidade de separação de ar (para obter oxigênio puro)
	Ausência de alcatrão no gás produzido	Elevadas temperaturas de gaseificação
	Permite gaseificação da biomassa em estado líquido	Geralmente é considerado apenas em gaseificadores de leito arrastado
Dióxido e carbono	Elevado poder calorífico do gás	Requer aquecimento indireto
	Elevado teor de H ₂ e CO no gás	Requer limpeza do gás Requer elevada temperatura para que o CO ₂ possa ter reatividade
Água supercrítica	Limpeza de gás <i>in situ</i> (maior parte do CO ₂ e de outros poluentes fica retido na fase líquida)	Tecnologia recente (ainda precisa de muito esforço de pesquisa e desenvolvimento)

Efeitos das condições de operação

Existem alguns parâmetros que sempre exercem papel importante no processo de gaseificação, independentemente do tipo de reator utilizado. Alguns destes fatores estão descritos a seguir.

i. Efeitos da carga no produto final

As propriedades mais importantes que afetam o processo de gaseificação de resíduos sólidos são: composição elementar, poder calorífico, quantidade e composição das cinzas, umidade, quantidade de voláteis, outros contaminantes (como N, S, Cl, metais pesados e metais alcalinos) e densidade do meio. Algumas propriedades são tão cruciais que a maioria das tecnologias de gaseificação atuais prefere utilizar um resíduo pré-processado ou combustível derivado de resíduo (RDF), ao invés do resíduo plástico propriamente dito. O pré-tratamento é orientado principalmente para adequadamente limitar a natureza altamente heterogênea do resíduo e reduzir o tamanho do material, assim como as quantidades de cinza e de umidade. Além disso, a composição do resíduo (em particular, o poder calorífico) e das cinzas podem sugerir o uso de um processo de co-gaseificação (Arena, 2012).

ii. Temperatura do reator

A temperatura do reator, ou mais especificamente o perfil de temperaturas nas diferentes seções do reator de gaseificação, é outro parâmetro importante para os processos alotérmicos e auto-térmico. O perfil de temperaturas pode determinar o estado da cinza no fundo; isto é, a possibilidade de obter escória vitrificada, determinando também em alguma extensão a quantidade de alcatrão no gás de síntese (Arena, 2012).

Elevando-se a temperatura acima de 500 °C e prolongando o tempo de residência do gás, observa-se a redução do teor de alcatrão no produto gasoso na gaseificação de resíduos plásticos, de resíduos automotivos, de resíduos sólidos urbanos, em misturas de carvão e em biomassa. Para temperaturas maiores que 800 °C, maiores quantidades de parafinas e olefinas são produzidas na decomposição de plásticos, sendo em seguida craqueadas em H₂, CO, CO₂, CH₄ e hidrocarbonetos leves (Brems, et al., 2013).

Como resultado das reações endotérmicas da gaseificação de resíduos plásticos, observa-se que elevadas temperaturas aumentam a concentração de H₂, a produção de gás

e, em alguns casos, o poder calorífico para uma série de configurações de processo e de meio oxidante (Brems, et al., 2013).

iii. Tempo de residência

O tempo de residência define o tempo com que gases e resíduos permanecem em contato dentro do reator, sendo definido pelo tipo e projeto de reator e variando em uma faixa limitada. Em um reator tipo leito fixo, por exemplo, o tempo de residência varia com a velocidade superficial do gás, enquanto em um reator de grade móvel o tempo de residência varia com a velocidade dos elementos da grade (Arena, 2012). Longos tempos de residência de voláteis no reator e temperaturas elevadas reduzem a produção de alcatrão, mas aumentam a formação de carvão (Cozzani, et al., 1997).

iv. Razão equivalente

É a razão entre a quantidade de oxigênio no oxidante e aquela requerida para completa combustão estequiométrica. A razão equivalente (ER) é o parâmetro mais importante no processo de gaseificação de unidades de WtE (*waste-to-energy*), uma vez que afeta fortemente a composição do gás (incluindo a quantidade de alcatrão) e o conteúdo de energia química do produto efluente. Arena (2012) verificou que, para valores de ER entre 0,25 e 0,35, a conversão de carvão a gás de síntese é maximizada, sendo, portanto, aplicada a plantas comerciais de larga escala. Valores baixos de ER determinam a oxidação de parte do gás de síntese, provocando a redução do poder calorífico e causando combustão incompleta na câmara de combustão.

v. Composição e temperatura interna do gaseificante

A composição e a temperatura interna do meio gaseificante afetam necessariamente os balanços de massa e energia do reator. Para um oxidante fixo, o perfil de temperatura estabelecido ao longo do gaseificador deve estar de acordo com a possibilidade de recuperação de calor do gás de síntese quente, a fim de alcançar as exigências de um motor de combustão interna ou qualquer outro aparato específico (Arena, 2012).

Pode-se observar a quantidade grande de parâmetros que influenciam o processo. Esse número elevado reflete, como dito anteriormente, a complexidade do processo de gaseificação, quando comparado à combustão direta convencional. Por este motivo,

foram desenvolvidas combinações adequadas de condições de operação para obter um tratamento eficiente para diferentes tipos de resíduo. Portanto, o desempenho do processo não é indicado por um único parâmetro, mas por diferentes parâmetros de desempenho do processo. Os mais importantes estão indicados a seguir (Arena, 2012):

- Eficiência do gás frio (*cold gas efficiency*, CGE): é definida como a razão entre a energia química do gás de síntese produzido (obtida como gás de síntese multiplicada por seu poder calorífico líquido) e a energia química do resíduo alimentado no processo (obtida como a vazão de resíduo multiplicada pelo poder calorífico líquido). Portanto:

$$CGE = \frac{Q_{gásdesintese} \times LHV_{gás}}{Q_{resíduo} \times LHV_{resíduo}} \quad (\text{Equação 2.52.2.3})$$

Denomina-se eficiência “fria”, pois não considera o calor sensível do gás.

- Eficiência do gás quente (*hot gas efficiency*, HGE): é definida como a razão entre a soma da energia química e do calor sensível do gás de síntese produzido (H_{out}) e a soma da energia química e do calor sensível do resíduo na alimentação (H_{in}). Portanto:

$$HGE = \frac{(H_{out} + Q_{gásdesintese} \times LHV_{gás})}{(H_{in} + Q_{resíduo} \times LHV_{resíduo})} \quad (\text{Equação 2.6})$$

- Eficiência de conversão do carbono (*carbono conversion efficiency*, CCE): é definida como a razão entre a vazão de carbono convertida a produtos gasosos e aquela alimentada no reator com resíduos sólidos. A CCE indica a quantidade de material não convertido que deve ser tratado com outra técnica ou enviada para a disposição no aterro, fornecendo uma medida de eficiência química do processo. Portanto:

$$CCE = \frac{(Q_{gásdesintese} \times C_{carbono_gásdesintese})}{(Q_{resíduo} \times C_{carbono_resíduo})} \quad (\text{Equação 2.7})$$

em que $C_{carbono_gásdesintese}$ é a fração de carbono no componente gasoso do gás de síntese (poeira e alcatrão estão excluídos) e $C_{carbono_resíduo}$ é a fração de carbono na corrente de resíduos.

- Teor e, quando possível, composição do alcatrão: segundo MILNE et al. (1998) este é um parâmetro crucial, pois alcatrões (uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis) causa problemas nos equipamentos de processo, assim como nos aparatos usados para a aplicação final. Alcatrões aumentam a ocorrência de escoriamento em caldeiras e em outros metais e em superfícies refratárias, podendo arruinar catalisadores de reforma, sistemas de remoção de enxofre, filtros cerâmicos, além de poderem causar bloqueios e corrosão e reduzir a eficiência global do processo. Além disso, se o teor de alcatrão no gás de síntese for reduzido por um método físico úmido, alcatrões são movidos do gás para a água residual, gerando dupla desvantagem: além de perder a energia química do alcatrão, gera-se água residual contaminada.

Existem outros parâmetros importantes do processo, como poder calorífico do gás de síntese (kJ/m^3), vazão específica do gás de síntese ($\text{m}^3/\text{kg}_{\text{resíduo}}$) e produção de energia específica ($\text{kJ}/\text{kg}_{\text{resíduo}}$). No entanto, os parâmetros reportados não necessariamente promovem uma avaliação exaustiva da qualidade do gás de síntese obtido, pois este pode ter diferentes utilizações possíveis. Por exemplo, um gás de síntese com elevado CGE pode ser adequado para uma unidade de WtE, mas não para uma aplicação focada na produção de combustíveis líquidos ou produtos químicos (Heermann, et al., 2001). A Tabela 2.13 apresenta a faixa de variações dos principais parâmetros de desempenho dos processos.

Tabela 2.13 - Faixa de variações típicas de alguns parâmetros de operação e de processo dos processos de gaseificação de resíduos sólidos em que se usa ar ou ar enriquecido com oxigênio (Arena, 2012).

Parâmetros de Operação	Valores
Razão Equivalente (-)	0,25 – 0,35
Baixo poder calorífico do resíduo ($\text{MJ}/\text{kg}_{\text{resíduo}}$)	7 – 18
Parâmetros de Desempenho	
Eficiência de conversão do carbono (%)	90 – 99
Eficiência do gás frio (%)	50 – 80
Baixo poder calorífico do gás de síntese ($\text{MJ}/\text{m}^3_{\text{N}}$)	4 – 7
Eficiência elétrica líquida (%)	15 – 24
Energia específica líquida ($\text{kWh}/\text{ton}_{\text{resíduo}}$)	400- 700

Reatores de gaseificação de resíduos plásticos

Os gaseificadores podem ser classificados de acordo com os seguintes fatores (Sánchez, 2010):

- i. Poder calorífico do gás produzido
 - gás de baixo poder calorífico: até 5 MJ/Nm³;
 - gás de médio poder calorífico: 5 a 10 MJ/Nm³;
 - gás de alto poder calorífico: 10 a 40 MJ/Nm³;
- ii. Tipo de agente gaseificador:
 - ar;
 - vapor de água;
 - oxigênio;
 - hidrogênio (hidrogaseificação);
- iii. Direção do movimento relativo do resíduo sólido e do agente gaseificador
 - contra fluxo (contracorrente);
 - fluxo direto (concorrente);
 - fluxo cruzado;
 - leito fluidizado;
- iv. Pressão de trabalho
 - baixa pressão (atmosférica);
 - pressurizados (até 2000 kPa);
- v. Tipos e formas dos resíduos sólidos
 - resíduos agrícolas;
 - resíduos industriais;
 - resíduos sólidos urbanos;
 - biomassa em natura;
 - biomassa peletizada;
 - biomassa pulverizada;

Um gaseificador ideal deve ser capaz de produzir um gás combustível limpo e de alta qualidade a partir de uma larga variedade de combustíveis, de trabalhar eficientemente sem manutenção constante, de responder rapidamente às alterações de

carga, além de ser barato e durável. Na prática, estes requisitos são mutuamente conflitantes, exigindo que, para cada projeto individual, faça-se um estudo relacionado ao combustível utilizado e ao uso final particular pretendido (Sánchez, 2010).

Nos **gaseificadores de leito fixo (contracorrente e concorrente)**, um leito fundo de resíduo está presente em quase todo volume do reator e podem ser distinguidas diferentes zonas, com uma sequência que depende da direção do fluxo de resíduo e do meio. Nos reatores de fluxo ascendente, o resíduo é alimentado no topo do gaseificador e a entrada do oxidante ocorre no fundo, de modo que o resíduo se move em contracorrente aos gases e passa pelas diferentes zonas (secagem, pirólise, redução e oxidação ou combustão) sucessivamente. O combustível é seco no topo do gaseificador, de forma que o resíduo com alto teor de umidade possa ser usado. O metano e o gás rico em alcatrão deixam o topo do gaseificador e as cinzas caem para serem coletadas no fundo (Arena, 2012). Esses reatores tendem a apresentar uma eficiência térmica elevada, pelo fato dos gases quentes provenientes da zona de combustão pré-aquecerem a carga do combustível ao passar por ela. Essa é a configuração de gaseificador mais simples, o que constitui uma vantagem, embora o gás produzido seja extremamente impuro. Nenhum dos alcatrões e outros produtos de pirólise são craqueados na zona de combustão, já que são arrastados pelo fluxo de gases para o topo do gaseificador e podem causar incrustações nas tubulações. Além disso, a grande quantidade de alcatrões no gás impede a utilização direta em motores de combustão interna e restringe os usos para queima (Sánchez, 2010). A Figura 2.9 mostra o diagrama esquemático de um gaseificador em contracorrente.

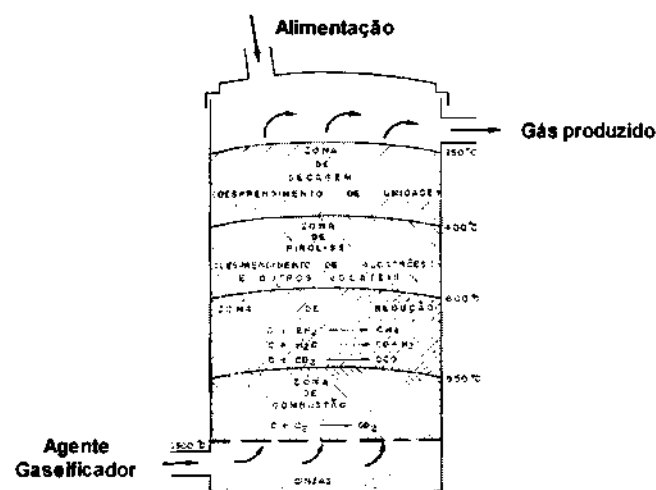


Figura 2.9 – Diagrama esquemático do gaseificador contracorrente (Sánchez, 2010)

Nos reatores de fluxo descendente, o resíduo é alimentado no topo do gaseificador, enquanto o oxidante é alimentado no topo ou nas laterais, de forma que o resíduo e os gases se movam na mesma direção (gaseificadores concorrentes). Podem ser distinguidas as mesmas zonas dos gaseificadores de fluxo ascendente, porém em diferente ordem: as zonas de combustão e de redução estão posicionadas de forma oposta. A característica principal deste tipo de gaseificador é que o projeto faz com que os alcatrões e voláteis, provenientes da zona de pirólise, sejam direcionados para a zona de combustão, em que as condições de operação controladas permitem o craqueamento. Nesse momento, os alcatrões são convertidos em fase leve e coque e a mistura de gases na saída é relativamente livre de alcatrões (Sánchez, 2010). A Figura 2.10 mostra o diagrama esquemático de um gaseificador concorrente.

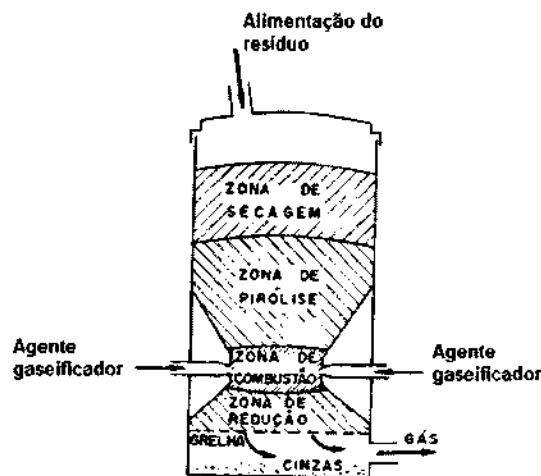


Figura 2.10 – Diagrama esquemático do gaseificador concorrente (Sánchez, 2010)

Apesar de o gás produzido ser livre de alcatrões, cinzas e fuligens estão presentes em quantidades significativas, ao contrário do que ocorre nos gaseificadores contracorrente, em que estas partículas são filtradas quando o gás passa pelo combustível.

Existem também gaseificadores em que o fluxo é cruzado; ou seja, o gás é retirado na lateral da câmara de gaseificação na mesma altura do leito em que é injetado o ar. O gás combustível produzido possui características intermediárias entre os gaseificadores contracorrentes e concorrentes. As principais vantagens desse tipo de reator são a rápida resposta à variação de carga, a simplicidade de construção e o peso reduzido. Por outro

lado, esses reatores são muito sensíveis às variações de composição e de umidade do combustível (Sánchez, 2010).

Os **gaseificadores de leito fluidizado (borbulhante e circulante)** apresentam zonas diferenciadas de reação, diferentemente dos reatores de leito fixo. Eles possuem um leito não isotérmico que opera usualmente em temperaturas na faixa de 700 a 900 °C. Podem ser atmosféricos ou pressurizados (Belgiorno, 2003).

Segundo RAMIREZ E MARTINEZ (2007), a fluidização é uma operação em que o sólido é colocado em contato com um fluxo de gás, de tal forma que o mesmo adquire características similares às dos fluidos. Um reator de leito fluidizado consiste em uma câmara de reação, que contém partículas suportadas por uma placa distribuidora e mantidas em suspensão por um fluido que atravessa o reator em sentido ascendente.

Existem dois tipos principais de reatores de leito fluidizado: reatores de leito fluidizado borbulhante (LFB) e reatores de leito fluidizado circulante (LFC). Em reatores de leito fluidizado borbulhante, o fluxo do gás oxidante (ar, oxigênio ou ar enriquecido com oxigênio) é para cima, através de um prato distribuidor, e permeia o leito do material, localizado no fundo do gaseificador, que contém o resíduo a ser tratado. Todas as propriedades principais do sistema são fortemente relacionadas ao papel crucial que a hidrodinâmica exerce no projeto e na operação de leitos fluidizados (Arena, et al., 2005). Não existem partes móveis no interior do reator, de maneira que a manutenção é simples e relativamente barata. O resíduo é geralmente alimentado sobre o leito a partir de um ou dois pontos ao longo das paredes laterais, sendo rapidamente aquecido, desvolatilizado e reagido. A maioria das reações de gaseificação ocorre logo acima do topo do leito, em que existe turbulência máxima, induzida pela erupção das bolhas. O gás de síntese produzido move-se para cima ao longo da área livre, que é um espaço vertical acima do leito, e deixa o reator. O gaseificador de leito fluidizado borbulhante opera a temperaturas menores que 900 °C, a fim de evitar derretimento e sinterização das cinzas, prejudicando a qualidade da fluidização.

Nos reatores de leito fluidizado circulante, a separação da partícula e o sistema de retorno são componentes integrais e essenciais do reator, sendo o regime definido não apenas pela velocidade superficial do gás, mas também pelo fluxo de massa que recircula no sistema. A empresa Ebara oferece um gaseificador de leito circulante interno, que é acoplado a uma fornalha que opera a 1400 °C (Selinger, et al., 2003). A Metso Power oferece um LFC que gaseifica biomassa e RDF (combustível derivado de resíduo) na Finlândia (Hankalin, et al., 2011).

A condição de fluidização provoca um íntimo contato entre partículas e gases e promove uma circulação (mistura) vigorosa das partículas. As consequências disto são a alta taxa de velocidade de reação gás-sólido e uma temperatura uniforme em todo o leito fluidizado. O leito é aquecido inicialmente por um combustível auxiliar (GLP, carvão vegetal, dentre outros) e, quando a temperatura é suficientemente alta, o combustível é introduzido, dando início ao processo de gaseificação. Um gaseificador de leito fluidizado pode operar a temperaturas relativamente mais baixas. Como alcatrões produzidos na pirólise não são prontamente gaseificados e podem estar presentes em maior quantidade no gás produzido, recomenda-se trabalhar com temperatura do leito entre 1100 °C e 1200 °C, a fim de produzir um gás limpo, totalmente livre de alcatrões. Catalisadores também podem ser utilizados (Sánchez, 2010).

A principal vantagem dos reatores de leito fluidizado é o fácil controle da temperatura pela variação na alimentação de ar e de combustível. No entanto, eles não apresentam resposta automática às mudanças de consumo do gás produzido. Enquanto no reator de leito fixo há uma grande quantidade de combustível na câmara de reação que permite, quando se aumenta o consumo de gás, aumentar o fluxo de ar para dentro da câmara e, conseqüentemente, a produção de gás, no reator de leito fluidizado é necessário aumentar o fluxo de ar e o fluxo de combustível simultaneamente para dentro do leito a fim de alterar a vazão de gás produzido quando há alteração no consumo, levando. Portanto, é necessária a intervenção de algum tipo de controlador para tornar o sistema de alimentação bem ajustado, o que constitui uma parte vital do equipamento. Além disso, o gás produzido tende a conter carbono não queimado, um pouco de alcatrão e também parte das cinzas contidas originalmente no combustível, que devem ser removidos por sistema de limpeza (Sánchez, 2010).

Reatores de leito arrastado operam normalmente a pressões elevadas em torno de 25 bar, e são utilizados para tratar tanto carvão quanto resíduos de refinaria e resíduos de misturas de plásticos. Esses materiais podem ser suspensos em água para promover a alimentação do combustível sólido a elevadas pressões e contém uma quantidade grande de energia, suficiente para sustentar a reação de gaseificação (com combustível adicional, se necessário). Em gaseificadores de leito arrastado, partículas finas de combustível (diâmetros menores que 1 mm) são adicionadas a água para gerar uma "lama", cuja concentração de sólidos pode ser maior que 60%. A água serve tanto como meio de transporte e moderador da temperatura, quanto como reagente, já que promove a formação de hidrogênio. A "lama" é alimentada com oxigênio pressurizado (ou ar) e a

turbulência no topo do gaseificador promove a queima de parte do combustível, gerando grande quantidade de calor a elevadas temperaturas (1200 °C – 1500 °C) e provocando rápida conversão do resíduo em gás de síntese de alta qualidade. As cinzas derretem em direção as paredes do gaseificador e são descarregadas como escória fundida na câmara de resfriamento, em que os metais presentes são encapsulados na escória resfriada (Marrano, 2003). As empresas Destec, Lurgi, Shell e Texaco já testaram gaseificadores de leito arrastado.

A maior dificuldade desse tipo de gaseificador é o alto custo da operação de trituração do resíduo sólido até a granulometria requerida. O gás também possui uma quantidade apreciável de calor sensível, requerendo de caldeiras de recuperação e turbinas a vapor, com o intuito de aproveitar energia remanescente e garantir uma maior eficiência global do sistema.

Reatores de forno rotativo são utilizados em muitas aplicações, incluindo desde a incineração industrial de resíduos até a produção de cimentos. O conceito dessa tecnologia está baseado em dois objetivos simultâneos: mover sólidos pra dentro e para fora de uma zona de alta temperatura e misturar os sólidos durante a reação. O forno é constituído por uma roda cilíndrica equipada com um refratário resistente à abrasão, a fim de prevenir o superaquecimento do metal (Arena, 2012).

A empresa Mitsui Recycling 21 utiliza um forno rotativo como o primeiro de um processo de dois estágios de gaseificação de resíduos sólidos. Nesse processo, a gaseificação ocorre a 450 °C em um vaso e o resíduo é convertido em gás e carvão com outros resíduos metálicos, cinzas e detritos. Após separação e recuperação de metais recicláveis, como alumínio e ferro, a corrente de saída é alimentada em uma câmara de combustão de alta temperatura e queimada a 1300 °C, com baixa razão de ar em excesso (Arena, 2012).

O reator de grade móvel é o tipo de reator mais utilizado para unidades de combustão baseadas em WtE. A grade de fluxo constante entra em contato continuamente com o resíduo posicionado em uma calha de alimentação de resíduo, levando-o até o forno incinerador e gerando movimentação do leito do resíduo e das cinzas em direção à parte final da grade, além de alimentar e misturar o material aquecido nas grades (Arena, 2012). A empresa Energos (que opera muitas plantas na Noruega, Alemanha e Inglaterra) propôs a gaseificação usando fornos de grade, a fim de melhorar a flexibilidade do combustível de gaseificadores e resíduo sólido. A conversão térmica ocorre em dois estágios: numa câmara primária para gaseificação do resíduo (ER = 0,5) e numa câmara

secundária a alta temperatura para oxidação do gás de síntese produzido na primeira câmara. A oxidação na câmara secundária é facilitada pela injeção múltipla de ar e de gás combustível reciclado (Grimshaw, et al., 2010).

Nos **reatores de plasma**, o resíduo não tratado é colocado dentro do gaseificador, geralmente de leito móvel, entrando em contato com um plasma eletricamente gerado, frequentemente à pressão atmosférica e temperaturas de 1500 a 5000 °C. A matéria orgânica é então convertida a gás de síntese de alta qualidade e a matéria inorgânica é vitrificada em escória inerte (Arena, 2012).

A Hitachi Metals Env. Syst. Co. e a Alter NG propuseram gaseificadores a plasma usando tochas de plasma em unidades de WtE. Nelas as tochas estão localizadas no fundo do gaseificador, disparando em um leito de carbono para queimar inorgânicos no RSU, formando agregado de vidro e nódulos de metal que emergem do fundo da unidade (Arena, 2012).

As instalações de plasma requerem grande quantidade de eletricidade para gerar a tocha de plasma. Essa quantidade gira em torno de 1200 a 2500 MJ/ton de resíduo, que representam 5 a 10% da energia do resíduo. O consumo elétrico representa de 15 a 20% do total da potência produzida na planta.

Existe também a tecnologia de plasma em dois estágios. Enquanto o primeiro estágio utiliza o gaseificador convencional, o segundo estágio corresponde à tecnologia do plasma, que reduz mais eficientemente o teor de alcatrão no gás de síntese e aumenta a eficiência da conversão. Esse avanço foi proposto pela *Advanced Plasma Power* (APP) na Inglaterra e a *Plasco Energy Group*, no Canadá (Stantec Consulting Ltd., 2011).

ARENA (2012) listou, com base em trabalhos de GRACE (1986), HEERMAN et al. (2001), ARENA e MASTELLONE (2005) e GRIMSHAW e LAGO (2010), as principais propriedades e características das tecnologias de reatores gás-sólido para gaseificação de resíduos sólidos, possibilitando uma completa comparação entre elas.

Condicionamento do gás produzido

Todas as aplicações do gás de síntese estabelecem determinados requisitos de qualidade para o gás no que diz respeito ao poder calorífico, concentração dos componentes principais e impurezas. Para utilização em motor alternativo de combustão interna (MACI) e em turbinas a gás (TG), por exemplo, existe uma série de requisitos que visam à proteção de acionadores primários, de forma a evitar entupimentos, deposições,

corrosão e erosão. Como exemplos de requisitos, podem ser citados o teor de alcatrão máximo de 100 mg/Nm³ para MACI, presença de partículas de no máximo 3 µm e 5 µm de diâmetro para MACI e TG, respectivamente, e teor de enxofre máximo de 1150 mg/Nm³ em MACI (Lora, et al., 2012).

Em geral, as características e o condicionamento do gás de síntese são mais críticos para aplicações de síntese de combustíveis e produtos químicos que para aplicações em máquinas térmicas (MACI e TG). A alta pureza do gás de síntese é extremamente benéfica para a síntese de combustíveis e produtos químicos, uma vez que reduz substancialmente o tamanho e o custo dos equipamentos a jusante (Lora, et al., 2012). A Tabela 2.14 mostra as características requeridas do gás de síntese para produção de combustíveis sintéticos, metanol e hidrogênio, porém não deve ser seguida rigorosamente em todas as demais aplicações.

Tabela 2.14 - Características requeridas do gás de síntese para produção de combustíveis sintéticos, metanol e hidrogênio (Lora, et al., 2012)

Produto	Combustíveis sintéticos – FT gasolina e Diesel	Metanol	Hidrogênio
H ₂ /CO	0,6 ^a	~2,0	Alto
CO ₂	Baixo	Baixo ^c	Irrelevante ^b
Hidrocarbonetos	Baixo ^d	Baixo ^d	Baixo ^d
N ₂	Baixo	Baixo	Baixo
H ₂ O	Baixo	Baixo	Alto ^e
Contaminantes	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados
Poder calorífico	Irrelevante ^f	Irrelevante ^f	Irrelevante ^f
Pressão (bar)	~20 – 30	~50 (fase líquida) ~140 (fase vapor)	~28
Temperatura (°C)	200 – 300 ^a 300 – 400	200 – 300 ^a 300 – 400	100 – 200

^a depende do tipo de catalisador

^b a reação de deslocamento água/gás terá de ser utilizada para converter CO em H₂; o CO₂ do gás de síntese pode ser retirado simultaneamente com o CO₂ gerado pela reação de deslocamento água/gás;

^c alguma quantidade de CO₂ pode ser tolerada se a relação H₂/CO for superior a 2,0; se H₂ é disponível, o CO₂ será convertido em metanol;

^d o metano e os hidrocarbonetos mais pesados devem ser retirados e/ou convertidos para a conversão do gás de síntese;

^e a água é necessária para a reação de deslocamento água/gás;

^f enquanto a relação H₂/CO e os níveis de impureza estão preenchidos, o poder calorífico não é crítico.

A maioria das aplicações do gás produzido requer, além dessas propriedades, a remoção de areia antes da aplicação. Com relação ao alcatrão, o elevado teor, comum nos

gases produzidos, pode causar problemas operacionais pelo entupimento do resfriador do gás, de elementos filtrantes e de componentes do motor. Estes teores podem ser efetivamente minimizados no gás produzido com o uso combinado de catalisadores, como, por exemplo, a dolomita calcinada (MgO-CaO). Autores estudaram a conversão do alcatrão em diversas temperaturas e observaram que a baixas temperaturas (550 °C), na presença de dolomita, a conversão do alcatrão ficou em torno de 63%. Em temperaturas médias (700 °C), esse número aumentou para 65% a 75%. Para temperaturas ainda maiores (700 °C a 800 °C), a conversão diminuiu, pois compostos mais estáveis do alcatrão se formaram, tornando mais difícil a degradação (Asadullah, et al., 2002; Yu, et al., 2009). Além do alcatrão, que é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, outras impurezas também estão presentes do gás produzido, conforme pode ser observado na Tabela 2.15.

Tabela 2.15 - Presença de impurezas no gás produzido, problemas decorrentes e mecanismos de controle (Lora, et al., 2012)

Impurezas	Fonte	Possíveis problemas	Mecanismos de controle e/ou mitigação
Particulados	Cinza, carbono, material do leito	Erosão, aglomerações e incrustações e poluição ambiental	Filtragem, lavagem do gás
Metais alcalinos	Cinzas	Corrosão	Resfriamento, condensação, filtragem, adsorção
Compostos nitrogenados (NO _x , NH ₃ , HCN)	Reação do nitrogênio do ar e do combustível	Corrosão, poluição ambiental	Tratamento com substâncias de caráter básico, utilização de oxigênio puro no processo
Compostos de enxofre e cloro (HCl, H ₂ S)	Reação do enxofre e do cloro presente no combustível		Lavagem, captura com CaCO ₃ , MgCO ₃
Alcatrão	Baixa temperatura no processo e quantidade considerável de voláteis no combustível	Corrosão, aglomerações e incrustações, efeitos sobre a saúde	Remoção, craqueamento

Processos e tecnologias existentes

Muitos tipos de processos de gaseificação foram desenvolvidos e reportados na literatura. No entanto, não existe uma tecnologia modelo que seja aplicável a todos os casos; ou seja, não existe um processo de gaseificação universal. Um processo de gaseificação de resíduos plásticos ideal deve produzir um gás de elevado poder calorífico,

deve realizar a combustão completa do carbono, produzir uma cinza facilmente recuperável e não deve exigir nenhuma instalação adicional para mitigação da poluição ambiental.

A Nippon Steel propôs um forno de eixo vertical com um gaseificador de leito móvel atmosférico, denominado “sistema de fusão direta”. Esse processo consiste numa gaseificação a alta temperatura e um processo de fusão, com injeção de ar enriquecido com oxigênio (36% de O₂) na seção de fusão. Resíduo sólido urbano é alimentado no topo do forno, junto com coque (aproximadamente 50 kg de coque são adicionados para cada tonelada de RSU), usado como agente redutor, e pedra de cal (5% em peso), usada como regulador da viscosidade. Forma-se um leito de coque na parte inferior do forno, o qual é queimado e mantido a altas temperaturas, a fim de queimar as cinzas de forma estável, de prevenir resfriamento da escória e acelerar a desvolatilização térmica e gaseificação do resíduo. O gás de síntese produzido é transferido a um combustor turbilhonado que transfere a energia térmica gerada a uma caldeira, a qual aciona uma turbina a vapor para geração de eletricidade. Segundo a Nippon Steel, a geração de eletricidade é de aproximadamente 400 kWh/ton_{RSU} (quando RSU é co-gaseificado com as cinzas de fundo enviadas de outro incinerador de RSU e com resíduos combustíveis e não combustíveis de centros de recicláveis) a aproximadamente 670 kWh/ton_{RSU} (quando apenas RSU é gaseificado), dependendo das propriedades do RSU (LHV e teor de cinzas, que causa maior calor sensível de fusão) e do sistema de caldeira. Existem mais de 30 plantas da Nippon Steel no Japão e Coréia, com capacidades que variam de 100 a 450 ton/dia (Williams, et al., 2003).

A empresa JFE Engineering Co. propôs também uma gaseificação a alta temperatura com gaseificador de leito móvel acoplado a um processo de fusão integrado. A JFE licenciou duas tecnologias: uma da Thermoselect S.S. (reator convertido, que utiliza oxigênio puro e, em algumas configurações, inclui uma seção de degaseificação antes da gaseificação) e outra chamada “Sistema de fusão e gaseificação”, da NKK e Kawasaki Steel (reator de eixo, que utiliza ar enriquecido com oxigênio a 35%). Existem muitas plantas em operação, a maioria no Japão, mas também na Alemanha e Itália. Essas plantas processam misturas de RSU, resíduo industrial, resíduos de incineração ou RDF (UCR - University of California, 2009; Heermann, et al., 2001).

As empresas Hitachi Zosen Co. e Kobelco Eco-Solutions Co. propuseram gaseificadores de leito fluidizado borbulhante (LFB) acoplados a um forno de fusão com fluxo turbilhonado, em que o gás produzido é queimado a altas temperaturas (acima de

razão oxigênio/carga é controlada, a fim de manter uma temperatura de operação suficiente para converter as cinzas em escória fundida. A pressão média é 500 psig. Da câmara de reação, o gás de síntese "cru" e a escória fundida escoam para a câmara de resfriamento, em que a água resfria e parcialmente purifica o gás de síntese "cru". Em seguida, o gás de síntese deixa a câmara de resfriamento e é separado de HCl e particulados com água adicional, resfriado temperaturas ambiente e direcionado à Unidade de Remoção de Gás Ácido (AGR). Mais de 99% do cloro contido no gás são transferidos para a água circulante nessas etapas.

As cinzas são convertidas em escória, a qual é separada em frações finas e grossas. A primeira fração é recuperada, utilizando um filtro a vácuo. Na unidade de remoção de gás ácido, o gás de síntese é colocado em contato com um solvente, a fim de remover o H₂S, CS e algum CO₂, produzindo um gás combustível com baixo teor de enxofre. Este gás combustível é então queimado na tocha e os gases ácidos são separados do solvente e combinados com o gás do sistema de *flash* que alimenta a unidade de remoção de enxofre, em que sulfetos são absorvidos com auxílio de uma solução cáustica.

A unidade de gaseificação da Texaco pode processar uma variedade de correntes residuais, como qualquer resíduo carbonáceo perigoso e não perigoso, desde que instalações sejam providenciadas para pré-tratamento e estocagem. Dependendo da composição físico-química do resíduo, este pode ser alimentado diretamente no gaseificador ou pode ser co-gaseificado com algum combustível de elevado poder calorífico, como carvão, petróleo, coque ou óleo, desde que sejam perfeitamente misturados, de forma a obter uma "lama" de elevado poder calorífico. Três categorias de resíduos podem ser tratadas no processo da Texaco:

- resíduos sólidos ou líquidos que contêm energia suficiente para manter a operação do gaseificador, com alimentação exclusiva e sem adicionar qualquer outro combustível de elevado poder calorífico;
- resíduos sólidos com poder calorífico muito baixo, mas que podem ser suplementados com um combustível de elevado poder calorífico, como o carvão;
- resíduo líquido com poder calorífico insuficiente, mas que pode ser combinado com um combustível de elevado poder calorífico. Nesse caso, o resíduo líquido pode ser usado como uma fase fluida, formando uma "lama" primária na alimentação.

A complexidade e os custos da unidade e os benefícios econômicos do gás de síntese produzido fazem com que as plantas sejam relativamente grandes e apresentem capacidade mínima de, aproximadamente, 50.000 toneladas de resíduo na alimentação, com tempo de operação mínimo de cerca de dois anos. Os critérios para operação eficiente do processo de gaseificação da Texaco são discutidos em detalhes por AL-SALEM et al. (2009) (Al-Salem, et al., 2009).

O processo de gaseificação da Texaco é licenciado nos Estados Unidos e no exterior e o gás de síntese é usado para a produção de energia elétrica e muitos outros produtos químicos, como amônia, metanol e hidrogênio de alta pureza. Para mais detalhes, ver EPA (1995). A Tabela 2.16 mostra outros processos de gaseificação existentes e implantadas em escala comercial.

Tabela 2.16 – Algumas plantas comerciais de gaseificação

Processo/ Inventor	Descrição	Matéria- prima testada	Ano (start up)
Shell	Requere o pré-processamento dos resíduos plásticos, a fim de garantir, por exemplo, a remoção de HCl. Opera na temperatura de 1350 °C e o principal produto é o gás de síntese.	Mistura de resíduos plásticos, incluindo PVC	1993
Veba	Gaseificação por fluxo arrastado. A remoção de cloro é realizada por extrusão degradativa, antes da gaseificação. Opera na temperatura de 1500 °C e os produtos principais são o gás de síntese ou gás combustível e escória.	Mistura de resíduos plásticos, incluindo PVC	1993
SVZ	Reator de leito fixo pressurizado. Opera na temperatura de 1000 a 1400 °C e os principais produtos são cinzas, calor, gás de síntese.	Mistura de resíduos plásticos (resíduos do DSD)	1995

Pirólise + Gaseificação

Tecnologias de gaseificação podem ser aplicadas de forma independente ou em conjunto com outras tecnologias de geração de energia, como pirólise ou combustão (Arena, 2012). Sabe-se que um processo ideal de gaseificação de resíduos plásticos deve produzir um gás de elevado poder calorífico, deve queimar totalmente os resíduos carbonáceos, deve retirar as cinzas dentre outras exigências já destacadas. Visto que são

gerados muitos resíduos carbonáceos em um processo típico de gaseificação de resíduos plásticos, têm sido utilizados, na área de tratamento de resíduos sólidos "módulos" de gaseificação, em que são acoplados os processos de gaseificação com algum processo de combustão ou pirólise. Por exemplo, Noell desenvolveu uma tecnologia de gaseificação combinada com a tecnologia de pirólise, chamada "Processo de Conversão *Noell*" (Al-Salem, et al., 2009; Buttler, et al., 2011; Jung, et al., 2006). Obviamente, a combinação de dois processos térmicos encarece o processo como um todo; no entanto, deve-se ressaltar que o produto final obtido apresenta qualidade muito elevada e, portanto, maior valor agregado favorecendo a solução do ponto de vista econômico. Tal ponto deve ser levado em consideração para avaliação técnico-econômica do processo.

2.3. Outros processos de reciclagem química de resíduos plásticos

➤ Hidrocraqueamento

A condução da pirólise na presença de hidrogênio, também conhecida como hidrocraqueamento, é um processo de decomposição por adição de hidrogênio. A grande vantagem da adição de hidrogênio é a obtenção de produtos de melhor qualidade, uma vez que heteroátomos (principalmente enxofre, nitrogênio e oxigênio) são removidos, permitindo atingir os níveis exigidos pela maior parte das aplicações (Scheirs, 2006).

O processo

O processo de hidrocraqueamento consiste na degradação por adição de hidrogênio (H_2). A reação ocorre tipicamente por meio do contato do material com um catalisador nas condições de hidrotreatamento, que tipicamente consistem em temperaturas moderadas de 150 °C a 400 °C e pressões de 3 a 10 MPa (Panda, et al., 2011; Scheirs, 2006)

As principais matérias primas para o processo de hidrocraqueamento incluem resíduos de polietileno, PET, poliestireno, PVC, misturas de polímeros, resíduos poliméricos presentes nos RSUs e outras fontes, misturas de polímeros com carvão, misturas de polímeros com diferentes óleos de refinaria, como gasóleo a vácuo, e tiras isoladas de pneus ou coprocessadas com carvão (Panda, et al., 2010). A Figura 2.12

mostra um diagrama esquemático do processo de hidrocraqueamento de resíduos plásticos.

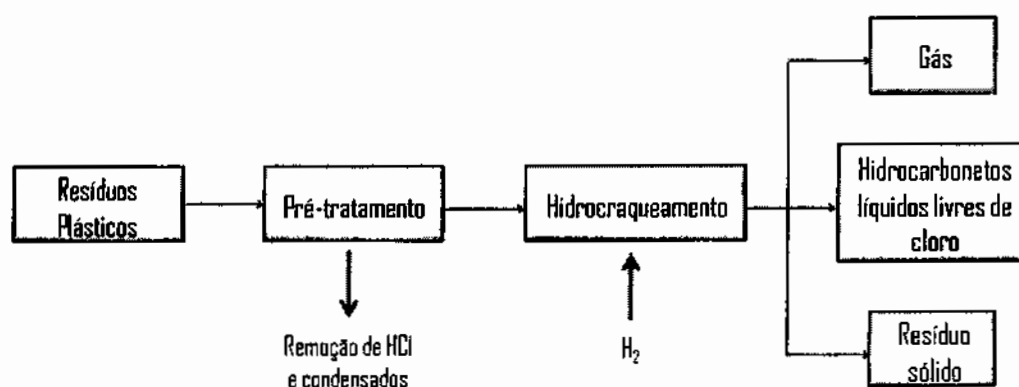


Figura 2.12 – Diagrama esquemático do processo de hidrocraqueamento (Elaboração própria).

Principais produtos do hidrocraqueamento de resíduos plásticos

O hidrocraqueamento fornece produtos mais estáveis e livres de heteroátomos. Quando o interesse é a produção de diesel e gasolina o hidrocraqueamento favorece elevadas conversões a produtos de alta qualidade (Zadgaonkar, 2006). Além dos hidrocarbonetos livres de cloro, forma-se resíduo sólido hidrogenado, HCl (no caso de o resíduo ter cloro, como o PVC) e um gás fora de especificação (Al-Salem, et al., 2009).

Principais vantagens e desvantagens do hidrocraqueamento de resíduos plásticos

Sabe-se que os resíduos plásticos possuem excelente poder calorífico, comparável ao do gasóleo, quando apenas poliolefinas são consideradas. No entanto, a introdução de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, bromo, flúor ou cloro, reduz esse poder calorífico significativamente. Após a queima dos plásticos, esses elementos aparecem em compostos orgânicos intermediários, incorporados como “heteroelemento”, ou em compostos inorgânicos como água, amônia, cianeto de hidrogênio, cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio e bromo e fluoreto de hidrogênio. A maioria desses compostos é perigosa e corrosiva e requer a seleção cuidadosa dos materiais de construção, assim como métodos para neutralizar ou inibir seus efeitos. As condições de hidrocraqueamento

levam à remoção desses heteroátomos na forma de compostos voláteis e fornecem produtos saturados e mais estáveis (Buekens, 2006; Ylä-Mella, 2005).

Da mesma forma que as frações derivadas do craqueamento do petróleo, as frações derivadas das reações de pirólise do plástico podem conter concentração significativa de hidrocarbonetos insaturados (especialmente α -olefinas). O teor de mono e diolefinas faz com que o diesel tenda à instabilidade, devido à possível ocorrência de polimerização e à consequente formação de depósitos sólidos ou borrachosos. Dessa forma, o hidrocraqueamento de frações de resíduos plásticos permite a redução dessa insaturação e tem sido bastante recomendado, muitas vezes como uma etapa após a reação de pirólise (Scheirs, 2006).

No entanto, o hidrocraqueamento apresenta algumas desvantagens. Podem ser citadas como principais desvantagens o elevado custo da produção de hidrogênio e a necessidade de operar em pressões elevadas. Além disso, em geral a técnica de hidrocraqueamento requer o uso de um catalisador bifuncional, capaz de promover a reação de adição de hidrogênio. Apesar de existirem processos de hidrocraqueamento não catalíticos, a maioria requer o uso desses catalisadores, que podem ser metais de transição, como paládio, níquel, molibdênio e ferro, suportados em sólidos ácidos, como alumina, zeólitas ou sílica-alumina amorfa (Aguado, et al., 1999).

Processos e tecnologias existentes

A tecnologia de hidrocraqueamento tem sido aplicada a nível industrial pela VebaÖl, na Alemanha (Scheirs, et al., 2006; Al-Salem, et al., 2009). Desde 1981, a VebaÖl AG opera uma planta de hidrocraqueamento na Alemanha, utilizando a tecnologia de liquefação de carvão, *Bergius Pier*, em que carvão é convertido em nafta e gasóleo por hidrocraqueamento. Em 1987, a planta foi modificada, com aplicação da tecnologia de craqueamento Veba Combi (VCC), que converte resíduos de óleo cru da destilação à vácuo em óleo sintético contendo nafta, gasóleo e destilados pesados. Em 1992/1993, o processo foi novamente modificado, adicionando-se uma unidade de despolimerização para processar exclusivamente resíduos de misturas de plásticos de embalagens coletadas pela DSD. A capacidade dessa planta era de 10 ton_{MPW}/h. Com o fim do contrato com a DSD, a planta fechou em 1999. Acredita-se que o processo de hidrocraqueamento foi incapaz de competir economicamente com os tratamentos do processo da SVZ.

O resíduo plástico é aquecido entre 350 °C e 400 °C na seção de despolimerização, ocorrendo também a remoção de cloro. O produto de topo da despolimerização é parcialmente condensado. Grande parte do cloro contido no PVC (80%) forma HCl nos gases leves, os quais são lavados no processo de purificação do gás. O condensado, contendo 18% de cloro, é alimentado em um hidro tratador e é eliminado na forma de HCl na água formada. O condensado formado, livre de cloro, e o gás são misturados com o produto despolimerizados para tratamento na seção de VCC.

Na seção de VCC, o resíduo é despolimerizados entre 400 °C e 450 °C sob pressão elevada (aproximadamente 100 bar) em um reator de fase líquida sem internos, fornecendo um produto que, após tratamento em um reator de leito fixo, forma um óleo cru sintético, valioso para a refinaria. Além do óleo cru sintético, forma-se também um resíduo hidrogenado, contendo hidrocarbonetos pesados contaminados com cinzas, metais e sais inertes. Essa corrente residual contém a maioria dos metais presentes no PVC como aditivos. Também é formado um gás fora de especificação, que consiste de produtos leves do craqueamento. Este gás é enviado para remoção de H₂S e amônia. Como dito anteriormente, a etapa de remoção de cloro é bastante efetiva: a maior parte do cloro presente na carga é convertida a HCl, sendo que aproximadamente 2% do cloro forma CaCl₂. A Figura 2.13 mostra o diagrama esquemático do processo da Veba Öl.

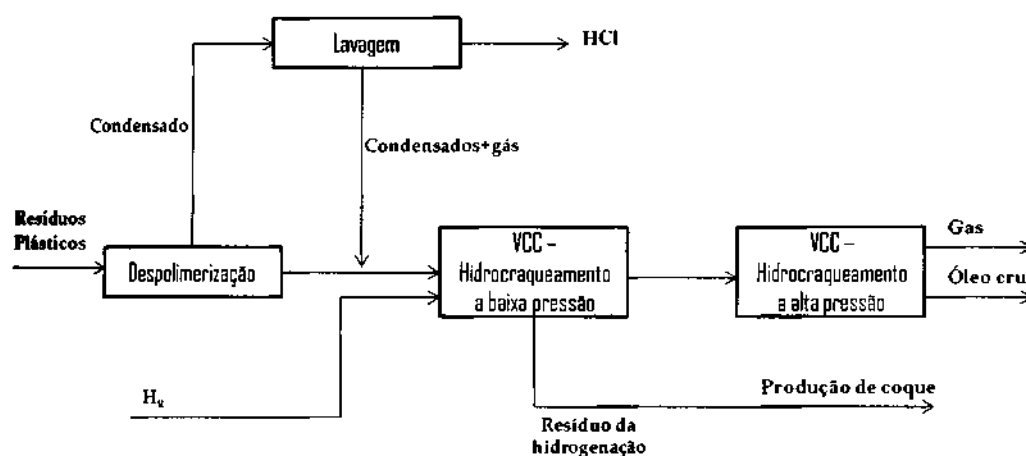


Figura 2.13 – Diagrama esquemático do processo da Veba Öl (Tukker, et al., 1999)

Os principais produtos desse processo podem ser resumidos como:

- HCl;
- óleo cru sintético da seção de VCC (livre de cloro);

- resíduo sólido hidrogenado;
- gás fora de especificação.

A corrente de alimentação de seção de despolimerização apresenta as seguintes características:

- tamanho de partícula: < 1,0 cm;
- densidade no meio $\geq 300 \text{ kg/m}^3$;
- teor de água < 1,0 % em peso;
- PVC < 4% ($\leq 2,0\%$ em peso de cloro);
- inertes (4,5 % em peso a 650 °C);
- quantidade de metais < 1,0 % em peso;
- quantidade de plástico $\geq 90\%$ em peso.

Outros processos de hidrocraqueamento estão mostrados na Tabela 2.17.

Tabela 2.17 – Processos comerciais de hidrocraqueamento de resíduos plásticos (Tukker, et al., 1999)

Processo / Inventor	Descrição	Situação	Ano
RWE-Entsorgungs AG	Hidrocraqueamento após despolimerização do resíduo plástico. Resíduo plástico é misturado com óleo (resíduo a vácuo), seguindo para despolimerização (10 kg/h). HCl é removido após despolimerização. Condições do processo: 400 a 500 °C, 300 a 400 bar (H ₂). A alimentação contém MPW sujo. O produto é formado por 80% óleo, 10% gás quente e 10% de sólidos.	Projeto interrompido	1990
Hiedrierwerke Zeit GmbH	Craqueamento por hidrogênio. As condições do processo são 400 °C e 250 bar (H ₂). A corrente de alimentação contém 100% MPW fundido e visco reduzido. O produto é formado por óleo parafínico e gás.	Projeto interrompido	NI
Bergakademir Freiberg	Craqueamento por hidrogênio. As condições do processo são 400 a 435 °C e 28 MPa, t=45min (H ₂). A corrente de alimentação contém PVC, PE, PS, PUR em partículas pequenas. O produto é formado por óleo, gás e sólidos.	Projeto interrompido	NI

NI: não informado

guintes

plásticos

Ano
1990
NI
NI

Pirólise + Hidrocraqueamento

Apesar de existirem diversas técnicas de reciclagem química, problemas associados a impurezas e à presença de cloro do PVC provocam dificuldades operacionais. Assim, a pirólise aparece como um processo prévio para qualquer outra técnica, permitindo separação mais fácil de impurezas sólidas e de cloro, possibilitando a obtenção de produtos finais de mais alta qualidade (Miller, et al., 2006).

MILLER et al. (2006) realizaram a pirólise seguida de hidrocraqueamento em resíduos plásticos do sistema dual da Alemanha. O hidrocraqueamento dos produtos líquidos da pirólise foi realizada a 450 °C e 200 psig H₂ por uma hora, tanto térmica quanto cataliticamente (zeólita). Os resultados obtidos mostram o aumento significativo do baixo ponto de ebulição das frações, devido ao hidrotreatamento a 450 °C. A percentagem de líquidos pesados pirolisados aumenta com o aumento da temperatura de pirólise pelo fato de que óleos com maior ponto de ebulição são mais rapidamente volatilizados a altas temperaturas. Para mais detalhes do trabalho realizado e do projeto conceitual da planta de hidrocraqueamento consultar MILLER et al. (2006).

Outros processos de reciclagem química como **solvólise** e **polimerização in situ** foram discutidos no Capítulo I.

2.4. Considerações Finais do Capítulo II

Este Capítulo pode ser concluído ressaltando-se a vasta gama de trabalhos que existe e que é voltada para a reciclagem química de resíduos plásticos. Além disso, pode-se notar a grande quantidade de variáveis que compõem todos esses processos e que, equacionadas com a variável custo, formam um emaranhado complexo a ser resolvido. Cada processo possui peculiaridades, vantagens e limitações, tornando cada caso praticamente como um caso único, em que cada variável deve ser levada em consideração nessa complexa avaliação. Buscar uma resposta para uma única solução é muito difícil. Cada caso deverá ser estudado separadamente, levando em conta todas as características do processo e, principalmente, os interesses principais na degradação da matéria prima residual para, então, definir parâmetros e a melhor rota a ser seguida. Neste sentido, a tomada de decisão em relação a uma tecnologia de degradação de resíduos plásticos requer de uma ferramenta que seja capaz de equacionar esses diferentes aspectos, apresentando um cenário de comparação que auxilie a escolha de uma oportunidade

econômica, tecnológica, ambiental e socialmente viável. No próximo capítulo, este tema será discutido e aprofundado. As principais diferenças entre os processos de reciclagem química vistos anteriormente estão resumidamente apresentadas na Tabela 2.19.

Tabela 2.19 – Características dos principais processos de reciclagem química de resíduos sólidos

Incorporação de polímero no resíduo de
Maximizar a
Maximizar a decomposição
por ação de catalisador
Maximizar a

Objetivo do processo		Maximizar a decomposição térmica de resíduos sólidos em gases e condensados.	Maximizar a conversão de resíduos a gases combustíveis de elevado poder calorífico, principalmente H ₂ , CO e CH ₄ .	Maximizar a decomposição por adição de hidrogênio fornecendo produtos livres de heteroátomos	Recuperação do solvente por adição do monômero	Maximizar a conversão de resíduos a gases combustíveis de elevado poder calorífico, principalmente H ₂ , CO e CH ₄ .	
Condições de Operação	Gás reagente	Nenhum	Catalisador	Ar, oxigênio puro, água supercrítica, CO ₂ ou vapor.	H ₂ (pode usar catalisador)	Nenhum (solventes utilizados: metanol supercrítico, etileno glicol)	
	Temperatura	400 a 800 °C	350 a 470°C	Entre 550 e 900 °C (utilizando ar) e 1000 e 1600 °C	400 a 450°C	200 – 350 °C (pode ocorrer a 450°C: glicólise supercrítica)	
	Pressão	Levemente pressurizada	Geralmente atmosférica	Geralmente atmosférica ou levemente pressurizada	~100 bar ou maiores (300-400 bar)	30 a 150 bar	
Produtos	Gás	CO, H ₂ , CH ₂ e outros hidrocarbonetos ¹	CO, H ₂ , CH ₂ e outros hidrocarbonetos ¹	Gás de síntese (CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄)	Gás leve fora de especificação	Nenhum	
	Líquidos	Olefinas pesadas, graxas	Olefinas leves (C3-C5) ou destilados intermediários (gasóleo e gasolina), dependendo da força ácida do catalisador*	Nenhum	Óleo cru sintético livre de cloro, contendo nafta, gasóleo e destilados pesados	BHET, terephthalate disodic, dimetil terephthalate and ethylene glycol	
	Poluentes	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, alcatrão, particulados.	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, alcatrão, particulados.	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, COS, alcatrão, alcalinos, particulados	HCl	A depender do processo de solvólise utilizado	Depende da carga incorporada no polímero (ex: pó inorgânico)
	Sólidos	Às vezes possui quantidade desprezível de carvão. As cinzas são tratadas e dispostas como resíduo industrial especial.	Coque e cinzas, que são tratadas e dispostas como resíduo industrial especial	As cinzas de fundo são geralmente produzidas pela escória vitrificada, que pode ser utilizada como material para construção de rodovias.	Resíduo sólido hidrogenado contendo cinzas, metais e sais inertes. Pode ser misturado com carvão para produção de coque	A caracterização dos resíduos sólidos vai depender do tipo d processo de solvólise aplicado	Depende da carga incorporada no polímero
Limpeza do gás		Pode-se limpar o gás produzido para atender a padrões de processos químicos.	Pode-se limpar o gás produzido para atender a padrões de processos químicos.	Pode-se limpar o gás de síntese produzido para atender a padrões de processos químicos.	Gás fora de especificação é enviado à limpeza para remoção de H ₂ S e amônia	NI	NI
Ativo		272 libras/ton ** (processo BP)	160 euro/ton (planta BASF de capacidade de 300.000 ton/ano)	90 a 135 euro/ton ** (processo Texaco)	250 euro/ton ** (processo da Veba Öl, excluindo coleta e pré-tratamento do resíduo)	225 dólares/ton ** (processo Fuji)	NI

¹ a degradação catalítica fornece maiores quantidades de gás (cerca de 50%) e de gasolina (cerca de 15%), menores quantidades de gasóleo e de coque (cerca de 10%) do que a degradação térmica, que leva à maior produção de líquidos pesados e menor produção de produtos gasosos e de coque.
 NI: Não informado

Notou-se que a maioria dos trabalhos está envolvida com poliolefinas (PP e PE de baixa e alta densidade). Observaram-se alguns trabalhos envolvendo PS, PET, resíduos eletroeletrônicos e alguns que tratam PVC; porém, este último aparece mais como um desafio pela presença de cloro do que como uma oportunidade tecnológica. O motivo para o grande número de trabalhos com poliolefinas está provavelmente relacionado ao fato de que as poliolefinas representam maior aplicação em bens de consumo, em particular embalagens e, portanto, maior demanda. Segundo a ABIPLAST (2014), cerca de 60% da demanda de produtos plásticos no Brasil utilizam poliolefinas. Dessa forma, grande quantidade de resíduos é gerada, o que de um lado cria uma problemática ambiental e social, mas por outro viabiliza o desenvolvimento da indústria de reciclagem desses materiais. No entanto, é importante ter o conhecimento da influência de outros tipos de materiais plásticos no processo, pois na maioria das vezes os resíduos coletados contêm vários tipos de polímeros misturados.

Pôde-se observar também nos trabalhos apresentados que as grandes dificuldades encontradas estão relacionadas à obtenção de um produto de alta qualidade que seja capaz de retornar ao mercado de forma competitiva; isto é, com valor econômico atrativo para justificar investimento por parte das empresas. Levar o projeto do nível laboratorial para nível industrial representa um dos maiores desafios da indústria de reciclagem. Este desafio ocorre em grande parte pela carência, pela insuficiência ou ainda pelo elevado custo do sistema de separação e coleta de resíduos sólidos. Sem um sistema eficiente e completo, as unidades industriais não terão matéria-prima necessária para operar de forma contínua e economicamente viável.

Pode-se concluir dos estudos apresentados nesta revisão que foi colocado grande esforço no que diz respeito a detalhar o máximo possível a carga⁴, as variáveis de operação do processo e os produtos finais obtidos. Da mesma forma, foram desenvolvidas soluções tecnológicas para lidar com os problemas encontrados relacionados e à contaminação da carga e dos produtos obtidos.

Por fim, é nítido que os processos vêm avançando e novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para solucionar o problema da grande quantidade de resíduos plásticos gerada. No entanto, ainda existem limitações e desafios, deixando claro que os processos precisam ser melhorados por meio da combinação de um aumento apropriado da escala

⁴ Quando colocado apenas "carga", o termo se refere à carga de entrada no processo.

P e PE de
resíduos
como um
ativo para
lo ao fato
particular
le 60% da
a, grande
mbiental e
m desses
s tipos de
os contém

ficuldades
seja capaz
ativo para
torial para
gem. Este
lo elevado
eficiente e
ar de forma

ado grande
ariáveis de
envolvidas
nados e à

vêm sendo
s plásticos
s processos
lo da escala

da unidade e de uma análise mais detalhada dos produtos gerados, tornando o processo lucrativo. O mercado de resíduos sólidos está crescendo significativamente e as empresas devem se preparar adequadamente para acompanhar esse crescimento.

Capítulo III

Avaliação de Impactos

Este capítulo tem como objetivo apresentar os principais fundamentos da técnica de avaliação de impactos de processos e produtos, com ênfase para a ferramenta de Análise de Ciclo de Vida (ACV). A apresentação e descrição detalhada desta técnica é importante, pois, como colocado no Capítulo I, a avaliação de impactos ambientais é a forma como os processos de reciclagem química serão comparados entre si e com outras técnicas de recuperação e destinação de resíduos sólidos. Portanto, serão abordadas as etapas que compreendem essa metodologia de avaliação, os principais *softwares* e métodos de cálculo utilizados, algumas bases de dados e os maiores desafios e limitações encontrados. Ademais, será apresentada a importância do uso desta ferramenta para análise de processos de reciclagem, com a revisão de alguns trabalhos da literatura.

3.1. Fundamentos teóricos da avaliação de impactos

3.1.1. Introdução

O ser humano utiliza os recursos naturais desde a sua origem, uma vez que a vida não é possível sem eles. O uso dos recursos naturais se acentuou com a descoberta do fogo e tornou-se exploratório com o desenvolvimento tecnológico impulsivo para atender a uma demanda humana muitas vezes consumista e extravagante. O meio ambiente, cuja existência é muito anterior à humanidade, vem sendo profundamente transformado e desrespeitosamente explorado. No entanto, o conceito de natureza como fonte inesgotável de recursos econômicos começa a dar lugar a uma postura sustentável e de equilíbrio, imposta pelo esgotamento da fonte explorada. É dentro desse contexto, portanto, que surge a necessidade de avaliação dos impactos que um processo, sistema ou um produto exercem sobre o meio, mostrando um diagnóstico nos âmbitos ambiental, econômico e social que permita, não só obter a consciência do impacto causado, mas também tomar as decisões cabíveis rumo ao desenvolvimento sustentável.

Um dos critérios mais importantes para decidir sobre qual é a opção mais sustentável para o gerenciamento de resíduos é a avaliação dos impactos ambientais, econômicos e, quando possível, sociais.

3.1.2. Definição

Quando a avaliação de impactos é realizada soa respeito de um projeto ou uma política, ela pode ser definida como o processo de identificação das consequências futuras de uma ação atual ou proposta, compreendendo os processos de identificação, predição, avaliação e mitigação de efeitos relevantes de propostas de desenvolvimentos, antes da tomada de decisões e da realização de acordos, de acordo com a IAIA (*International Association for Impact Assessment*). A Comissão Europeia ressalta ainda que a avaliação de impactos é uma ferramenta chave para a preparação consistente de propostas de políticas, pois prepara evidências que suportam o processo de tomada de decisão ao avaliar os possíveis impactos das ações propostas (Comissão Europeia, 2009). Nesse caso, a avaliação de impactos (AI) constitui uma metodologia em torno da qual são definidos certos métodos de avaliação, que são operacionalizados com o uso de técnicas de avaliação (Tamborra, 2002; Pimentel, et al., 1992).

Quando a avaliação de impactos é aplicada a produtos e processos, ela pode ser é definida como uma ferramenta para o melhor acompanhamento dos ciclos de produção e para identificação de alternativas de interação entre processos. Dessa forma, é possível promover mudanças tecnológicas fundamentais na produção, nos produtos e em serviços. Os métodos e as técnicas de avaliação de impactos de produtos e processos envolvem o tratamento do conjunto dos aspectos ambientais, econômicos e sociais e se estruturaram de forma a coletar, analisar, comparar e organizar informações e dados sobre impactos ambientais. A técnica que é mais utilizada atualmente para avaliação de impactos de produtos e processos é a Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) (Takeda, 2008). Esta técnica será abordada em detalhes adiante.

3.1.3. Por que avaliar os impactos dos resíduos plásticos?

A prática de avaliação de impactos pode ocorrer em nível de projeto, com particular ênfase em grandes projetos, e em nível de produtos. Infelizmente, nem todos os países introduziram o planejamento ou desenvolvimento de uma legislação de controle para requerer a rotina de uso da avaliação de impactos. Essa lacuna foi observada pelo grupo do Banco Mundial que desenvolveu políticas de salvaguarda, incluindo procedimentos de avaliação ambiental e social. No entanto, como vários projetos do grupo declinaram significativamente nos anos, algumas políticas, incluindo as provisões da avaliação de impacto (AI), foram marginalizadas, levando projetos grandes a seguirem sem uma avaliação ambiental e social. A solução foi encorajar outros fundos (instituições financeiras privadas e agências bilaterais) a adotar exigências similares para a avaliação ambiental e social (Morgan, 2012).

A avaliação de impactos também é aplicada em nível de produto, caracterizando os impactos que este pode causar e permitindo que os consumidores tenham conhecimento do percurso que um produto percorre até chegar ao comércio. Dessa forma, pode-se modificar características do projeto do produto, atribuindo a estes aspectos que oferecem menos riscos ao meio ambiente e a seus usuários, e que atendam aos princípios de sustentabilidade e às normas ambientais, propondo, por exemplo, a utilização de materiais menos agressivos ao meio ambiente e o uso racional e otimizado de energia e matérias-primas. Além disso, com base nos resultados da avaliação de impactos podem-se propor estratégias para o desenvolvimento de produtos com a finalidade de prolongar sua vida útil, facilitar sua desmontagem para o aproveitamento de seus componentes e possibilitar a reciclagem de seus materiais. Pode-se utilizar o projeto para desmontagem, por exemplo, para permitir a recuperação de partes no emprego em outros produtos, eliminando a necessidade de fabricar essas partes novamente, reduzindo assim, a utilização de matéria-prima e a geração de resíduos (Assis, 2009).

A economia circular enxerga os resíduos plásticos como uma fonte sustentável de carbono, mostrando uma nova perspectiva ao mercado. Dados o enorme potencial calorífico do plástico, a grande quantidade de resíduos gerada e a perspectiva de contínuo aumento da quantidade de resíduos plásticos, o reaproveitamento e o reprocessamento termoquímico dos plásticos constitui um caminho não somente interessante, mas

fundamental. No caso da reciclagem mecânica, além de trazer uma solução para os problemas dos resíduos plásticos, a quantidade de energia é comumente menor do que requerida para a produção da matéria-prima virgem.

O Instituto de Ecologia Aplicada de Freiburg, Darmstadt e de Berlim, na Alemanha, afirma que a reciclagem química dos materiais plásticos forma um setor emergente com grande potencial de desenvolvimento. Além disso, afirma que esse desenvolvimento e a inovação são regidos principalmente pela legislação ambiental (Wollny e Schmied, 2000).

A promoção do desenvolvimento sustentável requer mudanças na economia, rumo a um sistema de ciclos fechados de produção e de consumo. Para isso, são necessárias estratégias que incluam reuso e reintegração de produtos e componentes, reciclagem de material e recuperação energética, além de aumento de rendimento por novas tecnologias de produção ou por otimização das tecnologias atuais e da utilização de menores quantidades de material para fabricação de produtos. Todas essas questões visam a reduzir a taxa de entrada de materiais no ciclo de produção e consumo, movimento também conhecido como *desmaterialização* (Yabar, et al., 2007).

Existe, portanto, um consenso geral em relação ao fato de que os resíduos plásticos devem ser reciclados. No entanto, a discussão ainda está aberta em relação à maneira como esses resíduos, misturados e contaminados no lixo urbano, devem ser apropriadamente gerenciados. É fundamental avaliar quando, e se, os benefícios da reciclagem ou da recuperação de tais correntes residuais compensam economicamente e ambientalmente os esforços da coleta seletiva e do tratamento. Além disso, a reciclagem consome energia, que constitui a principal fonte de impactos ambientais, e gera emissões, que incluem poluentes convencionais (que podem ser tratados) e gases de efeito estufa. Dessa forma, é imprescindível a realização de uma análise de ecoeficiência, que avalie todas as etapas da vida de um material plástico, incluindo a etapa de reciclagem, contabilizando aspectos ambientais, econômicos e sociais, permitindo verificar a viabilidade e a otimização do processo, a fim de ajustá-lo às demandas e aos sistemas locais de uma região.

Como a sustentabilidade é determinada por um conjunto de fatores (econômicos, sociais e ambientais), não é possível avaliá-la em um determinado sistema com base em um único indicador ou em indicadores de um único aspecto. Um processo pode englobar

uma série de correntes, reações, parâmetros operacionais, equipamentos, pessoas e, claro, capital. Todos esses itens fazem parte da cena projetada nas unidades industriais e laboratoriais e devem impreterivelmente ser considerados em uma análise de sustentabilidade de viabilidade ambiental, econômica e social (Siche, et al., 2007).

Sistemas de reciclagem são complexos e, portanto, são de difícil mensuração em relação aos impactos causados. Existem diferentes opções de processo e a logística de transporte e coleta varia conforme o gerenciamento de cada região. Portanto, pode-se imaginar quão desafiador é o desenvolvimento de um modelo que seja aplicável a qualquer sistema de reciclagem. Dessa forma, as seguintes perguntas podem ser colocadas (Van Helzen, et al., 2013):

- Qual é a correta descrição tecnológica da cadeia de reciclagem em termos de fluxo mássico e energético?
- Qual é a correta descrição logística da rede de reciclagem?
- Quais são as consequências ambientais da cadeia de reciclagem?
- Quais são os custos econômicos associados à cadeia de reciclagem?
- Quais são as consequências sociais da cadeia de reciclagem?

Portanto, a avaliação de impactos de uma cadeia de reciclagem deve levar em consideração todos os aspectos citados anteriormente. Os impactos devem ser descritos em termos qualitativos, quantitativos e monetários, quando estimativas confiáveis são possíveis de serem realizadas. Expressar todos os impactos em termos monetários torna mais fácil a comparação entre diferentes impactos, uma vez que todos ficam expressos numa mesma base. No entanto, nem todos os impactos são fáceis de serem quantificados dessa forma, de maneira que o esforço deve ser o de descrevê-los e quantificá-los em seus próprios termos ou buscar uma forma de colocá-los numa mesma base (Tamborra, 2002).

Existe uma grande preocupação em diversos países com relação à baixa qualidade de informação de avaliação de impactos. Tal fato pode estar relacionado a problemas de acordos institucionais, baixo nível de comprometimento pelos proponentes ou questões como a natureza, extensão e qualidade de treinamento e capacidade nessa área (ou todos esses elementos juntos). O número de avaliações de impacto só pode aumentar, à medida que aumentem as preocupações com questões-chave, como as mudanças climáticas,

permitir
avaliação
processo
(Morgan

3.2. Ferr

N
primeira
do proce
momento
ao meio e

A
falta de d
benefício
estão disp

Existem
impactos
todas essa
(ACV ou,
mais com
processos

emprendi
processo a
que existe

ou no uso
base em E

significati
o berço at

um determ

permitindo a análise antecipatória nos processos de decisão. Ou seja, mecanismos de avaliação de impacto devem fazer parte integral no desenvolvimento e projeto de processos e não devem ser deixados para a etapa final, antes da implementação do projeto (Morgan, 2012).

3.2. Ferramentas de avaliação de impactos

Nos projetos de processos químicos tradicionais, a atenção é colocada primeiramente na minimização de custos, enquanto os impactos ambientais e/ou sociais do processo são geralmente colocados em segundo plano. Isso pode, em diversos momentos, levar à produção de grandes quantidades de resíduos e de impactos “evitáveis” ao meio ambiente (EPA, 2006).

A avaliação de impactos deve ser conduzida quase sempre independentemente da falta de dados, sendo realizada segundo diferentes abordagens, como análise de custo-benefício, análise de custo-eficiência ou análise multicritério. Outros métodos também estão disponíveis, como análise de risco e a análise de risco cruzada (Tamborra, 2002). Existem inúmeras ferramentas que foram desenvolvidas para realizar a avaliação de impactos de processos, produtos e serviços. Para fins deste trabalho, não serão abordadas todas essas ferramentas, mas será dada ênfase à ferramenta de avaliação de ciclo de vida (ACV ou, em inglês, LCA, *Life Cycle Assessment*), considerada como uma das propostas mais completas em relação ao mapeamento dos impactos ambientais relacionados aos processos produtivos e aos produtos, tanto na fase de implementação de um empreendimento quanto durante a operação do processo. A ACV faz uma avaliação do processo ao longo de toda a cadeia de suprimentos, buscando apontar os momentos em que existe uma discrepância em relação a algum impacto ambiental presente no processo ou no uso do produto. Os modelos dentro da ferramenta de ACV são construídos com base em Banco de Dados que permitem uma avaliação quantitativa bastante eficiente e significativa dentro do cenário ambiental. O uso do conceito de análise do produto desde o *berço até o tumulto* (*cradle-to-grave*) permite o conhecimento da pegada ecológica de um determinado produto ou processo (Sikdar, et al., 2004).

3.2.1. A ferramenta de Análise de Ciclo de Vida (ACV)

Pensamento de ciclo de vida

A ACV está contextualizada dentro do **Pensamento de Ciclo de Vida** (*Life Cycle Thinking*), que surgiu como uma linha evolutiva natural de pensamento ambiental. Inicialmente, o pensamento ambiental era caracterizado por reação e tratamento com ações que representavam custos e responsabilidades, caracterizados pelas técnicas de diluição dos impactos ambientais gerados pelo sistema produtivo e pelo tratamento *end-of-pipe* (tratamento de fim de tubo). Com o passar dos anos e com a mudanças em toda a forma de pensar da sociedade e das empresas, foi-se evoluindo para a antecipação e prevenção com ações de representam ganhos econômicos e responsabilidade ambiental, caracterizados pelas técnicas de prevenção da poluição e produção mais limpa, até chegar ao pensamento de ciclo de vida (Ibict, 2017) O Pensamento de Ciclo de Vida, portanto, é uma modificação da visão sobre impacto ambiental, porque diferentemente das outras abordagens até então utilizadas, vai além das fronteiras da indústria e dos processos de manufatura e inclui todos os fatores sociais, econômicos e ambientais relacionados ao ciclo de vida do produto, desde a concepção do produto até a sua destinação e disposição final. A indústria, portanto, deve considerar todos os impactos referentes às etapas do ciclo de vida do produto, gerando, dessa forma, uma preocupação por parte das indústrias em reduzir os impactos da produção do produto e em dispor os resíduos de forma correta e adequada no meio ambiente (Life Cycle Initiative, 2017). A seguir, esta ferramenta de ACV é apresentada com mais detalhes.

Definição

A ACV pode ser definida como uma compilação e avaliação de entradas, saídas e impactos ambientais potenciais de um sistema de produto ao longo do seu ciclo de vida. A ACV consiste em uma metodologia analítica de avaliação quantitativa e qualitativa dos impactos ambientais de um produto, de um serviço ou de um processo ao longo do seu ciclo de vida. Quantifica-se toda a energia, recursos requeridos e poluentes emitidos de

um produto ou processo, desde a extração (berço) até a disposição final (túmulo), avaliando os impactos associados (International Standard, 2006).

Uma das ferramentas mais desenvolvidas para avaliação ambiental e para avaliação do desempenho das tecnologias, a ACV auxilia a identificação de oportunidades para melhorar os aspectos ambientais dos produtos em diferentes pontos do ciclo de vida, auxiliando o processo de tomada de decisões por parte de indústrias, órgãos governamentais e não governamentais e na seleção de indicadores relevantes de desempenho econômico, entre outros (Wollny, et al., 2000). A técnica pode ser utilizada para reunir informações ambientais de um produto, para quantificar os impactos ambientais ao longo de ciclo de vida, para avaliar os efeitos sobre a disponibilidade de recursos e técnicas de gestão de resíduos, identificar oportunidades de melhorias dos aspectos ambientais de produtos em vários pontos do ciclo de vida e ajudar o desenvolvimento de políticas de longo prazo em relação ao uso de materiais, conservação de recursos e redução de impactos ambientais durante o ciclo de vida de um produto. Além disso, a ACV pode ser utilizada para comparar produtos funcionalmente equivalentes, auxiliando o processo de tomada de decisões na indústria, governo e ONGs, o planejamento estratégico, a definição de prioridades e o desenvolvimento de projetos de processos e produtos (Ibict, 2017).

Deve-se ressaltar, no entanto, que a ferramenta de ACV consiste num modelo e, dessa forma, corresponde a uma simplificação da realidade, o que significa que a realidade será sempre distorcida em algum nível. O desafio para um usuário de ACV é desenvolver um modelo de tal forma que as simplificações e distorções não influenciem muito os resultados (Goedkoop, et al., 2013).

Normatização

A metodologia de ACV foi padronizada pela série ISO 14040:2006, que descreve os princípios e a estrutura para a ACV, incluindo a definição do objetivo e do escopo, o inventário de ciclo de vida (ICV), a avaliação de impacto de ciclo de vida (AICV), a interpretação do ciclo de vida, a elaboração do relatório, a análise crítica da ACV e das limitações da ACV, a relação entre as fases da ACV e as condições de uso das escolhas de valor e dos elementos opcionais. A norma ISO 14040 define os princípios e os cenários da ferramenta de avaliação de ciclo de vida, apresentando como a ferramenta analisa os

aspectos econômicos e os potenciais impactos por toda a vida de um produto (isto é, *do berço ao túmulo*) desde a aquisição da matéria prima até a produção, uso, disposição do produto final e reuso/reciclagem. As categorias gerais ou impactos que devem ser considerados incluem o uso de recursos, os danos à saúde humana e as consequências ecológicas (ISO, 2006).

Quando se avaliam cenários ou tecnologias, cujo produto ou co-produto é reaproveitado no mesmo ciclo de vida ou em outro ciclo de vida, a avaliação de impactos ambientais é um pouco diferente. Nestes casos, recomenda-se que aspectos adicionais como a energia gerada e a recuperação de matéria-prima secundária sejam identificados. Por exemplo, no caso da reciclagem em que se recupere energia ou um material intermediário, o ganho ambiental deve ser contabilizado por uma geração complementar de energia ou por um sistema de produção de material, criando assim um bônus para os sistemas de recuperação (Wollny, et al., 2000). Por meio do uso da ferramenta de ACV, os impactos ambientais desses sistemas complexos podem ser analisados e calculados com base em um modelo.

Outras normas descrevem a técnica de ACV em detalhes e especificam metodologias para as fases individuais da ACV:

- ISO 14044:2009: especifica os requisitos e fornece orientações mais específicas para as fases citadas na ISO 14040:2006;
- ISO/TR 14047:2012: fornece exemplos para ilustrar a prática atual de avaliação de impactos do ciclo de vida, de acordo com a ISO 14044:2006;
- ISO/TS 14048:2012: estabelece os requisitos e uma estrutura para um formato de documentação de dados, a serem utilizados para a produção de uma transparente e inequívoca documentação, e faz o intercâmbio dos dados da ACV e do ICV, permitindo assim a documentação consistente dos dados, a elaboração de relatórios de coleta de dados, os cálculos de dados e de qualidade dos dados, por intermédio da especificação e estruturação das informações relevantes.
- ISO/TR 14049/2012: fornece exemplos sobre as práticas necessárias para a realização das fases de Definição do Objetivo e Escopo e da análise do ICV, como forma de satisfazer certas disposições da norma ISO 14044:2006;
- ISO 14025: baseada na ISO 14040/44, introduz dois conceitos: Regras de Categoria de Produto (PCR) e Declarações de Produtos Ambientais (EPD). O

primeiro consiste em orientações específicas para o cálculo de impactos ambientais de produtos numa mesma categoria, como, por exemplo, a unidade funcional que deve ser usada, o banco de dados que deve ser usado, entre outras. O segundo consiste em um documento conciso que contém informações relevantes sobre um produto.

É importante salientar que o principal propósito para criação da ferramenta de ACV era comparar produtos existentes e bem conhecidos; portanto, a maioria dos estudos de ACV foi desenvolvida sob condições e estimativas específicas, como distâncias percorridas por transportes, quotas de reciclagem, estrutura existente para gerenciamento de resíduos e padrões estabelecido para embalagens, dentre outros.

Fases da ACV

Uma avaliação de ciclo de vida apresenta uma estrutura dinâmica composta por 4 (quatro) etapas principais, conforme mostra a Figura 3.1.

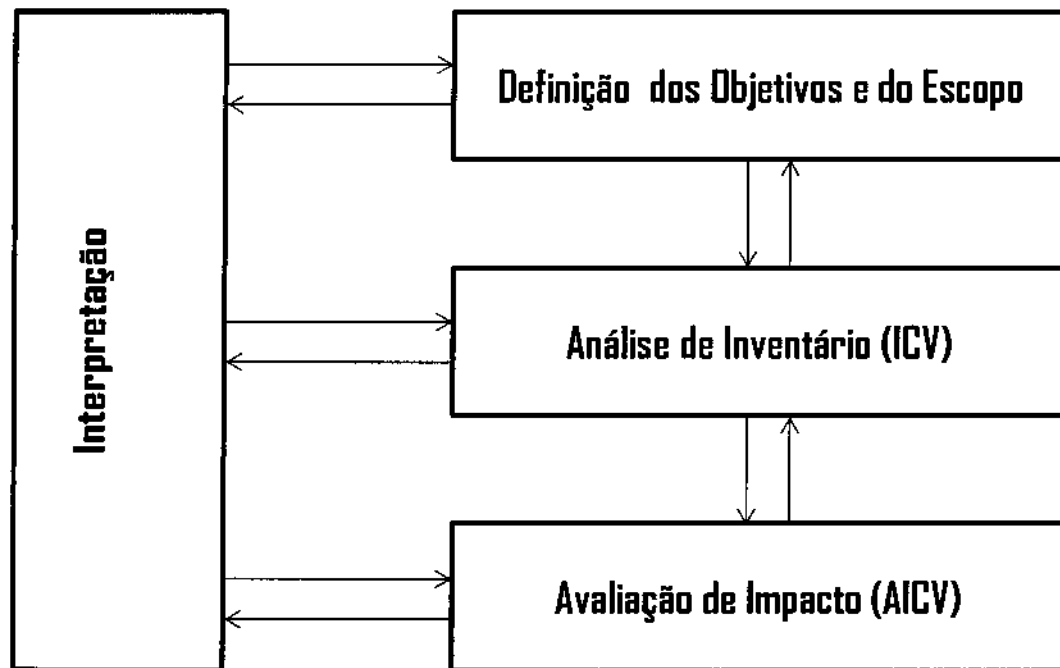


Figura 3.1 - Fases da ACV. Adaptado de Chehebe (1998) e UNEP (2011)

A primeira etapa de uma ACV é a definição do objetivo e escopo do estudo. Um objetivo e escopo claros são fundamentais para a continuidade consistente das avaliações, uma vez que todos os aspectos e suposições definidos nessa etapa são considerados em todas as próximas fases da ACV. De forma geral, o objetivo do estudo da ACV inclui a aplicação pretendida, as principais razões para a realização do estudo, o público-alvo e a definição se existe a intenção ou não de tornar a comparação pública.

O **escopo** deve identificar e descrever os diversos elementos cruciais para a realização de um estudo de caso, como (ISO, 2009):

- (i) a função, a unidade funcional e o fluxo de referência;
- (ii) os sistemas de produto e a fronteira do sistema;
- (iii) os procedimentos de alocação;
- (iv) as categorias de impacto;
- (v) os requisitos de dados;
- (vi) as suposições e limitações do estudo;
- (vii) os requisitos da qualidade de dados;
- (viii) o tipo de revisão crítica;
- (ix) o tipo de formato de relatório.

É importante lembrar que a ACV é uma técnica iterativa; portanto, o objetivo e o escopo do estudo podem necessitar ser modificados durante a condução da análise à medida que mais informações são obtidas (PRÉ CONSULTANTS, 2010). Cada elemento do escopo está definido a seguir.

A **função** consiste na definição do papel que o produto ou sistema desempenha e a **unidade funcional** é a unidade base para a quantificação da função (ou funções) identificada(s). A unidade funcional fornece uma referência quantitativa das entradas e saídas do sistema analisado e seu estabelecimento é de fundamental relevância, pois permite que todas as atividades e serviços possam ser analisados e comparados com base em uma mesma unidade (Rebitzer, et al., 2004). Como exemplo de unidade funcional, podem-se citar barris de petróleo produzidos por barris de petróleo extraídos, no caso de uma indústria de exploração e produção *offshore*. É importante enfatizar que a unidade funcional é o principal conceito em um estudo de comparação de diversas alternativas, uma vez que permite a comparação em uma mesma base e, portanto, deve ser

cuidadosamente determinada. Dessa forma, a unidade funcional deve ser claramente definida e mensurável, para assegurar que a comparabilidade dos resultados seja praticamente crítica quando diferentes sistemas estão sendo avaliados. Muitas das discrepâncias aparentes entre estudos ACV relatados na literatura surgem porque os sistemas não foram especificados convenientemente numa base comparável ou porque sistemas diferentes estão sendo comparados (Campos, 2012; ISO, 2009).

O **fluxo de referência** é outro parâmetro a ser definido nesta etapa inicial. Ele consiste na quantidade de produto necessária para atender a unidade funcional, exercendo a função identificada. Por exemplo, se para produzir uma xícara de plástico (produto) para servir doses de café (função), a unidade funcional for 1000 doses de café, então o fluxo de referência poderia ser 1000 xícaras (Ribeiro, 2009).

O **sistema de produto** compreende o conjunto de unidades de processos, conectados material e energeticamente, e que realiza uma ou mais funções definidas. Além do sistema, a **fronteira do sistema** deve ser bem definida, pois ela determina todos os processos e os fluxos ambientais de entrada e saída a serem considerados no estudo da ACV. Além dos processos poderem estar inter-relacionados de forma complexa, a definição da fronteira do estudo constitui uma decisão subjetiva, exigindo que os critérios adotados para a demarcação sejam claramente definidos. GOEDKOOOP et al. (2013) sugerem desenhar um diagrama do sistema e identificar as fronteiras do mesmo, considerando-se então se os bens de capital produzidos e dispostos serão incluídos e quais são as fronteiras com a natureza. As fronteiras são formuladas com base no escopo e podem ser reformuladas na medida em que novos dados são coletados. As fronteiras podem ser entre o sistema e o ambiente, entre o sistema e um ou mais outros sistemas relacionados, e pode ser também entre processos relevantes e irrelevantes, para abordar a remoção dos processos da análise. Dessa forma, todos os dados de saída e entrada, que são relacionados com a unidade funcional e limitados de acordo com a fronteira do sistema, são coletados e quantificados (Valt, 2004). São consideradas quatro diferentes abordagens de análises de ciclo de vida que irão nortear a definição das fronteiras do sistema, são elas (Ibict, 2017):

- Análise berço-portão (*cradle-to-gate*): análise desde a extração dos recursos até o portão da fábrica. Não se consideram alguns estágios finais, como o uso e a disposição final do produto.

- Análise portão-portão (*gate-to-gate*): análise do processo de manufatura do produto. Não se consideram todos ou alguns estágios iniciais finais;
- Análise portão-túmulo (*gate-to-grave*): foco na disposição final do produto. Não se considera impactos da obtenção dos recursos;
- Análise berço ao túmulo (*cradle-to-grave*): análise completa desde extração das matérias primas até a fase de eliminação/disposição final do produto.

Os **procedimentos de alocação** também fazem parte da definição do escopo e, de forma bem resumida, consistem na repartição dos fluxos de entrada ou saída de um processo ou sistema de produto entre o sistema de produto em estudo e outro(s) sistema(s) de produto. Alocar ou dividir as cargas ambientais entre os diversos co-produtos ou processos com múltiplas entradas ou saídas tem sido um desafio muito discutido na metodologia de ACV (Nicholson, et al., 2009). Na alocação, as entradas e saídas devem ser alocadas aos diferentes produtos de acordo com critérios claramente definidos e a soma das entradas e saídas de um processo elementar que são alocadas deve ser igual à soma dessas entradas e saídas antes da alocação. O fator de alocação pode ser baseado em critérios físicos, como massa ou energia, ou em critérios econômicos, como o valor de mercado dos produtos. É fundamental que estes critérios estejam documentados e explicados em conjunto com o procedimento de alocação. O estudo deve identificar os processos compartilhados com outros sistemas e tratá-los (PRÉ CONSULTANTS, 2010; Ribeiro, 2009).

Antes de citarmos os principais procedimentos de alocação, é importante deixar claro que a norma ISO 14044:2009 coloca como prioritário evitar a alocação, sempre que possível, por meio de: i) divisão dos processos elementares a serem alocados em dois ou mais subprocessos e coleta de dados de entrada e saída relacionados a esses subprocessos; ou ii) expansão do sistema de produto, de modo a incluir as funções adicionais relacionadas aos co-produtos. Quando a alocação não puder ser evitada, convém que as entradas e saídas do sistema sejam subdivididas entre seus diferentes produtos ou funções, de maneira a refletir as relações físicas subjacentes entre eles; isto é, convém que seja refletida a maneira pela qual as entradas e saídas são alteradas por mudanças quantitativas nos produtos ou funções providos pelo sistema. Quando uma relação física por si só não puder ser estabelecida ou usada como base para a alocação, convém que as entradas sejam

alocadas entre os produtos e funções de uma maneira que reflita outras relações entre eles. Por exemplo, dados de entrada e saída podem ser alocados entre co-produtos proporcionalmente ao seu valor econômico (ISO, 2009).

Existem alguns procedimentos de alocação aplicáveis à reciclagem, como por exemplo, método de alocação de ciclo fechado, método de substituição, método 50%/50% e o método *cut-off*. Não convém neste momento descrever em detalhes cada método. Para mais detalhes sobre cada método, o trabalho de NICHOLSON et al. (2009) pode ser consultado. Quando se analisam processos de reciclagem, em particular para os processos de recuperação entre o sistema de produto original e o subsequente, a fronteira do sistema deve ser identificada e explicada, assegurando-se que os princípios de alocação sejam respeitados. Vale considerar nesses casos que a reciclagem pode implicar que as entradas e saídas associadas a processos elementares para extração e processamento de matérias-primas e disposição final de produtos sejam compartilhadas por mais de um sistema de produto. Dessa forma, convém que cuidados específicos sejam tomados ao se definir a fronteira do sistema no que diz respeito a processos de recuperação (Campos, 2012). O reuso e a reciclagem podem alterar as propriedades inerentes de materiais no uso subsequente, requerendo que seja redobrada a atenção em sistemas deste tipo.

A etapa seguinte à definição do procedimento de alocação é a seleção das **categorias de impacto**, dos indicadores de categoria e dos modelos de caracterização. De acordo com a norma ISO ABNT NBR 14044:2009, a seleção das categorias de impacto deve ser consistente com o objetivo e escopo da ACV. A seleção de categorias de impacto deve refletir um conjunto abrangente de questões ambientais relacionadas ao sistema de produto em estudo, levando em consideração o objetivo e escopo. É importante também descrever o mecanismo ambiental e o modelo de caracterização que correlacionam os resultados do ICV ao indicador de categoria e fornecem uma base para os fatores de caracterização. Ademais, a adequação do modelo de caracterização usado para obter o indicador de categoria no contexto do objetivo e escopo do estudo também deve ser descrita (ISO, 2009).

Cada categoria de impacto está associada a um mecanismo ambiental, os quais são definidos como formas de quantificar o impacto causado por uma determinada emissão ou consumo de recursos, vinculando os resultados da análise do inventário do ciclo de vida aos indicadores de categoria e aos pontos finais de categoria. Como exemplo

para ilustrar melhor o que um mecanismo ambiental faz, pode-se observar o mecanismo da categoria acidificação, que se inicia com a emissão de gases, como o SO₂ e o NO₂, emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis de fontes móveis ou fixas. A combinação desses gases com o hidrogênio da atmosfera leva à formação de H₂SO₄ e HNO₃, os quais são carregados até corpos hídricos e solo pelas chuvas, causando o aumento da acidez. A acidificação pode ser uma categoria tanto de ponto médio, se o mecanismo for até a medição da acidez dos corpos atingidos, quanto de ponto final, se o mecanismo avançar até os danos causados, por exemplo, nas espécies de peixes atingidas pelo aumento da acidez dos corpos hídricos. A Figura 3.2 ilustra o funcionamento do mecanismo ambiental (Ibict, 2017).

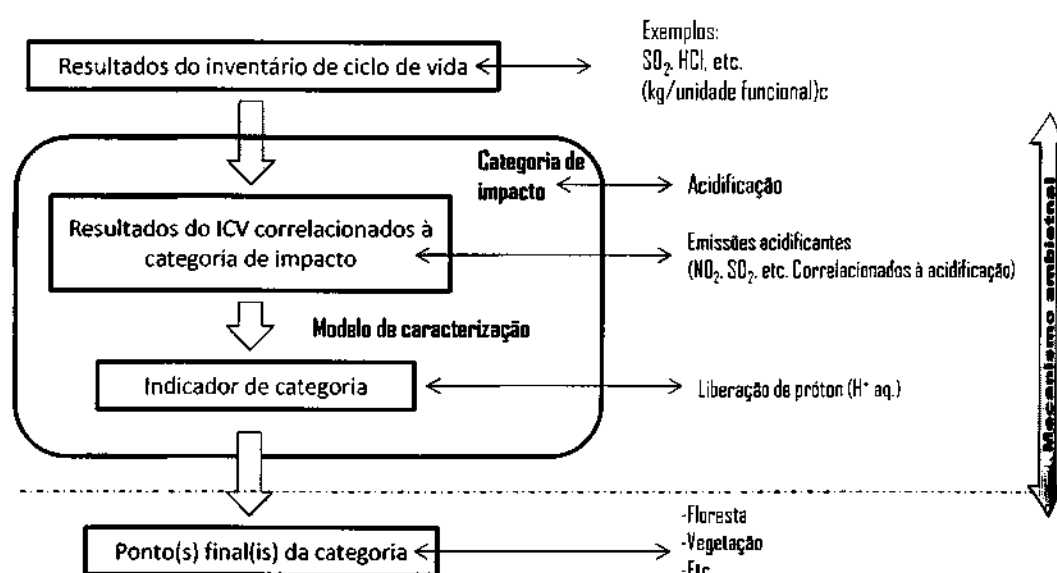


Figura 3.2 – Mecanismo ambiental de categorias de impacto (Ibict, 2017).

Cada categoria de impacto está associada a um mecanismo ambiental próprio. Os modelos de caracterização refletem o mecanismo ambiental, descrevendo a relação entre os resultados do ICV, indicadores de categoria e, em alguns casos, ponto(s) final(is) de categoria. O modelo de caracterização é utilizado para gerar os fatores de caracterização e o mecanismo ambiental é o somatório dos processos ambientais relacionados à caracterização dos impactos (BRASKEM, 2015). Existem diversas metodologias em diferentes estágios de desenvolvimento para a realização da AICV. Estes métodos serão abordados adiante.

Seguindo a etapa de seleção de categorias, a etapa de definição dos **requisitos de dados** é importante para a definição de quais dados devem ser obtidos e da forma como estes dados devem ser obtidos; ou seja, se serão medidos, calculados ou estimados (por especialistas ou com base na literatura). Além dessas opções, os dados também podem ser coletados diretamente ou obtidos de banco de dados. Mais uma vez, os dados selecionados dependem do objetivo e do escopo do estudo de ACV (ILCD, 2011).

Em seguida, deve-se colocar com clareza **as suposições e limitações do estudo**. Como a ACV trata de um modelo, o que se obtém são representações da realidade e, dessa forma, todas as considerações, aproximações, incertezas, etc., do estudo precisam estar registrados com clareza. A necessidade de fazer suposições pode ocorrer na fase de definição da fronteira do sistema, na escolha de categorias de impactos a serem analisadas, na escolha do procedimento de alocação a ser utilizado, entre outros. As limitações do estudo podem estar nos dados desatualizados, no uso de dados fora da realidade do estudo, no uso do balanço de massa, no uso de dados de tecnologias diferentes, etc (Chehebe, 1998).

Ainda dentro do escopo, é fundamental definir os **requisitos de qualidade dos dados**, de forma a permitir que o objetivo e o escopo do estudo sejam alcançados. Dentre outros aspectos, convém que os requisitos de qualidade dos dados abranjam: i) a cobertura temporal, como idade dos dados e período mínimo de tempo durante a qual os dados deveriam ser coletados; ii) a cobertura geográfica, isto é, a área geográfica a partir da qual deveriam ser coletados dados para processos elementares, de modo a satisfazer o objetivo do estudo; iii) a cobertura tecnológica, isto é, a tecnologia específica ou conjunto de tecnologias; iv) a precisão dos dados; v) completeza; vi) consistência; vii) qual a porcentagem dos fluxos que é medida ou estimada, entre outros (Campos, 2012).

A influência de mudanças significativas nos valores dos dados sobre os resultados globais deve ser avaliada, uma vez que foram efetuadas diversas estimativas ao longo da modelagem do ciclo de vida e elas apresentam determinado nível de incerteza. Para avaliar a qualidade dos dados, é comumente utilizado o método da Matriz de Pedigree. Este método foi criado por WEIDEMA e WESNAES (1996) e constitui uma abordagem simplificada de uma avaliação semi-quantitativa de indicadores de qualidade de dados. Esses indicadores avaliam confiabilidade e representatividade de dados, e as correlações geográficas, temporais e tecnológicas. Segundo os autores, esses indicadores devem ser

utilizados para revisar a estratégia de coleta de dados a fim de melhorar a qualidade dos dados coletados. Em combinação com outras estimativas de incerteza, os indicadores podem fornecer melhor avaliação da confiabilidade dos resultados. Portanto, na Matriz Pedigree essas quatro características dos indicadores (confiabilidade, representatividade, correlação geográfica, correlação temporal e correlação tecnológica) são divididas em cinco níveis de qualidade, com pontuações entre 1 e 5. Para mais detalhes sobre a Matriz Pedigree o leitor deve consultar WEIDEMA e WESNAES (1996).

Finalizando a etapa de escopo do estudo, deve-se definir o **tipo de revisão crítica** (se necessário); isto é, deve-se **determinar se a revisão será interna ou externa** (e caso seja externa, se será feita executada por um especialista ou por um painel de revisores), e se será em uma etapa, ao final do estudo, ou em três etapas, após a definição do objetivo, a coleta de dados e as conclusões. A revisão crítica tem como objetivo dar confiabilidade aos resultados de uma ACV (ISO, 2009).

Por fim, deve-se **informar o tipo de formato do relatório final**; isto é, se o relatório será interno ou para terceiros. Independentemente do tipo de relatório a ser feito, os resultados e conclusões da ACV devem ser reportados ao público-alvo de forma completa, precisa e imparcial. Os resultados, dados, métodos, pressupostos e limitações devem ser apresentados de forma transparente e com detalhes suficientes para permitir ao leitor compreender as complexidades e compromissos inerentes à ACV. O relatório deve também permitir que os resultados e a interpretação sejam utilizados de uma forma consistente com os objetivos do estudo. Quando o relatório for destinado a terceiros, os seguintes itens devem ser reportados no relatório: modificações do escopo inicial, conjunto com suas justificativas; fronteira do sistema, incluindo os tipos de entradas e saídas do sistema na forma de fluxos elementares e critérios de decisão; descrição dos processos elementares, incluindo decisões sobre alocação; dados, incluindo decisões sobre dados, detalhes sobre dados individuais e requisitos de qualidade dos dados; escolha de categorias de impacto e indicadores de categoria (Ribeiro, 2009). Requisitos adicionais e orientações para relatórios destinados a terceiros podem ser encontrados na norma ISO 14044:2009 (ISO, 2009).

Com os objetivos e escopo bem definidos, inicia-se a fase de **Análise do Inventário de Ciclo de Vida**. Esta etapa se refere à coleta de dados e procedimentos de cálculos para quantificar entradas de recursos e as saídas (rejeitos materiais e energéticos)

(Ribeiro, 2009). A tarefa mais exigente e demorada na execução da fase da análise de inventário (ou de todo o estudo) é a **coleta de dados**. Os dados devem ser adquiridos para todo o sistema considerado no escopo e devem ser recolhidos em termos de quantidades e tipos de insumos materiais e de tipos e quantidades de insumos energéticos. A descrição de como e onde o dado foi obtido, além de informações adicionais, também é relevante nesse processo. Parte dos dados é denominada "dados de primeiro plano" e são mais específicos e necessários para modelar o sistema de produto. Esses dados podem ser obtidos por meio de questionários a serem respondidos por funcionários da empresa ou por meio de visitas às instalações. Entretanto, o tempo, os recursos limitados e não disponibilidade dos dados internos de uma empresa, algumas vezes não permitem investigações detalhadas, exigindo uma abordagem mais simples (PRÉ CONSULTANTS, 2010). Exemplos de folha de coleta de dados podem ser encontrados na norma ISO 14044:2009 (ISO, 2009).

Uma verificação da **validade dos dados** deve ser conduzida durante o processo de coleta, para confirmar e fornecer evidências de que os requisitos de qualidade dos dados para a aplicação pretendida foram atendidos. A validação pode envolver o estabelecimento, por exemplo, de balanços de massa, balanços de energia e/ou análises comparativas de fatores de emissão. Como cada processo elementar obedece às leis da conservação de massa e energia, balanços de massa e energia representam um recurso útil para a verificação da validade da descrição de um processo elementar. Anomalias evidentes nos dados, identificadas por meio de tais procedimentos de validação, requerem dados alternativos que estejam em conformidade com a seleção de dados.

Os dados podem ser **correlacionados a processos elementares ou à unidade funcional**. Com base no fluxograma e nos fluxos entre processos elementares, os fluxos de todos os processos elementares são relacionados ao fluxo de referência, seja a uma entrada ou saída de produto, seja à unidade funcional (Ibict, 2017). Ainda como parte da análise de inventário, os dados podem ser **agregados**, por exemplo, em dados de substâncias equivalentes com potencial de impacto ambiental semelhante. É importante ressaltar, no entanto, que o nível de agregação deve ser suficiente para satisfazer o objetivo do estudo e que somente substâncias equivalentes e que tenham impactos ambientais similares sejam agregadas. Ademais, deve-se verificar se o método de impacto ambiental consegue trabalhar no nível de agregação adotado. Todos os procedimentos de

agregação devem ser bem documentados. Por fim, com base nos dados coletados, deve-se **refinar a fronteira do sistema** com base nos critérios de corte estabelecidos no escopo do estudo (Guinée, et al., 2001).

Vale notar, no entanto, que a maior parte dos dados é relacionada a materiais genéricos, ao fornecimento de energia, aos sistemas de transportes e de tratamento de resíduos. Esses dados são chamados de dados de fundo e podem tipicamente ser encontrados em bases de dados internacionais, que constituem os **Bancos de Dados** de Inventário de Ciclo de Vida. Esses bancos de dados consistem em um conjunto de dados interrelacionados, organizados de forma a permitir a recuperação da informação e têm a finalidade de gerir vastos conjuntos de informações de modo a facilitar a organização, manutenção e pesquisa de dados (Ibict, 2017).

Existem instituições que conservam bibliotecas com dados para consulta, principalmente para uso genérico, como aqueles relacionados ao consumo de energia, ao transporte e ao gerenciamento de resíduos. Alguns bancos de dados muito consultados estão na Europa, Estados Unidos e Ásia: (i) *German Network on Life Cycle Inventory Data*; (ii) *Thai National LCI Database Project*; (iii) GREET 1.7; (iv) IDEMAT2005; (v) *International Iron and Steel Institute (IISI)*; (vi) Korean LCI e (vii) Ecoinvent (Elcock, 2007). Cada banco de dados e respectivas metodologias correspondem a uma realidade local, com dados e informações de um local específico. Por isso, algum cuidado deve sempre ser tomado em relação ao uso desses dados, com comparações críticas em relação à realidade local a que se refere a análise.

Na América Latina ainda não existem bancos de dados criados para fins de ACV, apesar de alguns programas já estarem presentes em países como Argentina, Colômbia e Brasil. O uso de dados provenientes de banco de dados para estudos de ACV requer bastante atenção ao verificar o quanto os dados encontrados se adequam às necessidades definidas no objetivo e no escopo do estudo de ACV. A construção do banco de dados brasileiro faz parte das atividades do Programa Brasileiro de Avaliação de Ciclo de Vida, o PBACV, que tem o objetivo de apoiar o desenvolvimento sustentável e a competitividade ambiental da produção industrial brasileira e de promover o acesso aos mercados interno e externo, dando continuidade e sustentabilidade às ações de ACV no Brasil. O banco de dados brasileiro ainda está em formação e, portanto, na maioria das vezes os dados disponíveis se referem a uma aproximação para o resto do mundo (Coelho,

2008). Portanto, para a realização da quantificação real da avaliação de impactos de todo o ciclo de vida dos plásticos, pode-se utilizar um dos softwares existentes (alguns estão listados na Tabela 3.1).

Os dados coletados são dispostos em uma tabela de dados de entrada e saída do sistema na mesma unidade funcional e, após as etapas de validação, correlação e agregação, a **avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV)** pode ser realizada. Na etapa de AICV, a magnitude e a importância dos potenciais impactos ambientais de um sistema podem ser avaliadas e os valores obtidos podem ser convertidos em impactos e danos ao meio ambiente (ISO, 2009). É importante ressaltar que a AICV deve estar em concordância com todas as fases da ACV, sendo importante considerar se a qualidade do inventário do ciclo de vida é suficiente, se a fronteira e decisões sobre corte de dados asseguram a disponibilidade de dados e se a relevância ambiental foi reduzida devido aos cálculos (Guinée, et al., 2001).

A AICV possui etapas obrigatórias e opcionais. Os elementos obrigatórios convertem os resultados da AICV em resultados para as diferentes categorias de impacto e os elementos opcionais servem para normalizar ou pesar os resultados do indicador e requerem uma análise mais subjetiva dos impactos ambientais, em relação aos elementos obrigatórios (Ferreira, 2004), como descrito a seguir:

- i) Etapas obrigatórias:
 - Identificação e seleção de categorias de impactos, indicadores de categoria e de modelos de caracterização;
 - Classificação;
 - Caracterização.
- ii) Etapas opcionais:
 - Normalização;
 - Agrupamento;
 - Ponderação.

Como apresentado anteriormente, a seleção de categorias de impacto, de indicadores de categoria e de modelos de caracterização deve estar consistente com o objetivo e escopo do estudo. Além disso, cada categoria de impacto tem seu mecanismo ambiental próprio e que os modelos da caracterização, deve refletir o mecanismo ambiental, descrevendo a relação entre os resultados do ICV, os indicadores de categoria

e, em alguns casos, ponto(s) final(is) de categoria. O modelo de caracterização é utilizado para gerar os fatores de caracterização e o mecanismo ambiental é o somatório dos processos ambientais relacionados à caracterização dos impactos (BRASKEM, 2015). Existem diversas metodologias em diferentes estágios de desenvolvimento para a realização da AICV. Não há, até o momento, um método considerado único ou mais apropriado que os demais, segundo explicitamente comentado por MELO (2009). Estes métodos muitas vezes requerem cálculos para manipulação dos dados, existindo diferentes *softwares* para realizá-los. Atualmente, existem pelo menos 10 métodos distintos que se apresentam em três grandes grupos: o norte-americano, o europeu e o japonês, como mostra a Tabela 3.1.

BRASKEM, M. M. (2015). Avaliação Ambiental: O método de caracterização ambiental. Os modelos de... Santos (2010).

Nome do método	País	Abordagem	Descrição do Método	Detalhamento do método
CAS	Canadá	Midpoint	Metodologia para AICV adaptada ao contexto canadense	Bulle et al (2007)
DIP	Dinamarca	Midpoint	É uma evolução do método EDIP 97. Apresenta um modelo de caracterização ambiental.	Os modelos de... Santos (2010)

Tabela 3.1 - Principais métodos de AICV (Adaptado de UNEP (2011) e (Piekarski et al., 2012)).

Método	País	Abordagem	Descrição do Método	Detalhamento do método
LUCAS	Canadá	Midpoint	Metodologia para AICV adaptada ao contexto canadense	Bulle et al (2007)
EDIP 2003	Dinamarca	Midpoint	É uma evolução do método EDIP 97. Apresenta um modelo de caracterização diferenciado espacialmente. Os modelos de caracterização de impactos são mais regionalizados, com foco nas condições Europeias. Abrange a maioria dos impactos relacionados a emissões, uso de recursos e impactos no meio ambiente de trabalho.	Santos (2010)
TRACI	EUA	Midpoint	Método de avaliação de impacto que representa as condições nos EUA e que está em linha com a política de EPA	Bare et al. (2003)
LIME	Japão	Midpoint/ Enpoint	Desenvolvimento de listas de <i>midpoints</i> (caracterização), <i>endpoints</i> (avaliação de danos) e ponderações que refletem as condições ambientais do Japão.	Itsubo et al (2004); Hayashi et al (2006)
CML 2001	Holanda	Midpoint	Apresenta fatores de caracterização específicos, previamente quantificados para cada problema ambiental (<i>midpoint</i>) ou categoria de impacto. Neste sentido, os impactos relatados na fase de ICV são convertidos em potencial de impacto ambiental por meio do produto entre a respectiva quantidade e o fator de caracterização na categoria de impacto relacionada.	Souza et al. (2012)
Eco-Indicator-99	Holanda	Endpoint	Modelagem da cadeia de causa-efeito do ciclo de vida de um produto, processo ou serviço até os pontos finais (danos), que são classificados em três classes: saúde humana, qualidade do ecossistema e recursos. Envolve três etapas: caracterização dos efeitos ambientais, avaliação dos danos e normalização e valoração dos impactos	Restrepo et al. (2012)
EPS 2000	Suécia	Endpoint	Ajudar projetistas e desenvolvedores de produtos em apoio à decisão.	Steen (1999a); Steen (1999b); Steen (2001)
IMPACT 2002+	Suíça	Enpoint/ Midpoint	Propõe junção dos métodos <i>midpoint</i> com <i>endpoint</i> , a fim de absorver suas respectivas limitações e agrupar os pontos positivos dos métodos mais utilizados mundialmente em estudos de ACV. Propõe uma implementação viável da combinação de métodos de avaliação de impactos com abordagem orientada ao problema (<i>midpoint</i>) e ao dano (<i>endpoint</i>)	Silva, Kazimi, Hejzlar (2010)
Ecopoints (escassez ecológica)	Suíça	Endpoint	Fornece caracterização e fatores de ponderação de várias emissões e extrações com base em metas de políticas públicas e objetivos. O método original foi desenvolvido para a Suíça.	Brand et al (1998); Frischknecht et al (2009)
Pegada Ecológica	-	Endpoint	Fornece um indicador da área biológica produtiva necessária para atender a demanda humana.	Wackernagel (2005); Huijbregts et al (2006)
ReCiPe 2008	Holanda	Enpoint/ Midpoint	Desenvolvido utilizando como base os métodos CML e Eco-Indicator 99. A metodologia foi harmonizada em termos de princípios de modelagem e escolhas, oferecendo resultados orientados a problemas e a danos. Estabelecem-se conjuntos consistentes de escolhas subjetivas; que são agrupados em três perspectivas: individualista, hierarquizada e igualitária.	Silva (2012)

Os métodos de AICV são classificados genericamente em dois grupos. O primeiro grupo utiliza a abordagem *midpoint* (orientada a ponto médio), na qual os métodos interrompem em algum lugar a avaliação do mecanismo ambiental dos impactos, entre os impactos e o *endpoint* (orientada a ponto final). O segundo grupo utiliza a abordagem *endpoint*, por meio da qual os métodos modelam o impacto potencial em itens de valores, como árvores e saúde humana, por exemplo (Cavalett, et al., 2013). A Figura 3.3 ilustra a relação entre esses dois grupos.



Figura 3.3 - Cadeia de impactos causado por um determinado impacto (Cavalett, et al., 2013).

De acordo com CAVALETT et al. (2013), ao nível *midpoint* todas as substâncias referentes ao inventário do ciclo de vida (ICV) são adequadamente agregadas em categorias de impacto de acordo com uma característica comum na cadeia de causa e efeito do mecanismo ambiental. Estas características não representam as consequências finais sobre o percurso ambiental dos impactos listados no ICV, mas são indicadores de impacto em potencial.

A modelagem *endpoint* consiste em caracterizar a gravidade ou as consequências de categorias de impacto, de abordagem orientada a ponto médio nas áreas de proteção, ao nível do ponto final. Esta caracterização a nível *endpoint* exige modelar todos os mecanismos ambientais que conectam os resultados do inventário com o respectivo impacto sobre as áreas de proteção, sendo, portanto, quantificadas as consequências (danos) finais reais das emissões (Cavalett, et al., 2013). A Figura 3.3 apresenta um exemplo ilustrativo dessas duas abordagens.

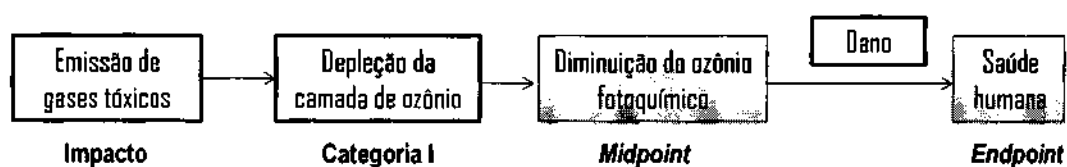


Figura 3.3 – Exemplo de abordagens *midpoint* e *endpoint* (Cavalett, et al., 2013).

De acordo com BARE et al. (2000), devido ao fato dos métodos *endpoint* serem direcionados ao dano, são geralmente considerados mais compreensíveis para os tomadores de decisão apresentando mais relevância na tomada de decisão; no entanto, apresentam alta subjetividade. Já os métodos *midpoint* apresentam menor subjetividade, mas também possuem menor relevância para o suporte à tomada de decisão.

Como exemplos de impactos caracterizados pela abordagem *midpoint* podem ser citados a depleção de recursos naturais, o uso da terra, a eutrofização e a acidificação, dentre outros. Como exemplos de impactos caracterizados pela abordagem *endpoint*, têm-se impactos à saúde humana, à natureza, entre outros (Piekarski, et al., 2012).

Segundo MELO (2009), todas as metodologias são baseadas nas recomendações da norma ISO 14044 e apresentam diferenças de acordo com a região considerada, o nível de caracterização na cadeia de causa-efeito, as categoriais de impacto consideradas, os modelos de caracterização e os métodos e fatores de normalização e de ponderação. Na prática, costuma-se escolher um método de avaliação de impacto de ciclo de vida que é desenvolvido no país onde o ACV está sendo feito.

Como a ACV é uma ferramenta que utiliza grande e variada quantidade de dados, que requerem a manipulação para obtenção de resultados. Como tal manipulação requer tempo e recursos computacionais, foram gerados *softwares* para suprir essa necessidade, viabilizando e otimizando diversas pesquisas que envolvem a ACV. Essas ferramentas computacionais têm facilitado o gerenciamento dos estudos, disponibilizando um banco de dados que reduz as dificuldades na coleta de informações, fornecem a avaliação de impactos e interpretação e apresentam resultados de forma compacta e simplificada (Ribeiro, 2009). Alguns *softwares* existentes estão listados a seguir:

- TRACI (Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts)
- BEES (Building for Environmental and Economic Sustainability)
- CMLCA (Scientific Software for LCA)
- ECO-it
- EDIP
- GaBi
- SimaPro
- UMBERTO

- WISARD
- Entre outros

A escolha do *software* e do banco de dados, não constitui uma tarefa simples. Embora existam algumas orientações na literatura (ISO, 2006; Comissão Europeia, 2010; ILCD Handbook e ISO 14044), a qualidade dos dados não está geralmente disponível nesses guias e existe pouca discussão na literatura com relação a qual é o banco de dados mais apropriado para o estudo de LCA desejado (Brogaard, et al., 2014). A discussão sobre cada método e *software* não compreende o escopo neste momento do trabalho.

Com relação às categorias de impacto, como citado anteriormente, cada método contempla determinadas categorias. A metodologia Eco-Indicador 99, por exemplo, cujo objetivo primário consiste em calcular uma grande quantidade de valores de ecoindicadores padrões para serem utilizados em processos, consiste em onze categorias de impacto, as quais podem ser agrupadas em três categorias de danos.

Outro método de avaliação, o EDIP 97 (*Environmental Design of Industrial Products*, ou dimensionamento ambiental de produtos industriais), que cobre os impactos relacionados às emissões, ao uso de recursos e ao meio ambiente, identificou 16 tipos principais de categorias de impactos:

- aquecimento global (GWP 100a);
- depleção da camada de ozônio;
- acidificação;
- eutrofização;
- *smog* (névoa causada por poluição) fotoquímico;
- ecotoxicidade crônica da água;
- ecotoxicidade aguda da água;
- ecotoxicidade crônica do solo;
- toxicidade humana do ar;
- toxicidade humana da água;
- toxicidade humana do solo;
- resíduos em massa;
- resíduos perigosos;
- resíduos radioativos;
- escória / cinzas;
- fontes (todas).

O método CML 2000 (*Centre of Environmental Science*, ou Centro de Ciência Ambiental) lista como categorias de impacto o aquecimento global, a acidificação, a eutrofização, a depleção da camada de ozônio, a oxidação fotoquímica, a toxicidade humana, a ecotoxicidade aquática e terrestre e a depleção abiótica. O método IMPACT 2002+ categorizou os impactos em aquecimento global, acidificação terrestre e aquática, eutrofização aquática, depleção da camada de ozônio, impactos nos órgãos do aparelho respiratório, substâncias carcinogênicas, não carcinogênicas, ecotoxicidade aquática e terrestre, extração mineral e uso de energias não renováveis (Ma, et al., 2009). Por fim, a EPA identifica as principais categorias de impacto utilizadas: aquecimento global, depleção da camada de ozônio, acidificação, eutrofização, *smog* fotoquímico, toxicidade terrestre e aquática, saúde humana, depleção de recursos, uso da terra e uso da água (EPA, 2006). Não cabe no escopo deste trabalho citar todas as categorias de todos os métodos de AICV. Para mais detalhes, o leitor deve consultar TAKEDA (2008).

O método ILCD (International Reference Life Cycle Data System) foi desenvolvido pela Comissão Europeia após ter analisado diversas metodologias de AICV e feito esforços para harmonização das mesmas. Uma lista com métodos pré-selecionados foi obtida e algumas recomendações para as categorias foram definidas. As categorias consideradas pelo método ILCD 2011 midpoint são mudanças climáticas, depleção da camada de ozônio, toxicidade humana (efeitos cancerígenos e não cancerígenos), material particulado, radiação ionizante, oxidação fotoquímica, acidificação, eutrofização (terrestre e aquática), ecotoxicidade (em água doce, terrestre e marítima), ocupação do solo, depleção do recurso da água e depleção de minerais, fósseis e renováveis (PRé Consultants, 2016).

Após a definição das categorias de impacto, os resultados do inventário podem ser atribuídos a estas categorias e caracterizados, utilizando um fator de equivalência. Esses fatores devem refletir a contribuição relativa de um resultado do inventário para a categoria de impacto, de forma que, quanto maior é este fator de equivalência, maior é a contribuição do impacto para o sistema. Essa etapa é obrigatória, segundo a ISO 14042. Cada categoria apresenta um método de cálculo para o fator de caracterização, de forma que todos os dados classificados em uma categoria de impacto ambiental sejam colocados em uma mesma unidade de medida. Como exemplo de fator de caracterização, pode-se citar o dióxido de carbono equivalente, que é uma grandeza calculada a partir do potencial

de aquecimento global (GWP, *Global Warming Potential*) de cada substância, que é o potencial de contribuição de cada poluente para a mudança climática.

Como a AICV consiste em uma etapa iterativa, recomenda-se que as fronteiras sejam revistas, identificando a necessidade de novos refinamentos e dados adicionais. Devem ser realizadas análises de sensibilidade quando necessário e o resultado obtido com o refinamento das fronteiras do sistema deve ser justificado e documentado (Ribeiro, 2009).

As etapas seguintes de **normalização, agrupamento, ponderação e análise adicional da qualidade dos dados** são opcionais, para melhor interpretação dos resultados obtidos (Takeda, 2008). A **normalização** consiste no cálculo da magnitude dos resultados dos indicadores de categoria em relação a alguma informação de referência. O objetivo da normalização é entender melhor a magnitude relativa para cada resultado de indicador do sistema de produto em estudo. Trata-se de um elemento opcional que pode ser útil para, por exemplo, verificar inconsistências, fornecer e comunicar informações sobre a significância relativa dos resultados dos indicadores e preparar procedimentos adicionais, tais como agrupamento, ponderação ou interpretação do ciclo de vida (norma ISO 14044). Ademais, a normalização permite identificar as categorias de impacto que são mais relevantes para a comparação entre os processos em análise (Arena, et al., 2015). Isto é feito dividindo-se os indicadores de uma categoria de impacto por um valor “normal”, que nada mais é do que um valor de referência de fora do inventário de estudo. Dados normalizados se aproximam da realidade. Quando os resultados da caracterização para cada categoria de impacto ambiental são relacionados para um valor de referência, esses resultados normalizados podem aumentar a comparabilidade dos dados com as diferentes categorias de impacto (PRé CONSULTANTS, 2010).

Assim, a normalização faz com que categorias de impacto ambiental que contribuem apenas com uma pequena parcela do total do impacto, comparado com outras categorias, possam ser deixadas de lado, por não serem relevantes para o processo. Reduz-se, assim, a quantidade de dados para serem avaliados. Além disso, os resultados normalizados mostram em ordem de magnitude os problemas ambientais gerados pelo ciclo de vida dos produtos ou processos, o que permite a comparação dos impactos ambientais (PRé CONSULTANTS, 2010).

O **agrupamento** é a reunião de categorias de impacto em um ou mais conjuntos, podendo envolver agregação e/ou hierarquização e pode ocorrer de duas formas: agrupamento das categorias de impacto em uma base nominal ou classificação das categorias de impacto de acordo com uma hierarquia. Esta herarquização baseia-se em escolha de valores, o que confere, portanto, diferentes resultados para os mesmos indicadores ou indicadores normalizados (ISO, 2009).

A etapa de **ponderação**, também opcional, constitui um método subjetivo e, por isso, é considerada uma das mais difíceis em uma ACV (PRÉ CONSULTANTS, 2010). Além de ser um método necessário para considerar o diferente nível de severidade dos impactos (Takeda, 2008), a ponderação permite considerar as categorias que realmente sejam importantes para a ACV, pois permite multiplicar cada categoria pelo respectivo fator de ponderação, fazendo com que as categorias que sejam mais importantes para o estudo se sobressaiam das outras e contribuam para que os resultados se diferenciem e se aproximem da realidade. A ponderação pode ocorrer de duas formas possíveis: convertendo os resultados dos indicadores com base em fatores de ponderação selecionados; ou agregando os resultados convertidos dos indicadores entre as diferentes categorias de impacto (ISO, 2009).

Os passos da ponderação são baseados em escolha de valores e não são necessariamente embasados cientificamente; isto é, ainda não existe nenhum acordo internacional sobre a metodologia mais aplicada para essa finalidade, sendo decisões que contam com a experiência dos realizadores da ACV. Diferentes indivíduos, organizações e sociedades podem ter preferências diferentes; é possível, portanto, que partes diferentes cheguem a resultados de ponderação diferentes com base nos mesmos resultados de indicadores ou resultados normalizados de indicadores (ISO, 2009).

Por fim, a **análise adicional da qualidade dos dados** pode ser necessária para compreender melhor a significância, incerteza e sensibilidade dos resultados da AICV, auxiliando a distinção de possíveis diferenças significativas, identificando resultados não significativos do ICV e orientando o processo iterativo da AICV. A necessidade e a escolha das técnicas dependem da exatidão e do nível de detalhamentos necessários para satisfazer o objetivo e escopo da ACV (Guinée, et al., 2001; ISO, 2009).

A fase de interpretação de uma ACV inclui não somente a identificação das questões significativas com base nos resultados das fases de ICV e AICV, mas também

uma avaliação do estudo, considerando verificações de completude, sensibilidade e consistência e conclusões, limitações e recomendações. A norma ISO 14044:2009 representa a forma como a fase de interpretação se relaciona com as outras fases de acordo com a Figura 3.4.

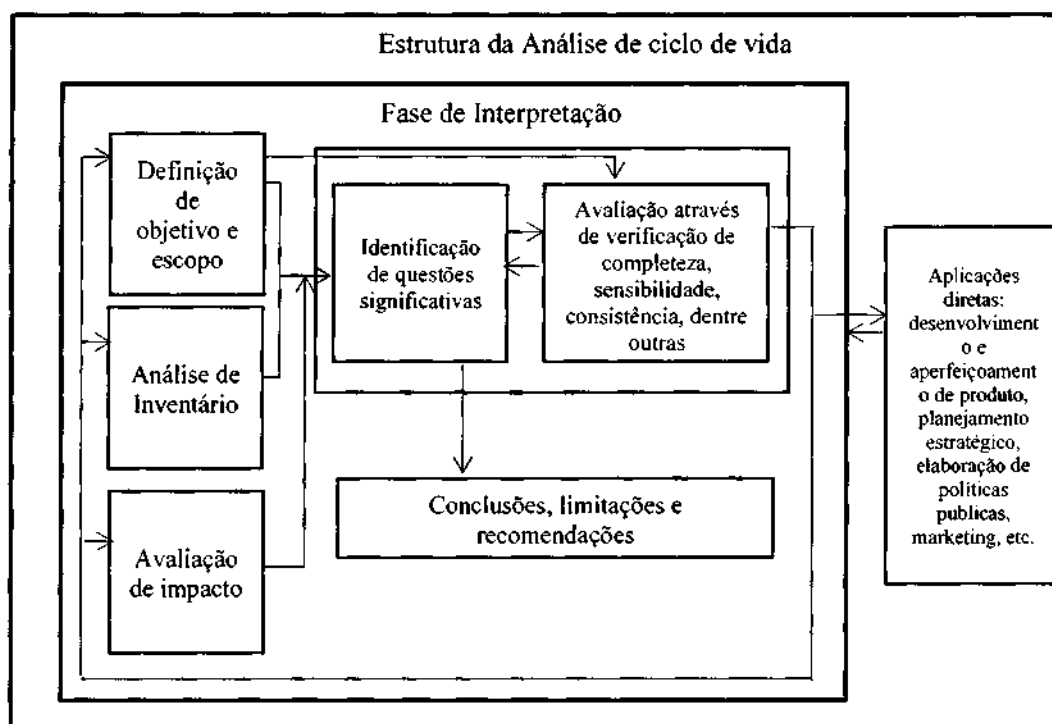


Figura 3.4 – Estrutura da Análise de Ciclo de Vida (ISO, 2009).

Os resultados das fases de ICV ou AICV devem ser interpretados de acordo com o objetivo e escopo do estudo e a interpretação deve incluir uma avaliação e uma verificação de sensibilidade em relação às entradas, saídas e escolhas metodológicas significativas, visando ao entendimento da incerteza dos resultados. É importante lembrar que os resultados do ICV devem ser interpretados com cuidado, uma vez que eles se referem aos dados de entrada e saída e não aos impactos ambientais. Adicionalmente, incertezas são introduzidas nos resultados de um ICV devido aos efeitos combinados das incertezas nas entradas e variabilidade dos dados. Uma abordagem possível é caracterizar a incerteza nos resultados por faixas e/ou distribuições de probabilidade. Convém que, sempre que possível, tal análise seja realizada, a fim de melhor explicar e apoiar as conclusões do ICV. Ademais, a interpretação deve considerar a adequação das definições

das funções do sistema, da unidade funcional e da fronteira do sistema, e as limitações identificadas por meio da avaliação da qualidade dos dados e pela análise de sensibilidade. Mais detalhes a respeito da fase de interpretação podem ser encontrados na norma ISO 14044:2009.

Limitações de um estudo de ACV

Como qualquer ferramenta, a ACV também apresenta algumas limitações. Dependendo das características do processo ou produto, a avaliação pode ser dispendiosa, dada a dificuldade de coleta e a disponibilidade dos dados, exigindo ponderação entre esses elementos e os recursos financeiros e o tempo necessários para o estudo (Chehebe, 1998; Seo, et al., 2006).

O fato de os bancos de dados serem regionais cria uma dependência geográfica dos dados, como colocado por CHEHEBE (1998). Os dados europeus e norte americanos acabam sendo utilizados, por exemplo, na América do Sul, numa realidade diferente e comprometendo de certa forma os resultados obtidos. Somado a isso, o fato de existirem diversas metodologias de aplicação da ferramenta pode levar a diferentes interpretações dos resultados obtidos, como mostram os registros de SEO e KULAY (2006). BROGAARD et al. (2014) mostraram que um parâmetro crucial dos bancos de dados de ACV está na rede de fornecimento de energia do país ou região, uma vez que o consumo de eletricidade, por exemplo, varia consideravelmente com o tipo de combustível utilizado. Observaram que países com elevado percentual de uso de energia renovável apresentam impacto ambiental muito baixo. Nesses casos, portanto, é importante que a matriz energética seja ajustada, o que é permitido para muitos bancos de dados.

Como afirma FERREIRA (2004), a ACV não avalia características como funcionalidade de um produto, custos ou questões éticas produtivas, exigindo outras ferramentas para apoio às decisões. Além disso, SEO e KULAY (2006) colocam como uma das grandes dificuldades da técnica de ACV o fato dela envolver a tomada de decisões subjetivas, como a escolha dos limites do sistema, a seleção da origem e da idade dos dados e a escolha das categorias de impacto, levando à perda de parte do caráter objetivo. Por fim, a ferramenta de ACV não considera fatores políticos e/ou culturais,

sendo necessária sua combinação com outras ferramentas para gestão, como análise de custo, análise de fluxo de substância e de material, dentre outras.

Aplicações de ACV para gerenciamento de resíduos

Apesar das limitações anteriormente citadas, nas últimas duas décadas a metodologia de ACV tem sido largamente utilizada para avaliar o desempenho ambiental e energético em diversas áreas. Para muitos autores, ela ainda é a melhor ferramenta de avaliação de impacto, principalmente para gerenciamento e reciclagem de resíduos sólidos como ARENA et al. (2003), KIRKEBY et al. (2006), BOVEA et al., 2006, CHRISTENSEN et al., 2007, KHOO (2009), DE FEO et al. (2009), GROSSO et al. (2011), BLENGINI et al., 2012, ANTONOPOULUS et al. (2013), NESSI et al., 2013, ZACKRISSON et al. (2014), ASTRUP et al. (2015), dentre outros, e especialmente para resíduos plásticos, como em PERUGINI et al. (2005), YABAR et al. (2007), WRAP (2008), VAN HELVEZ et al. (2013), RIGAMONTI et al. (2014); LIAMSANGUAN et al., 2008. BROGAARD et al. (2014) afirmaram, inclusive, que empresas e autoridades públicas serão forçadas a utilizar ferramentas de ciclo de vida para identificar as melhores opções para o gerenciamento de resíduos no futuro, incluindo reciclagem. Algumas das aplicações para resíduos plásticos estão sucintamente descritas a seguir.

PERUGINI et al. (2005) estudaram o sistema de reciclagem de resíduos de embalagens plásticas domésticas e compararam o desempenho ambiental global das técnicas de reciclagem mecânica com outras técnicas, como aterro, incineração e reciclagem química de matéria prima (especificamente, pirólise e hidrocraqueamento). A metodologia de ACV foi utilizada para realizar essa comparação e foi observado que os cenários de reciclagem foram sempre preferidos aos de não reciclagem. Os resultados obtidos também confirmaram o baixo desempenho ambiental dos aterros sanitários e indicaram a reciclagem mecânica como melhor opção no quesito ambiental, com exceção do consumo de energia. Na reciclagem química, o cenário que concilia pirólise a baixa temperatura com reciclagem mecânica apresentou melhor desempenho ambiental, quando comparado ao cenário de reciclagem mecânica com hidrocraqueamento nas categorias de consumo de água, CO₂ equivalente, emissões atmosféricas de compostos

orgânicos e geração de resíduos sólidos. A Tabela 3.2 mostra os resultados para todos os cenários analisados

Tabela 3.2 – Indicadores das principais categorias de impacto avaliadas para os cinco cenários de gerenciamento de resíduos plásticos* (Arena, 2005).

Categoria de impacto	Aterro sanitário	Combustão	Reciclagem mecânica	RM + Pirólise a baixa temp.	RM + Hidrocraqueamento
Consumo de energia (MJ/kgPET reciclado ou virgem)	51,59	6,45	-5,41	12,14	-11,40
Consumo óleo cru (g/kgPET reciclado ou virgem)	1462	995	-74,76	-145,86	-210,65
Consumo de água (kg/kgPET reciclado ou virgem)	47,11	45,92	3,48	14,06	25,26
CO ₂ equiv. (kg/kgPET reciclado ou virgem)	5,3	7,3	1,4	1,7	2,02
Emissões atmosf. de compostos orgânicos (MJ/kgPET reciclado ou virgem)	26,8	14,3	-0,05	1,42	4,78
Geração de resíduos sólidos (kg/kgPET reciclado ou virgem)	2,49	0,19	0,09	0,20	0,26

* Os valores em **negrito** indicam o melhor desempenho ambiental, enquanto os valores em **italico** indicam o pior desempenho ambiental.

CHRISTENSEN et al. (2007) ilustraram o uso do modelo EASEWASTE (*Environmental Assessment of Solid Waste Systems*), que é um modelo ACV, em diversos estudos de caso. A ferramenta desenvolvida calcula o fluxo de resíduos, consumo de matérias-primas, emissões de poluentes e gera uma avaliação de impactos completa em termos de aquecimento global, diminuição da camada de ozônio, acidificação, enriquecimento de nutrientes, formação fotoquímica de ozônio, ecotoxicidade, toxicidade humana, deterioração dos recursos hídricos subterrâneos e toxicidade estocada. Neste estudo, o modelo foi aplicado para avaliações do sistema de gerenciamento de resíduos dinamarquês, para comparações de tecnologias (aterro e incineração), com avaliação focada em frações de materiais e em modelos de aplicações específicas, como por exemplo, o uso da terra para compostagem. Os autores explicaram a aplicação do modelo, as categorias analisadas e os benefícios e mostraram que a ACV não deve abordar apenas a quantificação final do consumo de matérias-primas e dos potenciais impactos ambientais.

YABAR e MORIOKA (2007) analisaram a ecoeficiência de sistemas de recuperação de resíduos plásticos na cidade de Hyogo, Japão. O projeto fez parte de um estudo para fechar o ciclo do setor de produção de plásticos no Japão. Os autores propuseram a logística reversa como uma forma de reduzir os custos, principalmente das etapas de coleta, segregação e transporte. Os autores sugeriram acoplar o método a alguma tecnologia de reciclagem, tornando possível construir um sistema de recuperação de resíduos plásticos em ampla área de aplicações. Foram avaliados e comparados os impactos ambientais e econômicos de quatro cenários utilizando ACV e CCV (custo de ciclo de vida). Após normalizados, os resultados foram utilizados para uma análise de ecoeficiência, para identificar o melhor cenário. Foram analisadas as tecnologias de reciclagem mecânica, química, energética e de aterro sanitário. Foram analisados o consumo de material virgem, o consumo de energia, o potencial de aquecimento global e o potencial para disposição final de resíduos. Para avaliar economicamente as alternativas, usaram o custo da tecnologia de recuperação e dos processos complementares. O estudo concluiu que é possível reduzir em até 10% os impactos econômicos com auxílio da introdução da logística reversa para a coleta do plástico. Além disso, observaram que níveis de reciclagem de 40% apresentam melhor desempenho ambiental, apesar de constituir a opção mais cara. Observou-se também que, apesar da opção de destinar 100% dos resíduos para o aterro sanitário corresponder ao menor custo, essa alternativa era a que apresentava maior impacto ambiental. Outras conclusões obtidas foram: (1) o cenário que combinava 30% de reciclagem (10% de reciclagem mecânica e 20% de reciclagem química) com elevado nível de recuperação energética (50%) era ligeiramente mais cara, mas oferecia melhor desempenho ambiental (com a logística reversa, observava-se aumento geral do benefício); (2) o cenário que combinava 15% de reciclagem (5% de reciclagem mecânica e 10% de reciclagem química) com elevado nível de recuperação energética (50%) também consistia em uma boa opção, quando comparada com a situação usada naquele momento tanto em termos econômicos quanto ambientais.

O instituto WRAP (*Waste & Resource Action Programme*) da Inglaterra utilizou a técnica de ACV para realizar um estudo comparativo entre diferentes tecnologias de reciclagem de resíduos plásticos da Inglaterra. O escopo considerado no estudo considerou o momento em que a mistura de resíduos plásticos deixa a unidade de

reciclagem até a produção de material granulado para produção de “novos” produtos. Não foi considerada a etapa de coleta da mistura de resíduos plásticos. As frações não recicladas foram modeladas até o ponto em que o material é considerado pronto para descarte (por exemplo, em aterro) ou até ao ponto em que pode substituir um material primário. No caso de produtos reciclados, a avaliação também incluiu a energia que foi evitada para a produção de material virgem ou energia proveniente de fontes primárias (WRAP, 2008).

Foram avaliados 16 cenários diferentes, com combinações diferentes de técnicas de separação, pré-tratamento e recuperação propriamente dita. As técnicas de separação do estudo foram: remoção de filmes, separação de rígidos por NIR (Espectroscopia do Infravermelho Próximo) e separação por densidade. As técnicas de reciclagem consideradas foram pirólise, reciclagem mecânica, técnica de conversão de sólido para combustível para fornos de cimento e incineração com recuperação energética. Foi avaliada também a disposição em aterros sanitários. As categorias de impacto consideradas foram os potenciais de aquecimento global, criação de ozônio fotoquímico, eutrofização, acidificação, toxicidade humana, depleção da camada de ozônio e depleção abiótica. A unidade funcional considerada foi a reciclagem, reprocessamento ou disposição de 01 (uma) tonelada de mistura de resíduos plásticos (e outros materiais). O cálculo do desempenho ambiental total para cada cenário foi calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{[Desempenho ambiental]} = \text{[Impactos do processo]} - \text{[Impactos evitados da produção primária]}$$

em que os impactos do processo estavam relacionados com a operação de cada opção de gerenciamento de resíduos e os impactos evitados da produção primária estavam relacionados com o benefício de substituir a necessidade de produzir produtos equivalentes de materiais primários.

Os resultados obtidos mostraram, em geral, que a opção do aterro sanitário, como já conhecido, consiste na opção ambientalmente menos favorável, seguida da incineração. Dentre os cenários da reciclagem e considerando como prioridade a categoria de potencial de aquecimento global e o aumento de resíduos sólidos, o cenário que combina separação

por NIR, conversão de sólido para combustível para fornos de cimento (frações de plástico sem PVC) foi considerado o mais vantajoso (WRAP, 2008).

DE FEO e MALVANO (2009) utilizaram a ferramenta de análise de ciclo de vida para selecionar o melhor sistema de gerenciamento de resíduos que operam no sul da Itália. Os primeiros dez cenários (1 a 10) eram baseados na coleta seletiva de papel e papelão, de resíduos secos e putrescíveis, em uma coleta seletiva combinada de plásticos e metais e em uma coleta em que cada um leva seus resíduos até um ponto de coleta. Esses dez cenários se diferenciavam entre si pela quantidade percentual de material separado na coleta. Os outros dois cenários (11 e 12) consideraram diferentes alternativas de disposição: enquanto um considerou o transporte do resíduo seco até uma planta de separação para uma recuperação de materiais adicional, o outro considerou que o resíduo seco era diretamente transportado para o aterro sanitário. O procedimento de ACV utilizado foi o "WISARD" (*Waste Integrated System Assessment for Recovery and Disposal*, isto é Avaliação do Sistema Integrado de Resíduos para Recuperação e Disposição) e foram feitas as devidas considerações para o estudo. Os resultados obtidos mostraram que a reciclagem de papel foi a técnica que apresentou melhores resultados em relação aos impactos evitados, enquanto a logística de coleta de resíduo seco foi a técnica que apresentou melhores resultados em relação aos impactos produzidos. Além disso, para seis categorias de impacto avaliadas (o uso de energia renovável e total, água, sólidos em suspensão e índice de materiais oxidáveis, a eutrofização e a produção de resíduos perigosos), considerando elevados percentuais de coleta seletiva, cenário de gerenciamento de resíduos que se mostrou mais favorável foi aquele baseado na recuperação e reciclagem, mas sem incineração; ou seja, o cenário 11 (80% de coleta seletiva, o separação do resíduo seco e nenhuma incineração). Para as categorias de uso de energia não renovável, emissão de GEE e acidificação, o cenário 10 (80% de coleta seletiva, produção de combustível derivado de resíduo e incineração) foi o que mostrou melhores resultados ambientais. Por fim, para as categorias de minerais e materiais extraídos e resíduos não perigosos, o cenário 1 (35% de coleta seletiva, produção de combustível derivado de resíduo e incineração) foi o que mostrou melhores resultados ambientais. Os autores concluíram também que uma das principais vantagens de um procedimento ACV é a possibilidade de considerar a particularidade geográfica da área a ser estudada, bem como as características específicas das plantas de tratamento e

disposição. No entanto, observaram dificuldades em relação à falta de dados requeridos, uma vez que pode induzir e, arbitrariamente, forçar a atribuição de valores para alguns parâmetros, tendo, assim, uma grande influência no processo.

KHOO (2009) utilizou ACV para determinar os impactos ambientais e comparar vários sistemas de conversão de resíduos sólidos (e combinações destes) em Singapura. Foram analisadas as tecnologias de pirólise de RSU, gaseificação de RSU granulado, uma combinação de pirólise e gaseificação de RSU, uma combinação de pirólise, gaseificação e oxidação de RSU, gaseificação a vapor de madeira, gaseificação em leito fluidizado circulante (CFB) de resíduos orgânicos, gaseificação de RDF e gaseificação de pneus. As categorias de impacto consideradas foram potencial de aquecimento global, potencial de acidificação, eutrofização terrestre e formação de ozônio fotoquímico. A avaliação de ciclo de vida foi realizada utilizando o método EDIP 2003. Foi realizada uma normalização, de acordo com as emissões de Singapura, e observou-se que os maiores impactos provinham da gaseificação de RSU granulado e da gaseificação de RDF, enquanto as tecnologias com menor impacto eram as de gaseificação a vapor da madeira e a de combinação pirólise-gaseificação de RSU. Também foi realizada uma comparação simplificada de custos baseada no custo do processo, nas taxas de coleta de resíduos e nas taxas de disposição, sendo possível observar que as duas tecnologias com maior custo-benefício foram a gaseificação em CFB de resíduos orgânicos e a combinação pirólise-gaseificação-oxidação de RSU, enquanto a tecnologia com menor custo-benefício (elevado impacto ambiental e elevado custo) foi a gaseificação de RSU granulado e a gaseificação de pneus.

LUORANEN et al. (2009) aplicaram ACV para verificar o melhor destino para diversas frações de resíduos sólidos domésticos separados na fonte, entre elas papel, papelão, plástico, metal e vidro. Foram avaliadas a geração de energia a partir de resíduos, a reciclagem com recuperação do material e o aterro sanitário. Adotaram o método CML 2001 e para todas as categorias de impacto, exceto para a depleção da camada de ozônio, foi observado que os resíduos plásticos devem ser encaminhados para a recuperação de material, ao invés da recuperação energética (Luoranen, et al., 2009).

GROSSO et al. (2011) utilizaram a metodologia de ACV para as atividades de recuperação de energia e massa a partir de resíduo sólido urbano na Itália. Foram considerados quatro tipos de sistemas de coleta e analisados os impactos ambientais

relacionados às atividades de gerenciamento de resíduo, comparando com os impactos evitados e relacionados à economia de material virgem e de energia primária. Por meio destas análises, os autores buscaram prover indicações a respeito da otimização da recuperação de material e energia, associando a análise ao sistema integrado de gerenciamento de resíduos e permitindo a escolha de melhores práticas em termos de tipologia de separação e tratamento do resíduo. As avaliações utilizando ACV mostraram que para resíduos alimentícios, existe impacto significativo do sistema de coleta, já que a coleta requeria uma média de 65 km de transporte por tonelada de resíduo e os benefícios associados à substituição de fertilizantes eram pequenos. Além disso, o tratamento do resíduo por digestão anaeróbia apresentava melhor cenário do que por compostagem. Já a reciclagem de embalagens mostrou-se sempre energeticamente e ambientalmente conveniente, especialmente para metais, vidro, plásticos homogêneos e papel. Os autores também concluíram que os resultados dos indicadores de impacto estavam estritamente relacionados à taxa de reciclagem do material, e não à percentagem separada na coleta.

MERRILD et al. (2012) utilizaram a ferramenta de análise de ciclo de vida para comparar os impactos ambientais da reciclagem e da incineração com geração de energia de seis frações de materiais presentes nos resíduos sólidos urbanos da Dinamarca. Os autores consideraram tecnologias de alto desempenho para a reciclagem de materiais, bem como para a incineração de resíduos. A grande motivação para o estudo estava relacionada ao debate nessa área, que consiste em verificar se a reciclagem realmente é superior à incineração quando se avaliam os impactos ambientais. Os autores enfatizaram que a reciclagem do material muitas vezes envolve o transporte por longas distâncias até a unidade recicladora, o que encarece o processo e gera muitos impactos ao meio ambiente. Além disso, os autores ressaltaram que os incineradores dinamarqueses modernos constituem unidades de recuperação de energia eficientes, produzindo eletricidade e calor, e que são capazes de recuperar tanto o ferro magnético quanto o alumínio para reciclagem. Portanto, enfatizaram que é fundamental realizar uma avaliação mais precisa do sistema de gerenciamento de resíduos sólidos.

Primeiramente, foram modeladas as capacidades ambientais, para cada material reciclável considerado (papel, papelão, plástico, alumínio, vidro e aço). As capacidades ambientais foram definidas como os potenciais impactos ambientais da coleta, pré-tratamento e transporte do material separado na fonte, quando este é reciclado ao invés

de incinerado. Em seguida, a construção do modelo foi realizada para diferentes cenários de coleta, pré-tratamento (duas tecnologias diferentes) e transporte (cinco meios diferentes de transporte: trem, navio cargueiro de contêineres, caminhão, navio de carga a granel pequeno e grande), com o objetivo de comparar a magnitude dos impactos ambientais de cada etapa com as capacidades ambientais calculadas, de forma a permitir avaliar quão críticas são as etapas de coleta, pré-tratamento e transporte para a reciclagem do material. Por fim, os resultados para cada fração de material foram comparados com a fração média dos resíduos domésticos da Dinamarca e os potenciais impactos ambientais foram comparados entre si, considerando a quantidade de material disponível para reciclagem para uma tonelada de resíduos. As categorias de impacto consideradas foram: acidificação, aquecimento global, enriquecimento de nutrientes e formação de ozônio fotoquímico. O método de ACV utilizado foi o EASEWASTE e foi considerado que os reciclados produzidos substituíam os produtos equivalentes produzidos com material virgem sem, no entanto, alterar a situação do mercado para o produto em questão.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a reciclagem de todos os materiais apresenta benefícios ambientais em relação à incineração, especialmente ao se considerar a elevada recuperação energética do incinerador, a substituição pela queima de carvão para gerar energia e a recuperação dos metais presentes nas cinzas de fundo. Os potenciais impactos da coleta e do pré-tratamento não foram representativos e, portanto, não comprometeram os benefícios da reciclagem. Por outro lado, para todos os materiais, exceto o alumínio, os meios de transporte devem ser cuidadosamente levados em consideração para a avaliação dos benefícios da reciclagem.

BROGAARD et al. (2014) fizeram uma revisão de trabalhos que utilizaram a ferramenta de ACV e foram publicados entre 1980 e 2010, relacionados ao gerenciamento de resíduos sólidos, com o foco nas dificuldades existentes para escolher um banco de dados representativo para processos de reciclagem material e de produção primária de materiais virgens. Os autores ressaltaram que, embora existam muitos métodos e bancos de dados de ACV, não foi realizada uma comparação entre esses bancos de dados e existia pouca discussão na literatura em relação a qual banco de dados era mais apropriado para um determinado estudo de ACV. Segundo os autores, a transparência e a documentação da informação base constituem os grandes desafios para a escolha do banco de dados que seja mais representativo para o estudo.

Foram comparados 26 bancos de dados de ACV com relação ao indicador de emissão de CO₂ equivalente total para 14 tipos de materiais, dentre eles papel, papelão, vários tipos de plásticos, aço, alumínio e vidro. Os resultados obtidos permitiram observar grandes variações de emissões de CO₂ equivalente para todos os materiais, reforçando a dificuldade e, também, a importância da escolha do banco de dados para o estudo de ACV. Observaram também que para todos os casos os valores médios de emissão da produção de virgens foram sempre maiores do que o valor médio de emissão para reciclar, mostrando que a reciclagem é, portanto, favorável. Os autores concluíram também que o fornecimento de energia, principalmente eletricidade, constitui um parâmetro crucial no conjunto de dados, uma vez que a contribuição do impacto por kWh varia consideravelmente de acordo com o tipo de combustível. Dessa forma, caso os bancos de dados sejam usados em países diferentes daquele em que os bancos de dados foram desenvolvidos, é fundamental que a matriz seja adaptada (Brogaard, et al., 2014).

BROGAARD et al. (2014) também ressaltaram que os dados de inventário de ciclo de vida da remanufatura de materiais recuperados de resíduos sólidos devem incluir a carga ambiental do processo de manufatura empregado para converter o material recuperado em um novo material, assim como a carga ambiental creditada como resultado do material virgem que deixou de ser utilizado na produção de um novo material. Um problema inerente existe na combinação de bancos de dados para processos de reciclagem e para os processos de produção primária que foram substituídos. Muitas vezes eles estão relacionados somente pelo mercado e, optando por conjuntos de dados que representem plantas ou tecnologias específicas, torna-se difícil representar exatamente qual processo de reciclagem que recebeu materiais secundários entrou no mercado e qual processo primário no mercado produzirá menos bens, quando mais reciclados chegarem ao mercado. Identificar tais relações requer informação perfeita sobre a dinâmica de mercado, o que não é de fato possível. Mesmo com esta informação, no entanto, não está claro como incorporar mudanças na localização de fabricação ao longo do tempo em ACVs tradicionais.

RIGAMONTI et al. (2014) aplicaram o modelo EASEWASTE para analisar diferentes rotas de reciclagem de resíduo plástico. Foram comparados cinco cenários distintos: (i) P0, em que o resíduo plástico, sem separação prévia, era encaminhado em parte para incineração com recuperação de energia (90%), e em parte para tratamento

mecânico biológico (10%), para produção de combustível derivado de resíduo (RDF); (ii) P1, que consistia na separação na fonte de frações limpas de plástico para reciclagem material (química); (iii) P2, que consistia na separação na fonte de frações de misturas de plástico para do desempenho mecânico do resíduo plástico reciclado (processo chamado de “*down-cycled*”); (iv) P3, em que frações de misturas de plástico eram separadas na fonte, junto com metais, e eram armazenadas em contêineres secos; e (v) P4, em que o resíduo plástico era separado mecanicamente antes de ser incinerado. O modelo de Rigamonti et al. considerou a coleta e o transporte de resíduos, assim como a produção de material secundário e/ou energia.

A avaliação de impactos foi realizada de acordo com o método EDIP, que é um método de avaliação de ponto médio originalmente desenvolvido para ACV de produtos industriais. As categorias de impacto adotadas foram: aquecimento global, acidificação, eutrofização, formação fotoquímica de ozônio, ecotoxicidade em água e solo e toxicidade humana por solo, água e ar. Todas as emissões foram quantificadas para cada tecnologia e processo e agregadas ao cenário de gerenciamento de resíduo plástico, sendo normalizadas na unidade de CO₂ equivalente. Nenhuma ponderação foi realizada no estudo. Os autores concluíram que nenhum dos cenários observados constituía a melhor opção para todas as categorias de impacto. Eles ressaltaram, por isso, a dificuldade para identificar claramente uma estratégia ótima para o problema de gerenciamento de resíduos plástico. O cenário P4, que resultava na maior produção de tipos específicos de polímeros enviados para a reciclagem, resultou na melhor opção na maioria das categorias de impacto.

ARENA et al., (2015) utilizaram a ferramenta de ACV para comparar os desempenhos ambientais de duas tecnologias de combustão e gaseificação de resíduos para geração de energia. A tecnologia de combustão utilizada foi um combustor de grelha móvel. Para a gaseificação, foi utilizado um gaseificador vertical com fusão direta. Dados de diversas plantas em operação foram utilizados para balanços de massa e energia. O método de ACV utilizado foi IMPACT 2002+. A unidade funcional adotada foi 1 tonelada de resíduo sólido e foi considerado que as duas unidades devem ser capazes de recuperar energia a partir de 200 kton/ano da mesma mistura residual, de mesma composição. Apenas produção de energia elétrica foi considerada e foram desconsiderados os bens de capital por falta de informação confiável e suficiente. Como

ambos os processos recuperam tanto energia quanto matéria (metais e inertes), eles se caracterizam por processos multifuncionais, fazendo com que o procedimento de alocação seja evitado utilizando a metodologia de expansão do sistema; isto é, identificando quais produtos são substituídos no mercado pelos co-produtos obtidos e incluindo sua substituição no modelo. O banco de dados Ecoinvent 3.01 e o software SimaPro 8.0.2 foram utilizados na análise. Os autores chamaram esta análise de ACV atribucional e os resultados obtidos mostraram o desempenho ambientalmente sustentável de ambas as tecnologias. Os níveis de emissões foram baixos para ambas as tecnologias e os impactos relativos aos produtos químicos utilizados se mostraram limitantes de forma relevante. A combustão com geração de energia mostrou que pode atingir melhor redução dos seus impactos ambientais por meio do envio das cinzas de fundo para um processo de recuperação de materiais ferrosos e não ferrosos e de inertes. A gaseificação deve, por outro lado, colocar o foco na utilização do coque de biomassa renovável, o que pode reduzir significativamente o impacto relativo ao aquecimento global, gerando menores quantidades de resíduos sólidos para disposição final em aterros sanitários (Arena, et al., 2015).

ASTRUP et al. (2015) realizaram uma grande revisão da aplicação da técnica de ACV para tecnologias de WtE. O estudo avaliou 250 casos individuais publicados em 136 artigos de revistas. Foram avaliados aspectos tecnológicos, como o tipo de planta, se havia recuperação energética e o tipo de energia gerada, as técnicas de limpeza de gás usadas, os tipos de resíduos gerados e a forma de gerenciamento desses resíduos, e aspectos metodológicos, como a abordagem global de modelagem, a inclusão ou não de bens de capital, os princípios de substituição de energia e a análise de incerteza e de sensibilidade. O estudo foi bastante significativo e permitiu observar que um número muito pequeno de trabalhos forneceu descrições completas e transparentes de todos os aspectos, o que dificulta a verificação e a reprodutibilidade do estudo. Observaram também que: i) a unidade funcional mais adotada nos estudos avaliados foi a entrada de resíduo (58%), seguida da geração de resíduos em alguma área ou região (28%), das saídas específicas da planta (8%) e das entradas específicas na planta (5%); ii) apenas 5% dos estudos aplicaram ACV para otimização de processo; iii) em 55% dos casos, os dados de AICV estavam baseados em balanços de massa e de energia; iv) em 83% dos estudos avaliados, que continham geração de energia, a substituição de energia no sistema de

energia
casos n
impacto
especifi
gerencia
destinaç
inventár
e aterro
aterro. I
similare

3.2.2. ●

de impa
estão re
obter ma

energia local foi modelado considerando a expansão do sistema, enquanto que em 6% dos casos não foram considerados a substituição de energia e os benefícios ambientais dos impactos evitados da produção primária; v) cerca de 34% dos estudos avaliados não especificaram se havia e como era a modelagem dos resíduos gerados; vi) quando havia gerenciamento dos resíduos, o aterro sanitário foi a opção mais comumente utilizada para destinação; e vii) cerca de 32% dos estudos não informaram a origem dos dados de inventário. Por fim, observaram que 25 de 29 artigos que compararam reciclagem, WtE e aterro concluíram a seguinte hierarquia de tratamento de resíduos: reciclagem > WtE > aterro. No caso dos materiais plásticos e do papel, os benefícios da reciclagem eram similares ao da WtE.

3.2.2. Outras ferramentas de Avaliação de Impacto

Como colocado anteriormente, existem diversas outras ferramentas para avaliação de impactos, que não serão abordadas neste trabalho por limitação de espaço. Algumas estão resumidamente citadas na Tabela 3.3 para que seja possível realizar a consulta e obter mais informações na literatura.

Tabela 3.3 – Métodos de Avaliação de impactos (Gazem et al., 2005; Cabezas et al., 1999; EPA, 2009; Odum et al., 1983; Wang et al., 2007; Brown et al., 2003; Gunasekera et al., 2003)

Método	Desenvolvedor (es)	Descrição do método
Algoritmo de Redução de Resíduos (WRA)	Cabezas et al. (1999)	Algoritmo tem o objetivo de quantificar os potenciais impactos ambientais (PEI) de um processo químico e de implementar mudanças no processo, para redução da poluição, com auxílio de fluxogramas e simuladores de processo. <u>Limitações:</u> não se aplica à etapa de pesquisa e desenvolvimento, uma vez que grande quantidade de dados é necessária, sendo, portanto, mais aplicável à etapa de dimensionamento (projeto), já que descreve o fluxo de materiais e de geração dos potenciais impactos ambientais.
Avaliação de Risco Ambiental Global (GERA)	Gasem et al. (2005)	Essa técnica define um índice global de avaliação de risco ambiental (GERA) para um processo novo ou existente com a finalidade de estimar a severidade e a probabilidade de risco à saúde humana ou ao meio ambiente causado pela exposição a materiais perigosos que podem, em última análise, causar ao gestor problemas de responsabilidade legal.
Índice de Perigo atmosférico (AHI)	Gunasekera e Edwards (2003)	O método promove a seleção da melhor rota de um processo químico em relação ao potencial de impacto ambiental resultante de cenários de liberação de produtos poluentes na atmosfera. Pode ser usado para determinar o grau de respeito ambiental inerente de uma determinada planta em seu estágio mais novo de desenvolvimento. <u>Limitações:</u> pode ser considerado um método complicado e demorado para aplicações rotineiras.
Análise Emergética	Odum e Odum (1983)	Consiste na soma de toda energia de um tipo previamente determinado e disponível, usada diretamente e indiretamente para fazer um serviço ou produto. Utiliza-se a energia solar (Ems) com a unidade em joule (sej). A análise emergética apresenta tanto o trabalho da natureza quanto o trabalho humano de geração de produtos e serviços e incorpora aspectos ambientais, sociais e econômicos em uma unidade de medida comum e não monetária, avaliando objetivamente a sustentabilidade dos sistemas ou processos. Está baseada no fato de que sistemas ecológicos e socioeconômicos são sistemas energéticos, que exibem características de projeto que reforçam o uso de energia. A dinâmica do sistema pode ser medida e comparada em uma base igual, usando métricas de energia. Utiliza-se a álgebra emergética nos cálculos, a fim de evitar dupla contagem de fluxos gerados pela mesma fonte. São calculados muitos indicadores baseados em energia para avaliar o desempenho do processo.
Pegada Ecológica	Wachernagel e Rees (1996)	O fluxo de matéria e energia em uma determinada economia são medidos e os resultados refletem a área de água ou terra correspondente que é requerida da natureza para suportar esse fluxo. A ferramenta de pegada ecológica pode ser tanto analítica, pois reflete a capacidade da Terra (ou de uma área específica) em suportar ações prejudiciais à natureza, quanto educacional, dado que torna público as consequências da atividade humana para com a natureza. Dessa forma, por meio do conhecimento da pegada ecológica de determinada pessoa, é possível não só tomar alguma medida para diminuir a pegada, como desenvolver maior conscientização do grupo atuante. <u>Limitações:</u> embora a ferramenta apresente uma estimativa da qualidade ecológica perante o andamento das atividades humanas estudadas, ela não fornece dados precisos em relação ao consumo ou à situação ambiental presente ou mesmo futura.

Pode-se observar que a indústria da reciclagem química de resíduos plásticos enfrenta muitos obstáculos antes de se estabelecer como uma forma efetiva de redução da quantidade desses resíduos. No final da década de 90 do século XX, o nível de reciclagem que ocorria no setor de reciclagem das casas não era grande o suficiente para promover um efeito apreciável no problema em questão. Mercados consolidados para os produtos reprocessados e reciclados ainda estão inseguros, resultado das barreiras econômicas, tecnológicas e institucionais. São necessários, dentre outros aspectos, incentivos governamentais tributários que viabilizem o processo de reciclagem, criando condições para um sistema de gerenciamento eficiente e economicamente interessante para todo mundo.

Dessa forma, com base no que foi exposto anteriormente e considerando a necessidade das empresas e indústrias de se adequarem ao conceito de *ecoeficiência*, isto é, manter a competitividade na produção equilibrando as necessidades humanas, melhorando a qualidade de vida, minimizando os impactos ambientais e a intensidade do uso de recursos naturais, considerando o ciclo inteiro de vida da produção (WBSCD, 2000), o foco deste capítulo foi associado ao desenvolvimento de um modelo global que contempla índices de impacto de um processo ou de uma etapa e que busca uma família de soluções ótimas (ou eficientes) dentro do contexto de cada problema. Para tal, como citado no início deste capítulo, deve-se realizar uma avaliação de impactos do processo em questão. A ferramenta de avaliação de impactos a ser utilizada neste trabalho será a Avaliação de Ciclo de Vida.

3.3. Considerações Finais do Capítulo III

Foram apresentados no Capítulo III os fundamentos para uma avaliação de impactos e as principais ferramentas de avaliação encontradas na literatura, com ênfase na ferramenta de Análise de Ciclo de Vida por se mostrar bastante apropriada a estudos de gerenciamento de resíduos. Os conceitos da ACV serão utilizados no próximo capítulo nos estudos de sustentabilidade dos diferentes processos de reciclagem química de resíduos plásticos. Pôde-se observar também que existe literatura de ACV aplicada a resíduos plásticos (Perugini, et al., 2005; Yabar, et al., 2007; Rigamonti, et al., 2014; WRAP, 2008), no entanto, não foi encontrado até o momento estudos que mostrassem a comparação em termos de impacto ambiental do efeito do uso do catalisador em processos

de reciclagem de resíduos plásticos, do efeito da carga orgânica putrificada fonte de oxigênio na mistura residual, do efeito dos diferentes *blends* de produtos na avaliação de impactos de sistemas de recuperação de resíduos plásticos e o efeito do ganho energético referente a redução da temperatura de degradação de resíduos plásticos. Os estudos citados na literatura mostram, porém, a relevância desta questão ao colocar diversas possibilidades de recuperação de resíduos plásticos de forma comparativa. Pode-se ressaltar também que não existe ainda uma forma que seja melhor, nem uma afirmativa universal com relação a destinação de resíduos plásticos. As tecnologias existentes, por sua vez, apresentam ainda limitações, podendo ainda citar as diferentes formas como cidades e regiões se estruturam frente a gestão dos resíduos em geral. Dessa forma, o estudo desenvolvido nesta tese traz mais informação a respeito das diversas formas de tratamento e disposição final de resíduos plásticos e principalmente uma nova forma de enxergar a avaliação dos impactos dos processos. Pode-se ainda notar que a gestão de resíduos tem características muito particulares da região em que estes foram coletados. Não foi realizada até o momento esta análise para resíduos plásticos oriundos do Brasil. Portanto, este trabalho traz mais uma contribuição para a pesquisa em avaliação de impactos da reciclagem química de resíduos plásticos.

Ca

A
R

Este c
avalia
plástico
energê
imple
todo o
finaliz
entend
de AC

4.1. In

moder
uma av
É dent
fluxog
petróle
também
sociais
conter
aprese
criar u
compa
a comp

Capítulo IV

A Avaliação de Impactos da Reciclagem Química de Resíduos Plásticos

Este capítulo tem como objetivo principal apresentar os estudos comparativos de avaliação de impactos entre os diferentes processos de reciclagem química de resíduos plásticos e também com outras formas de recuperação, como a reciclagem mecânica e energética, e de destinação em aterros sanitários. Serão apresentadas a metodologia implementada no estudo e as principais considerações realizadas, após uma descrição de todo o ciclo de vida dos materiais poliméricos, que se inicia na extração do petróleo e se finaliza no seu descarte e recuperação. Esta descrição tem o objetivo de criar um entendimento sobre o processo para o estudo em questão, auxiliando e ilustrando a análise de ACV.

4.1. Introdução

A técnica de reciclagem surgiu como peça-chave no contexto da sociedade moderna. Diante de todas as possibilidades e variedades, a técnica de reciclagem exige uma avaliação completa, a fim de colocar em evidência a rota tecnológica a ser seguida. É dentro desse contexto, portanto, que serão apresentados neste capítulo, na forma de fluxogramas, toda a rota da "vida" do plástico, desde a sua produção, com a extração do petróleo, até a sua reciclagem e retorno ao mercado consumidor. Como ilustração, serão também identificados alguns impactos ambientais, econômicos e, quando possível, sociais de cada etapa do fluxograma. Apesar de os principais bancos de dados de ACV já conterem avaliações consolidadas dos ciclos de vida de materiais poliméricos, apresentando todos os impactos de cada etapa de produção, este estudo tem como objetivo criar um entendimento para as etapas subsequentes de avaliação de ciclo de vida comparativa dos processos de reciclagem dos resíduos plásticos. Esta descrição mostrará a complexidade da análise, realçando, além de outros aspectos, a importância da criação

dos bancos de dados em ACVs. Além disso, será possível visualizar algumas entradas e saídas de cada etapa do processo, levando a compreensão do estudo a um nível muito maior e, ao mesmo tempo, mais integrado.

4.2. Fluxograma de produção: da extração ao reaproveitamento – uma visão completa

O fluxograma global usado para representar a produção de materiais plásticos está representado na Figura 4.1, com os respectivos índices de impacto e as possíveis correntes de reciclagem.

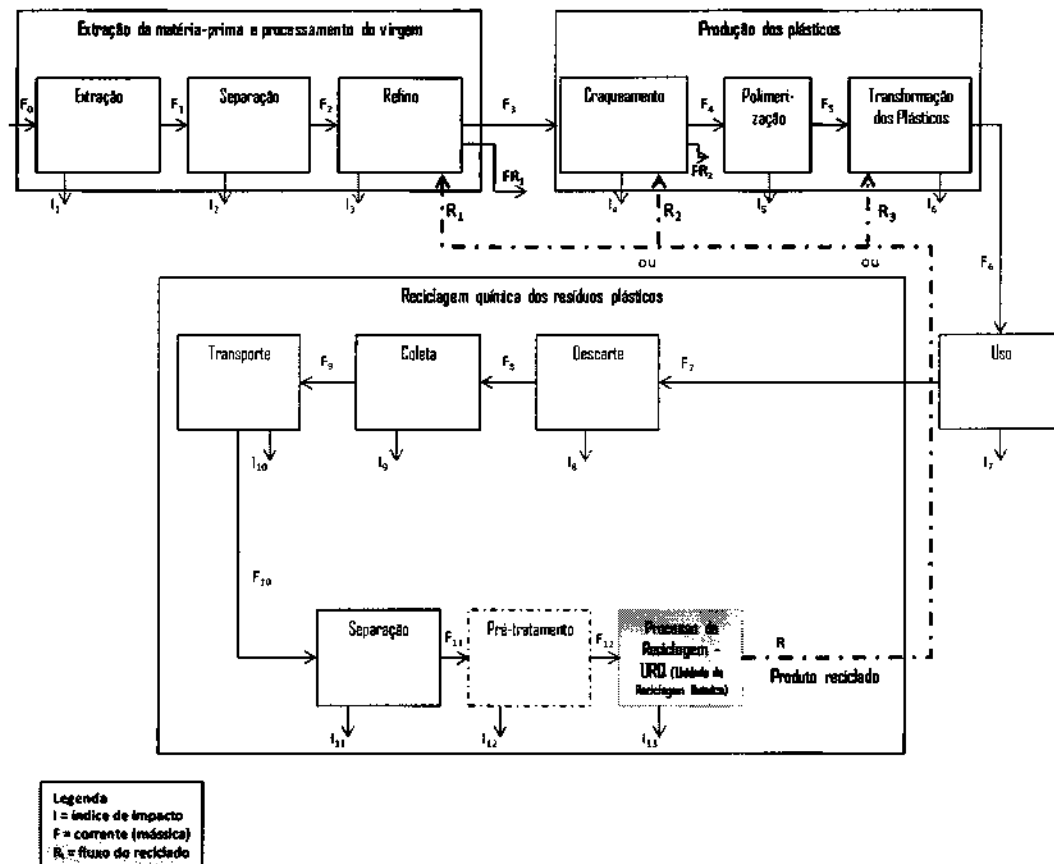


Figura 4.1 – Fluxograma global usado para representar a reciclagem dos resíduos plásticos.

Na Figura 4.1, **F** indica as correntes principais do processo em termos mássicos; **R_i** indicam as possíveis rotas para o produto reciclado retornar à cadeia de produção; **FR₁** e **FR₂** representam produtos que não seguem para a etapa polimerização, ou seja, o reciclado petroquímico pode ser usado para fabricar outro produto que não necessariamente plástico. Os índices de impacto, representados pelas correntes **I_i**, representam os impactos relativos a cada etapa correspondente, como, por exemplo, consumo de energia, consumo de água, resíduos gerados, poluentes emitidos, custos de produção, custos e emissões relativas ao transporte, impactos na geração de empregos da região, dentre outros. Vale ressaltar que os processos de reciclagem também geram impactos, os quais devem ser levados em consideração, assim como aqueles evitados pela fabricação de material virgem. As diferentes possibilidades de aplicação dos produtos reciclados produzidos na URQ (Unidade de Reciclagem Química) devem ser levadas em consideração para a etapa de tomada de decisão futura. É importante deixar claro também que a produção de monômeros pode ocorrer a partir de etanol ou de gás (nafta), que é a principal matéria-prima usada para a manufatura dos produtos plásticos atualmente no Brasil. Portanto, a nafta é considerada como matéria-prima neste trabalho, o que não representa, no entanto, qualquer limitação para a expansão e a novas considerações futuras. Os subsistemas que compõem o sistema de produto do ciclo do plástico estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Descrição dos subsistemas do modelo de processos de reciclagem dos resíduos plásticos no Brasil.

Sistema de Produto da Reciclagem Química de Resíduos Plásticos	
Extração e processamento do óleo	O ciclo de vida dos produtos plásticos começa com a extração e processamento do petróleo para separação de água, gás e impurezas. Em seguida, o refino do óleo dá origem à nafta, que é encaminhada para as unidades de produção e transformação de plásticos.
Produção dos plásticos	O craqueamento da nafta produz insumos petroquímicos básicos, como propano, etano, eteno, propeno, butadieno, entre outros, que são polimerizados a PP, PE, PS, PVC, entre outros, para fabricação dos produtos plásticos.
Reciclagem química dos resíduos plásticos	Os produtos são transportados para o consumo, após o qual são descartados, tornando-se, resíduos. Estes, por sua vez, são coletados e transportados para unidades de reciclagem de resíduos, para processamento adequado. Os resíduos podem ser pré-tratados e separados antes de entrarem no processo de reciclagem propriamente dito. Os produtos reciclados obtidos podem sofrer algum pós-tratamento antes de retornarem à cadeia de produção.

A seguir, cada etapa do ciclo de vida será apresentada separadamente.

4.2.1. Etapa de extração da matéria-prima e processamento do óleo

O petróleo é formado pela decomposição de grandes quantidades de material vegetal e animal que, sob ação da pressão e calor, gera misturas de compostos constituídos majoritariamente por moléculas de carbono e hidrogênio – os hidrocarbonetos. Geralmente, o petróleo, depois de formado, não se acumula na rocha na qual foi gerado (rocha geradora ou rocha matriz), migrando sob ação de pressões do subsolo até encontrar uma rocha porosa, que, se cercada por uma rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora), aprisiona o petróleo em seu interior. É a partir deste reservatório que o petróleo é extraído, caso as condições de porosidade da rocha e a quantidade acumulada de material formem uma jazida comercial (Gurgel, et al., 2013).

O petróleo bruto é extraído dos poços por meio de sondas de perfuração e é encaminhado para as plataformas para ser processado. Será considerado para fins desse trabalho, a extração *offshore* de petróleo (Gurgel, et al., 2013).

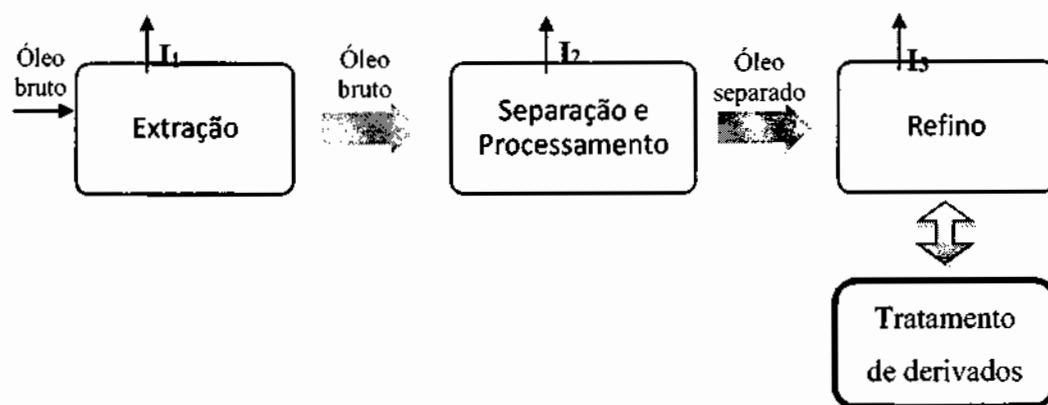


Figura 4.2 - Fluxograma básico da extração e processamento do petróleo

Na Figura 4.2, **I** representa os índices de impacto, que podem considerar, sem se limitar a: consumo de energia, consumo de água, consumo de produtos químicos, resíduos sólidos gerados, descarga de efluentes, emissão de gases tóxicos, vazamentos, dentre outros.

A **extração** do petróleo é realizada por meio da perfuração do poço com auxílio de uma sonda. Admite-se que todo o aparato está disponível para garantir a perfuração perfeita da estrutura do poço, assim como o controle e a circulação dos elementos necessários no processo. A energia necessária para o acionamento dos equipamentos de uma sonda é, normalmente, fornecida por motores a diesel e, em alguns casos, utiliza-se energia da rede pública. Em sondas marítimas, é comum a utilização de turbinas a gás para geração de energia para toda a plataforma, por ser o processo mais econômico (Da Silva, et al., 2008). Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e até gases. Eles têm a função de limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados e transportá-los até a superfície, exercer pressão hidrostática sobre as formações e resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca. De acordo com Vianna (2006), 76% do petróleo brasileiro é nacional (85,5% é obtido por extração em alto mar e 14,5% em terra) e 24% é importado (África: 57%; Oriente Médio: 28%; América Central e Sul: 9%; ex-URSS: 5% e Ásia Pacífico: 1%). Possíveis impactos da etapa de extração do petróleo são:

- Ressuspensão de sedimentos, caracterizada pela alteração da qualidade da água e da comunidade;

- Consumo de fluidos de perfuração, que são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e até gases com funções diversas;
- Disposição dos resíduos de perfuração, que devem ser sólidos e líquidos;
- Emissões atmosféricas, caracterizadas por gases e particulados provenientes de veículos e equipamentos a combustão;
- Poluição do solos e águas subterrâneas, causada pela disposição inadequada dos resíduos sólidos, dos esgotos gerados em diversas atividades da fase de instalação e operação associados aos derivados de petróleo e dos produtos químicos usados para injeção nos poços (entre eles, inibidor de corrosão, sequestrante de H₂S e anti-incrustante);
- Interferência da atividade pesqueira da região pela aquisição de dados sísmicos, que é caracterizado pelo Conflito pelo uso do espaço marítimo, afetando a pesca artesanal e industrial;
- Alteração da fauna e da flora pela presença física da plataforma e pela aquisição de dados sísmicos, uma vez que o som emitido pelos equipamentos sísmicos sobre as espécies de peixes constitui uma interferência no comportamento fisiológico dos peixes e nos movimentos migratórios de peixes e suas presas;
- Aumento da temperatura da água superficial, devido ao descarte de água de processo promovendo alteração da biota marinha;
- Consumo de água, utilizada no processo;
- Risco humano (acidentes);
- Consumo de energia, caracterizado principalmente nesta fase como consumo de energia elétrica para a perfuração (acionamento da sonda por motor a diesel ou turbina a gás) e para injeção dos fluidos (lama) de perfuração (bombas ou outras formas de elevação);
- Vazamentos, gerando contaminação das águas, morte de espécies marinhas e alteração de todo o entorno da região.

O petróleo que é extraído dos poços contém água, gás e muitas vezes areia e outros sólidos e segue, portanto, para a etapa de **separação e processamento**, a qual compreende uma série de etapas físicas e químicas, variando pouco de uma planta para outra dependendo das características do petróleo bruto. No entanto, todas elas compreendem tanques e vasos de separação, sistemas de resfriamento e aquecimento, sistemas de

flotação
como
flare,
separa

-

-

-

-

-

-

refino e
série de
que são
físicas e
frações
conversã
usadas e
assim co
padroniz

flotação e hidrociclones, sistemas de compressão, de bombeamento e sistemas auxiliares como drenagem, água de resfriamento e de aquecimento, gás combustível, ventilação, *flare*, injeção de produtos químicos, entre outros. Possíveis impactos para a etapa de separação podem ser:

- Emissões atmosféricas, oriundas de diversas fontes como caldeiras, aquecedores, motores e turbinas a gás natural, emissões fugitivas de equipamentos, queima no *flare*, *venting*, bomba pneumática, tanques de armazenamento, entre outros, representando diversos danos à saúde humana e à equipamentos;
- Descarte de água produzida, causando alteração dos padrões saudáveis dos corpos hídricos e da vida marinha, morte de peixes, suspensão de sedimentos do fundo do;
- Geração de resíduos sólidos, oriundos de embalagens plásticas e sucatas ferrosas, lodos do tratamento de água e dos equipamentos e instalações de controle de poluição, por exemplo, serão destinados em aterros sanitários contribuindo para a contaminação do lençol freático ou, se forem queimados, provocam danos à saúde das espécies e à saúde humana pelos efeitos respiratórios;
- Consumo de produtos químicos, injetados em diversos pontos da plataforma, como inibidor de corrosão, sequestrante de H₂S, anti-incrustante, desemulsificante, inibidor de graxas nos poços, entre outros;
- Vazamentos e descarte de produtos químicos, causando alteração dos padrões saudáveis dos corpos hídricos e da vida marinha, morte de peixes;
- Consumo de água, principalmente nas operações de troca térmica.

Após a etapa de separação e processamento, o óleo extraído segue para a etapa de refino e, em alguns casos, também tratamento. O **refino** do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção dos derivados, que são os produtos de real interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são, então, processadas por meio de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. As múltiplas operações que são usadas em uma dada refinaria dependem das propriedades do petróleo que será refinado, assim como dos produtos desejados. Admite-se que o processo de refino é razoavelmente padronizado entre as refinarias fazendo o uso de dados internacionais para a quantificação

dos aspectos ambientais deste processo. O refino do petróleo no Brasil é feito fundamentalmente pela Petrobras S.A. e, segundo a empresa, as tecnologias utilizadas não se distanciam das usadas internacionalmente (Vianna, 2006). Os possíveis impactos para a etapa de refino do petróleo podem ser:

- Emissões atmosféricas, oriundas de diversas fontes como emissões fugitivas dos compostos voláteis, emissões das queimas de combustíveis nos aquecedores de processos e caldeiras e emissões das unidades de processo propriamente ditas, provocando diversos danos à saúde humana e à equipamentos da plan;
- Descarte de efluentes diversos como águas de resfriamento, águas de processo, água de esgotos sanitários, águas de lavagens, condensados e águas de chuva, causando diversos danos ao ecossistema e à saúde humana.;
- Geração de resíduos sólidos, oriundos de todas as etapas do refino e que serão destinados em aterros sanitários contribuindo para a contaminação do lençol freático ou, se forem queimados, provocam danos à saúde das espécies e à saúde humana pelos efeitos respiratórios negativos;
- Impactos direto na fauna e flora, causando a degradação de ecossistemas com prejuízos à fauna e à flora, podendo comprometer os recursos hídricos;
- Consumo de água requerido de praticamente todas as operações de refino, desde a destilação primária até os tratamentos finais;
- Risco humano (acidentes).

Na etapa de refino são geradas diversas frações de petróleo, como ilustrado na Figura 4.3.

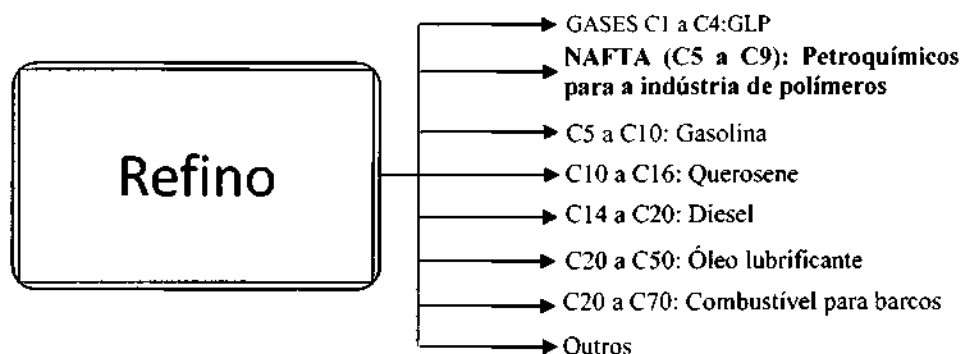


Figura 4.3 - Frações do petróleo pós refino

O petróleo é encaminhado para craqueamento catalítico para se obter, dentre outras frações, a nafta (fração C5 a C9), a qual segue para o craqueamento e para a produção de petroquímicos básicos, como mostra a Figura 4.4.

4.2.2. Etapa de produção dos plásticos (1ª, 2ª e 3ª gerações)

Os produtos petroquímicos básicos são transportados da refinaria até a indústria de fabricação do plástico e esse transporte causa impactos que devem ser computados, como, por exemplo, consumo de combustível, poluição atmosférica, risco de vazamentos e acidentes no transporte e estocagem. Vale ressaltar que as indústrias de 1ª, 2ª e 3ª gerações não ficam necessariamente na mesma localidade, exigindo que a carga seja transportada para outros lugares.

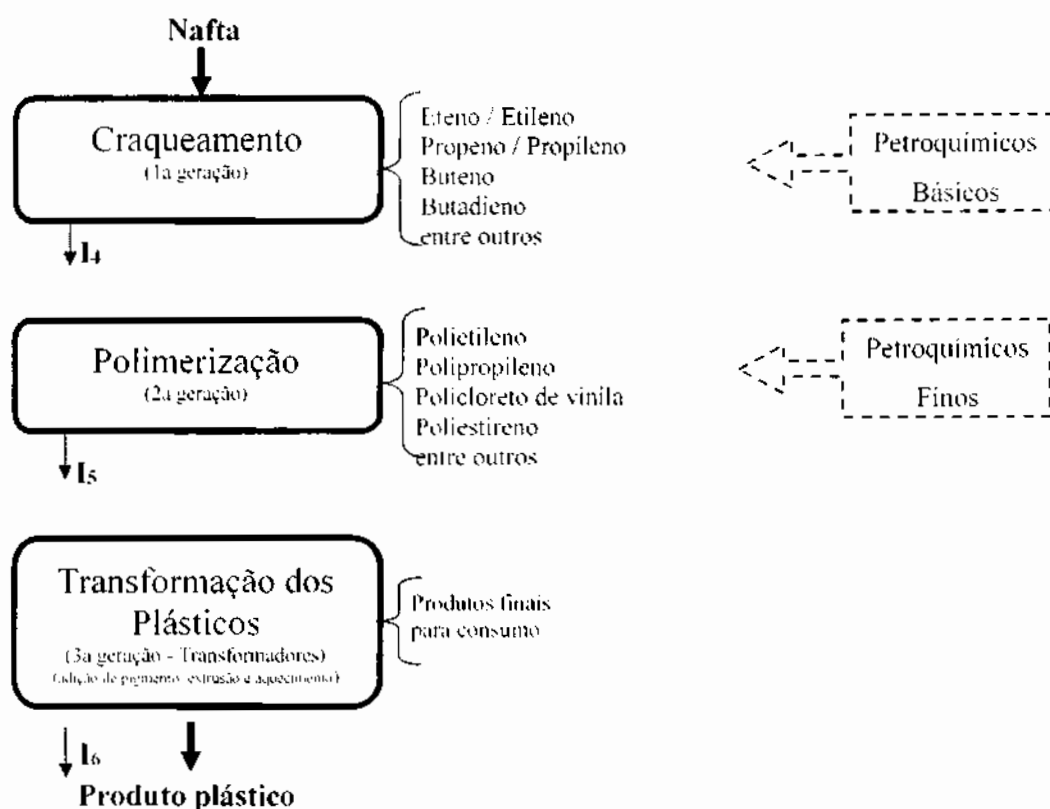


Figura 4.4 – Fluxograma representativo da produção dos plásticos após o refino

A nafta é encaminhada para reações de **craqueamento**, gerando insumos petroquímicos básicos (eteno, propeno, buteno, etc.), os quais alimentarão as reações de polimerização subsequentemente. Nessa etapa, utiliza-se calor e pressão. O craqueamento pode ser catalítico ou não (no Brasil não é). O coque produzido se depositará na superfície do catalisador, caso ele seja utilizado, diminuindo suas propriedades catalíticas. O catalisador precisa, portanto, ser regenerado continuamente ou periodicamente. Isto é feito essencialmente através da queima do coque em altas temperaturas. O processo de craqueamento é uma significativa fonte de emissões atmosféricas e de efluentes líquidos, que consistem normalmente em águas ácidas e contêm pequenas quantidade de óleo e fenóis. O vapor usado para a purga e regeneração do catalisador gera um efluente contaminado pelos metais eventualmente presentes na carga de alimentação. Possíveis impactos desta etapa podem ser:

- Consumo de energia, para aquecimento;
- Consumo de catalisador;
- Geração de resíduos de catalisador, ocasionando o custo e impacto para disposição final (aterros ou queima em fornos);
- Emissões atmosféricas, de diversas fontes como emissões fugitivas dos compostos voláteis, emissões das queimas de combustíveis nos aquecedores de processos e caldeiras e emissões das unidades de processo propriamente ditas, provocando diversos danos à saúde humana e à equipamentos da planta;
- Produção de cinzas e alcatrões provenientes da queima, causando ocupação de aterros sanitários contribuindo para a contaminação do lençol freático;
- Descarte de efluentes líquidos, provocando descarte de águas ácidas e efluente contaminado com metais provenientes da regeneração do catalisador;
- Consumo de vapor, requerido para purga e regeneração do catalisador.

As reações de **polimerização**, denominada de 2ª geração, formam macromoléculas mediante reações de adição e compreendem etapas de iniciação (rompimento das ligações duplas), propagação (início do processo de formação das cadeias poliméricas pelos pontos reativos) e terminação (eliminação dos pontos reativos,

encerrando a polimerização). Distinguem-se ainda três tipos de polimerização por adição consoante o passo de iniciação: polimerização radicalar, polimerização aniônica e polimerização por coordenação. Possíveis impactos desta etapa são:

- Consumo de iniciadores, catalisadores ou ativadores;
- Consumo de cloro (no caso do PVC);
- Consumo de energia, para aquecimento do reator, bombeamento da carga, centrífuga;
- Emissões atmosféricas, relativas à purgas, vents e eventuais emissões fugitivas;
- Geração de resíduos de catalisador, causando Ocupação de aterros sanitários contribuindo para a contaminação do lençol freático ou, caso seja encaminhado a fornos para queima pode causar dano à saúde humana pelos efeitos respiratórios negativos;
- Consumo de água, para resfriamento de equipamentos e fluidos ou outros.

Os polímeros são então encaminhados para a etapa de fabricação do produto plástico, chamada de **transformação dos plásticos**. As rotas podem variar dependendo do polímero produzido (não são dados em detalhes de cada rota de transformação no presente trabalho), porém se baseiam, primordialmente, em processos mecânicos com o uso de extrusoras. São utilizados tanques, reatores, algum ativador (iniciador ou catalisador), aquecimento e/ou resfriamento, ar. Podem usar também dispersantes, água desmineralizada, tanques de recuperação, centrífugas e peneiras. Possíveis impactos desta etapa podem ser:

- Despejo de água com polímero para o meio ambiente, causando alteração dos padrões saudáveis dos corpos hídricos e da vida marinha, morte de peixes, suspensão de sedimentos do fundo do mar;
- Consumo de água, para resfriamento de equipamentos e fluidos;
- Consumo de energia, para uso em máquinas e equipamentos elétricos.

Os produtos plásticos fabricados (finais) seguem para consumo pela população. Considerou-se para fins este trabalho que a etapa de uso não compreende qualquer impacto envolvido o que constitui uma aproximação relevante, por depender do uso

particular pretendido. O fluxograma da Figura 4.1 mostra a rota desses processos, todos considerados aqui como parte do processo de reciclagem, descrito a seguir.

4.2.3. 4ª Geração – Reciclagem de resíduos

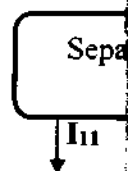
O termo 4ª geração é relativamente recente e engloba não somente o processo de reciclagem dos resíduos plásticos em si, mas também as etapas necessárias para que o resíduo chegue até a planta de reciclagem adequadamente. Essas etapas incluem, sem se limitar, o descarte, a coleta e o pré-tratamento dos resíduos.

Existem diferentes formas de descarte e modelos de coleta, levando a diferentes tipos de cenários e, portanto, de impactos a serem considerados. Dependendo de como tenha ocorrido o descarte e a coleta, os resíduos plásticos podem ser separados ou misturados com resíduos sólidos urbanos. Após coletados, os resíduos são finalmente transportados para a reciclagem, quando outras etapas podem ocorrer.

Independentemente do modelo de descarte e coleta existentes, essas etapas dependem fortemente de dois fatores para sua avaliação completa: um fator humano, a consciência de cada um, que é também um fator cultural; e um fator político-organizacional, que depende de um sistema de coleta estabelecido pela prefeitura e/ou governo locais. Pode ser que a região conte com um sistema de coleta seletiva ou não; possuindo o sistema de coleta seletiva, pode ser que os resíduos sejam separados na fonte e descartados dentro de um sistema de coleta da prefeitura ou levados a um centro de reciclagem pelo próprio consumidor (esses centros podem ser contêineres nas superfícies das ruas ou nos subsolos e podem estar localizados em pontos centrais dos bairros). Sem detalhar cada cenário, alguns possíveis impactos para esta etapa foram identificados, são eles:

- Poluição visual, causando Perda de bem-estar, incômodo pela presença do lixo no local (mesmo que em sacolas);
- Proliferação de insetos, trazendo odor desagradável e danos à saúde;
- Consumo de combustível para transporte dos resíduos;
- Emissões atmosféricas, proveniente do transporte dos resíduos;
- Aumento do tráfego terrestre, proveniente do transporte dos resíduos;
- Consumo de contêineres ou sacolas de armazenamento de resíduos.

É
significa
(2014) n
de resíduo
para real
2014). E
quantida
de coleta
A
separaç
depende
disso, al
melhor e
et al., 20



U
a habilid
chegam
aproveita
descartad
forma qu
tentando
multi-pro

É interessante notar que o modelo de coleta considerado pode afetar significativamente os impactos obtidos. O estudo realizado por DI MARIA e MICALE (2014) revelou aumento dos impactos da etapa de coleta com o aumento da quantidade de resíduo segregada na fonte, por conta da maior quantidade de coletores, de mais pontos para realizar a coleta, da maior distância percorrida, entre outros (Di Maria e Micale, 2014). É importante, portanto, avaliar se os benefícios obtidos com o aumento da quantidade de materiais reciclados compensam os efeitos negativos do aumento da rede de coleta, por exemplo.

Antes do resíduo ser alimentado a unidade de reciclagem, etapas como a separação podem ser necessárias. No entanto, é importante deixar claro que a separação depende do tipo de coleta realizada e do tipo de processo ou do projeto da planta. Além disso, alguns autores afirmam que quanto melhor a etapa de separação dos resíduos, melhor e mais eficiente é o processo de reciclagem e o produto final obtido (Van Helzen, et al., 2013; Hopewell, et al., 2009; Di Maria, et al., 2014).

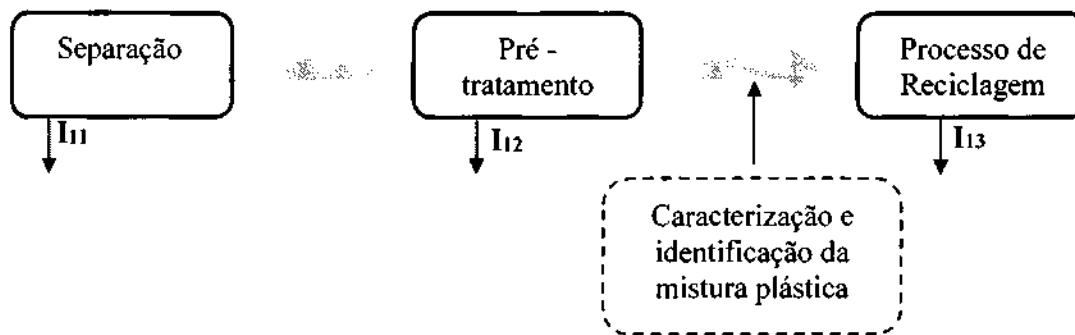


Figura 4.5 - Fluxograma representativo das etapas do processo de reciclagem dos resíduos plásticos.

Uma das atividades chave das empresas do mercado de reciclagem hoje em dia é a habilidade para separar uma faixa cada vez maior e mais diversificada de materiais que chegam ao centro de coleta e lidar com eles apropriadamente. Para que seja possível aproveitar o máximo da corrente de resíduos e diminuir as chances desses resíduos serem descartados em aterros, as empresas precisam saber o que exatamente é o resíduo, de forma que seja possível selecionar os melhores métodos de separação. As empresas estão tentando chegar o mais perto possível do ideal, ao desenvolverem máquinas que são multi-propósito e combinam tecnologias para realizar diferentes funções de uma vez,

permitindo processar diferentes materiais. Outros fatores-chave para esses equipamentos são o espaço, a velocidade e eficiência de separação (Van Helzen, et al., 2013).

No entanto, mesmo com separação prévia (na fonte) dos resíduos, eles podem conter diferentes tipos de contaminantes que precisam ser removidos ou então devem estar preparados para lidar com problemas associados à ineficiência do processo. Alguns contaminantes incluem, por exemplo, preenchimentos não-fundíveis, pigmentos, madeiras, papel ou metal, assim como uma variedade de plásticos que não podem ser usados como matéria-prima para os produtos ou processos em consideração.

Dependendo da mistura de resíduos plásticos e da aplicação final particular, é desejável em alguns casos que se separe os plásticos com densidades específicas maiores que 1, identificados como "contaminantes grosseiros", antes do processamento. Vários métodos e aparatos que utilizam a separação com base na densidade da água foram previamente usados para esse propósito e para uso na limpeza de filmes de plástico pós-consumo ou na remoção de vários contaminantes antes do processamento. Etapas como lavagem e picotagem podem vir antes ou após a etapa de separação (Kaminsky, et al., 1995). A segregação dos recicláveis rígidos ocorre tanto de forma manual quanto automática. Uma pré-separação automática é geralmente suficiente para separar plásticos de vidro, metal e papel (exceto quanto coladas, como rótulos e tampas) (Hopewell, et al., 2009).

Foram descritos na literatura diversos tipos de etapas de pré-processamento e separação de resíduos (Joe G. Brooks, 1992; Boccanfuso, 1993; Springdale, et al., 1994; Kaminsky, et al., 1995; Sesotec, 2014; Richard, et al., 2011; Inulet, et al., 1994), que incluem:

- separação manual;
- separação eletromagnética e eletrostática: mudança no campo magnético para separação de metais e não metais;
- separação por tecnologia de sensores (FT-NIR, MIR, VIS, sensores por indução de metais, separadores por sensores de cor): quando os materiais são iluminados eles refletem principalmente luz na região de comprimento de onda do infravermelho próximo (NIR), de maneira que o sensor de NIR pode distinguir diferentes materiais de acordo com o espectro NIR espalhado;

- determinação e identificação das propriedades das misturas plásticas (métodos analíticos, *melt filtration*, extração por solvente);
- detecção por raio X (usada para separação de PVC, que são 59% cloro em peso e podem ser facilmente distinguidas): raios-X podem ser usados para distinguir entre diferentes tipos de resíduos baseados em sua densidade;
- separação por tamanho de partícula em separadores/peneiras cilíndricas rotatórias: resíduos são alimentados em um grande tambor rotativo que é perfurado com furos de tamanhos especificados, permitindo a passagem de materiais menores do que o diâmetro dos furos; partículas maiores permanecem no tambor;
- separação por indução: material é colocado em uma esteira equipada com uma série de sensores, que identificam diferentes tipos de metal que são então separados por um sistema de jatos de ar ligados aos sensores.

Alguns possíveis impactos da etapa de separação estão listados a seguir:

- Consumo de energia elétrica para acionamento dos equipamentos;
- Consumo de solvente para fazer a separação (quando houver necessidade);
- Despejo dos solventes usados na separação (quando houver o uso);
- Custo homem/hora envolvido.

Além da separação, pode ser necessário também a realização de um **pré-tratamento** de resíduos plásticos, muitas vezes considerado como essencial para o sucesso do processo de degradação dos resíduos plásticos. Apesar da degradação direta de resíduos plásticos parecer promissora, problemas associados a impurezas, aditivos, poeira, entre outros, podem causar dificuldades operacionais. A fim de tornar clara a importância desse tratamento prévio, é fundamental ressaltar o que são e por que retirar as impurezas. As principais impurezas encontradas nos resíduos plásticos são heteroátomos, como cloro, bromo, oxigênio, nitrogênio, flúor, entre outros, aditivos e pigmentos misturados na carga inicial, enchimentos, metais pesados, retardantes de chama e poeira. Além de impurezas, a água também é indesejada, pois requer maior quantidade de energia para a queima (Buekens, 2006).

A presença de heteroátomos tem sido considerada especialmente problemática, principalmente a presença de halogênios, tanto devido a problemas na qualidade do

produto quanto a problemas operacionais. Os principais heteroátomos que aparecem em polímeros são: oxigênio, nitrogênio, cloro, bromo e flúor. Após a pirólise dos plásticos, esses elementos aparecem tanto como compostos orgânicos intermediários como compostos inorgânicos estáveis, isto é, água, HCN, HCl, HBr e HF. A maioria destes compostos é corrosiva e perigosa e requer uma seleção cuidadosa nos materiais de construção, assim como nos métodos para neutralizar ou inibir seus efeitos (Buekens, 2006).

A presença de polímeros halogenados, de retardadores de fogo, de metais pesados e a potencial formação de dioxinas foram alguns dos problemas observados em diversos estudos apresentados até hoje nas edições do Simpósio de Reciclagem Química (ISFR). A presença de halogênios é o maior problema, uma vez que alguns dos importantes polímeros comerciais (PVC, PE com cloro) introduzem cloro na carga.

Outra observação interessante concerne à concentração de enxofre e nitrogênio, pois este parâmetro é muito importante para aplicações dos produtos líquidos como combustíveis. Quando os polímeros que contêm aditivos com heteroátomos são degradados, seus produtos voláteis contêm enxofre e nitrogênio condensados na fração de hidrocarbonetos pesados. A presença desses heteroátomos é indesejada no combustível (Miskolczi, et al., 2004). ACHILLIAS et al. (2007) afirmaram que a presença de aditivos misturados na carga inicial forma gases tóxicos na etapa térmica, contaminando o catalisador e, caso contenham átomos de oxigênio, pode ocorrer a formação de CO e CO₂ nos produtos finais.

KAMINSKY (2006) ressaltou, ao descrever o processo de Hamburgo de pirólise de resíduos plásticos em leito fluidizado, os problemas encontrados no craqueamento dos plásticos em óleo. Além da baixa transferência de calor, identificou elevada quantidade de calor necessária para o craqueamento. A presença de diferentes impurezas como preenchimentos inorgânicos, resíduos de alimento e papel, dificultam o processo de degradação (Kaminsky, 2006).

Dentro desse contexto, muitos processos comerciais existentes estipulam metas mínimas para as cargas iniciais; ou seja, são exigidos requerimentos mínimos de teores de impurezas, água, entre outros, nos resíduos plásticos que alimentam o reator de degradação. Quando o processo de degradação compreende o uso de catalisadores, essa exigência é ainda mais importante, pois impurezas e poeira na carga polimérica reduzem

o temp
BP req
que o t
Pode-s
seja es
Veba Ç
igual a
peso a
menor c
lembrar
podem t
Alguns c

Remoçã
Remoçã impureza e adesiv
Remoçã e edras
Remoçã
Remoçã aquecim
Fragmer
Aglomer densidad
Esmagar

Al

-

-

o tempo de vida do catalisador (Scheirs, 2006). Como exemplo, o processo de pirólise da BP requer que as impurezas não excedam 4%, que o teor de cinzas não ultrapasse 4,5%, que o teor de cloro seja menor que 2,5% e que a umidade seja no máximo igual a 1%. Pode-se exemplificar também o processo de pirólise da BASF, que requer que o resíduo seja esmagado e que as impurezas sejam removidas. O processo de hidrocrackeamento Veba Öl requer tamanho de partícula menor que 1,0 cm, densidade do meio maior ou igual a 300 kg/m³, teor de água menor que 1,0 % em peso, teor de inertes de 4,5% em peso a 650 °C, teor de cloro menor que 2% em peso de cloro e quantidade de metais menor que 1,0 % em peso (Scheirs, et al., 2006; Al-Salem, et al., 2009).

Foram encontrados diversos métodos de pré-tratamento na literatura. Vale lembrar que, dependendo do pré-tratamento utilizado, os resíduos que entram no processo podem ter diferentes composições e potenciais para reciclagem (Buekens, et al., 1999). Alguns desses métodos estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Alguns tipos de pré-tratamento dos resíduos

Pré-tratamento	Método	Referência
Remoção de halogênios	Decoloração por adição de um sequestrante de cloro (óxido de cálcio, carbonato de sódio, hidróxido de cálcio), "debraminação" por aquecimento sob hélio	(Buekens, 2006; Scheirs, 2006)
Remoção de contaminantes, impurezas, fibras de celulose e adesivos	Tanque de separação, lavagem com água e lavagem à seco	Patente US 5.100.545
Remoção de poeiras, sujeiras e edras	Tambor rotatório com tela para filtragem, soprador	(Scheirs, 2006)
Remoção de peças metálicas	Detector de metais	Patente US 5.289.922
Remoção de oxigênio e pré-aquecimento	Extrusora	(Scheirs, 2006)
Fragmentação e picotagem	Picotador, triturador	(Hopewell, et al., 2009; Scheirs, 2006). Patente US 5.351.895
Aglomeración e aumento de densidade	Não informado	(Tukker, et al., 1999)
Esmagamento	Prensa	(Scheirs, 2006)

Alguns possíveis impactos da etapa de pré-tratamento estão listados a seguir:

- consumo de energia elétrica em equipamentos;
- consumo de sequestrante de cloro, como óxido de cálcio, carbonato de sódio e hidróxido de cálcio;

- descarte de efluentes líquidos, causando prejuízos aos usos da água, elevação do custo de tratamento da água, assoreamento de mananciais, desvalorização das propriedades marginais, prejuízos à vida marinha, degradação da paisagem, proliferação excessiva de vegetação aquática e de algas, impactos sobre a qualidade de vida da população, entre outros.
- geração de resíduos sólidos;
- emissões atmosféricas provenientes da etapa de pré-tratamento.
 - consumo de Hélio (no caso de se utilizar técnicas de remoção de halogênios com Hélio)

Diante do que foi exposto a respeito dos processos de reciclagem química de resíduos plásticos, pode-se imaginar que alguns processos façam uso de agentes de reação e/ou fontes externas de aquecimento. Ademais, estes processos podem gerar resíduos sólidos e efluentes líquidos, podem necessitar de utilidades como gás inerte, água de resfriamento, solvente, etc. Dessa forma, alguns dos possíveis impactos dos processos de reciclagem podem ser:

- consumo de oxigênio, vapor ou ar, além do custo da utilidade, o custo para obtenção de O₂ puro ou vapor;
- consumo de catalisador;
- consumo de energia elétrica ou de algum combustível para geração de energia
- consumo de água para resfriamento, em operações de troca térmica;
- consumo de solvente, como em processos de hidrocraqueamento que podem utilizar solvente na carga;
- consumo de H₂, custo para obter a utilidade e para realizar a purificação do hidrogênio;
- consumo de gás inerte, utilizado nos reatores de degradação;
- descarte de efluentes líquidos, de diversas fontes no processo causando danos ao ecossistema e à saúde humana.
- geração de resíduos sólidos, de diversas fontes no processo, requerendo a disposição em aterros ou em fornos para incineração.

Existe ainda a possibilidade de serem realizados tratamentos após o processo de degradação. A motivação dos pós-tratamentos pode ser semelhante às dos tratamentos

prévios;
 inicial (
 reações
 melhora
 listou de
 plásticos
 - Ce
 co
 pro
 sej
 fla
 - Va
 par
 gas
 gas
 occ
 áci
 A
 reciclagem
 de cada u

prévios; isto é, remover heteroátomos, aditivos e outras impurezas presentes na carga inicial (quando não removidas por tratamento prévio), assim como coque formado por reações secundárias (Buekens, 2006). Muitas vezes o pós-tratamento está relacionado a melhorias para atender especificações comerciais (Scheirs, 2006). SCHEIRS (2006) listou dois principais processos de pós-tratamento dos produtos da pirólise dos resíduos plásticos:

- Centrifugação: remoção de água e de impurezas particuladas dos produtos combustíveis líquidos. A centrífuga geralmente opera com rotação de 12.000 rpm, provendo a separação em três fases: diesel, água e lama. É importante que o diesel seja resfriado, visto que a centrífuga não deve processar o diesel acima do range de flash (60 - 70 °C) para não haver risco de explosão.
- Vaso Separador (*Scrubber*): um *scrubber* alcalino úmido é geralmente empregado para separar impurezas ácidas da corrente e gases condensáveis. Os compostos gasosos e inorgânicos solúveis em água são removidos colocando em contato os gases de pirólise não condensáveis com uma corrente alcalina aquosa. No *scrubber*, ocorre dessulfurização e/ou denitrogenação e/ou decloração. A maioria dos gases ácidos, como HCl, SO₂, SO₃ e H₂S, resultantes da pirólise é absorvida no *scrubber*.

A Figura 4.6 ilustra sucintamente alguns dos diferentes tipos de processo de reciclagem química abordados neste trabalho, assim como as principais entradas e saídas de cada um.

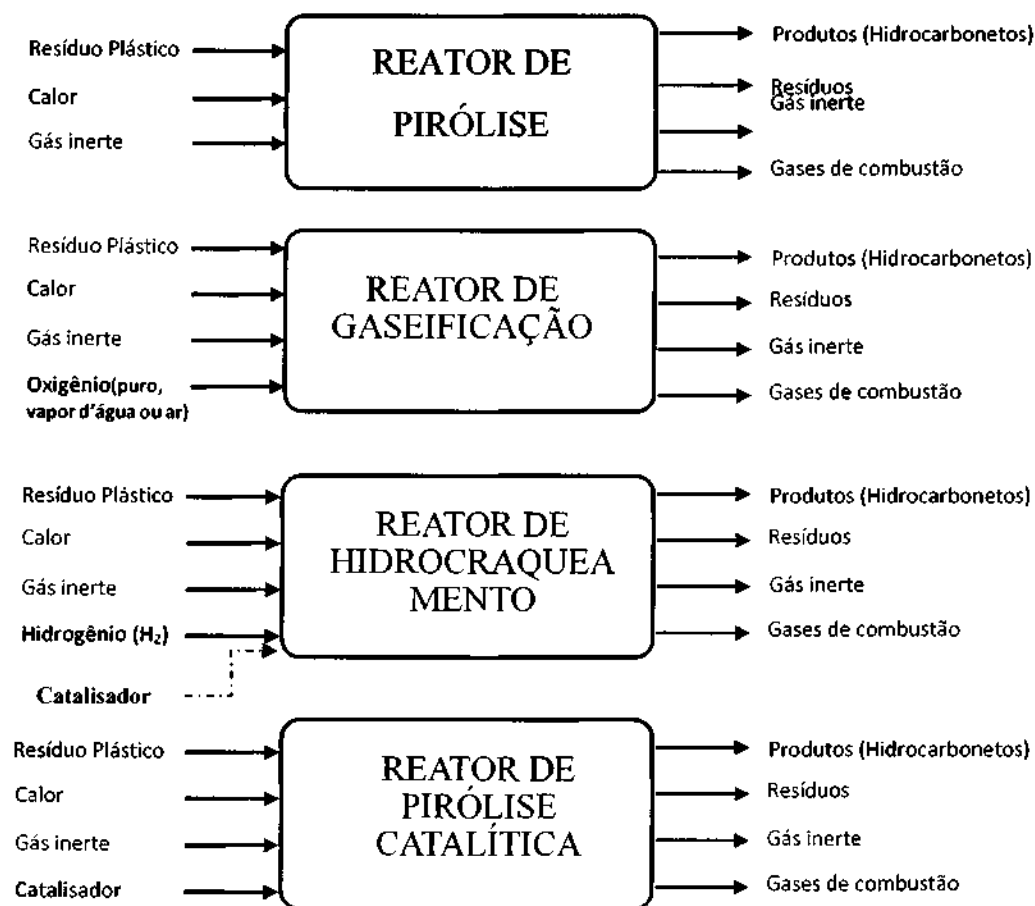


Figura 4.6 – Diagrama esquemático dos processos de reciclagem química avaliados.

Existem algumas possibilidades viáveis para o reaproveitamento dos hidrocarbonetos produzidos no processo de recuperação de resíduos plásticos, são elas:

- na indústria de petroquímicos, retornando para a etapa de refino (possivelmente, como um óleo similar a nafta, sendo direcionado para o craqueamento);
- na etapa de polimerização, como um monômero, para produção de polímeros (ou repolimerização);
- ou na etapa de fabricação de produtos plásticos (transformação dos plásticos).

A aplicação do reciclado depende fortemente da qualidade do hidrocarboneto obtido e do interesse da indústria na obtenção daquele produto. A qualidade da resina reciclada deve ser muito bem definida, uma vez que isso será determinante para direcionar o uso do material recuperado. Existem algumas aplicações, como por exemplo na

indústria alimentícia, em que o grau de exigência de determinadas propriedades do material é bastante elevado, inviabilizando o uso do plástico reciclado. No entanto, outros setores não possuem tantas recomendações, permitindo o reaproveitamento deste material mesmo que algumas propriedades tenham sido parcialmente alteradas.

Vale ressaltar que dependendo do produto de interesse, as condições do processo de reciclagem podem variar, podendo ser inclusive mais simplificadas, seja no pós-tratamento, seja nas condições de operação do processo, seja no pré-tratamento da carga. É importante ter em mente todas as variáveis possíveis desses processos e seus efeitos, sobre o produto final obtido. Diante de um cenário completo e com o propósito bem claro e definido, torna-se possível obter um aproveitamento ecoeficiente dos resíduos plásticos. A seção seguinte apresentará os estudos de avaliação de impactos de processos de reciclagem de resíduos plásticos, em que processos de pirólise térmica e catalítica foram comparados entre si e com outros tipos de tratamento de resíduos plásticos, como a reciclagem mecânica e energética e a destinação em aterros sanitários.

4.3. Metodologia implementada no estudo

4.3.1. Descrição

Foi realizada inicialmente a revisão bibliográfica da teoria e fundamentos de reciclagem química, passando pelas técnicas existentes e todas as características e variáveis de cada uma. O entendimento desses processos foi fundamental para identificar os pontos em que a literatura ainda não encontrara solução e, assim, ser possível definir a direção e a forma com que nosso estudo seguiria adiante. Integrando o conhecimento de todas as questões das técnicas de reciclagem química de resíduos plásticos, pôde-se observar a dificuldade em encontrar um processo e uma rota que apresentasse resultados satisfatórios para todos os tipos de situação, isto é, não havia uma rota tecnológica que fosse universal. Havia também falta de informação com relação aos efeitos de determinadas condições de processo, características para gestão de resíduos sólidos, nas frações de produtos obtidas.

Visto que o objetivo do estudo é encontrar uma solução tecnológica para os resíduos plásticos, era necessário uma ferramenta que auxiliasse no processo de avaliação

e comparação das diferentes técnicas de reciclagem química existentes e que avaliasse os efeitos das variáveis dos processos no perfil ambiental dos mesmos. Portanto, foram estudadas formas de avaliação de impactos de processos e a ferramenta de ACV foi escolhida para fazer a avaliação de impactos dos processos e variáveis selecionados. Esta ferramenta foi apresentada como uma abordagem bastante eficaz para a solução de problemas de avaliação de impactos.

Tendo definido o que era de interesse para o estudo e qual a ferramenta que seria utilizada, seguiu-se para a definição dos estudos de caso que seriam utilizados para aplicar a metodologia e verificar os comportamentos desejados. Os casos selecionados estão descritos detalhadamente no item 4.4 a seguir e foram definidos por abrangerem questões técnicas e ambientais relevantes dentro do contexto de gestão de resíduos plásticos e de resíduos sólidos em geral e por estarem disponíveis dentro do grupo de estudos do Laboratório de Engenharia de Polímero (EngePol) da COPPE/UFRJ. Os experimentos foram realizados por Miranda (2016), Oliveira (2016) e Arimatéia Jr. (2017), que fazem parte do grupo de estudos do EngePol (COPPE/UFRJ), tornando os dados primários não somente acessíveis, mas também altamente representativos dentro da pesquisa de reciclagem química de resíduos plásticos no Brasil.

Com os estudos de caso definidos, foram estabelecidos os aspectos metodológicos do estudo de ACV, como fronteiras dos sistemas de produto, suposições, hipóteses e limitações adotadas, a metodologia de alocação ou não alocação dos dados, a coleta de dados, os métodos e as categorias de impacto utilizados, e foi realizada a avaliação de impactos propriamente dita. Os resultados foram, por fim, analisados e interpretados, verificando a necessidade de realizar alguma análise de sensibilidade ou de incerteza para concluir o estudo. Estas informações estão apresentadas no item 4.3.6.

4.3.2. Materiais

Os materiais utilizados nos estudos de caso foram selecionados por abrangerem a classe das poliolefinas, as quais estão presentes em maior quantidade nos resíduos plásticos urbanos, apresentando, portanto, representatividade significativa para o cenário de gestão de resíduos. Eles estão descritos a seguir:

- grãos de poliestireno de alto impacto (HIPS) fornecidos pela empresa UNIGEL (Companhia Brasileira de Estireno): o consumo mundial de poliestireno é bastante elevado (17,5 Mton em 2014 (Zion Research, 2015)), principalmente, pela aplicação em equipamentos eletroeletrônicos e, dessa forma, sua importância é extremamente relevante diante do cenário de gestão de resíduos;
- resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD), provenientes de embalagens de produtos alimentícios e de bebidas: um dos polímeros mais consumidos no mundo e a utilização em embalagens traz a relevância do estudo no cenário de gestão de resíduos sólidos;
- carcaças de computadores oriundos de depósitos de eletroeletrônicos em desuso do Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ: a escolha deste tipo de resíduos se assemelha a escolha dos grãos de HIPS, porém neste caso o material foi utilizado e descartado;
- flocos de PP pós-consumo obtidos de copos plásticos de refrigerantes: assim como para PEAD, PP constitui um dos polímeros mais utilizados no mundo todo e a efemeridade da vida do copo plástico traz à tona a relevância da presença deste polímero no estudo de gestão de resíduos sólidos;
- grãos de PVC pós-consumo obtidos de filmes plásticos de alimentos: também presente em grande quantidade nas frações residuais e também importante pela presença do cloro, composto ambientalmente preocupante;
- bagaço de laranja fresca foi utilizado para os experimentos de co-pirólise com HIPS: além de caracterizar bem o resíduo orgânico, apresenta elevada disponibilidade e praticidade de ser inserida no estudo experimental.

4.3.3. Experimentos de degradação

Como colocado anteriormente, os experimentos foram realizados nos laboratórios da COPPE/UFRJ. As metodologias experimentais foram detalhadamente descritas nos trabalhos de Miranda (2016), Oliveira (2016) e Arimatéia Jr. (2017).

Unidade experimental

As reações de degradação térmica e catalítica e a co-pirólise dos resíduos poliméricos foram realizadas na unidade experimental ilustrada na Figura 4.7. Esta unidade consiste de um reator tubular de quartzo com 3 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento, no qual a carga de entrada é depositada no interior de uma cesta cilíndrica, também de quartzo, com 2 cm de diâmetro e 2 cm de comprimento. A cesta fica posicionada acima dos fornos antes do início da reação. O leito catalítico é acomodado na direção do forno "B", de forma que os vapores formados pela decomposição térmica do material passam por ele antes de serem condensados.

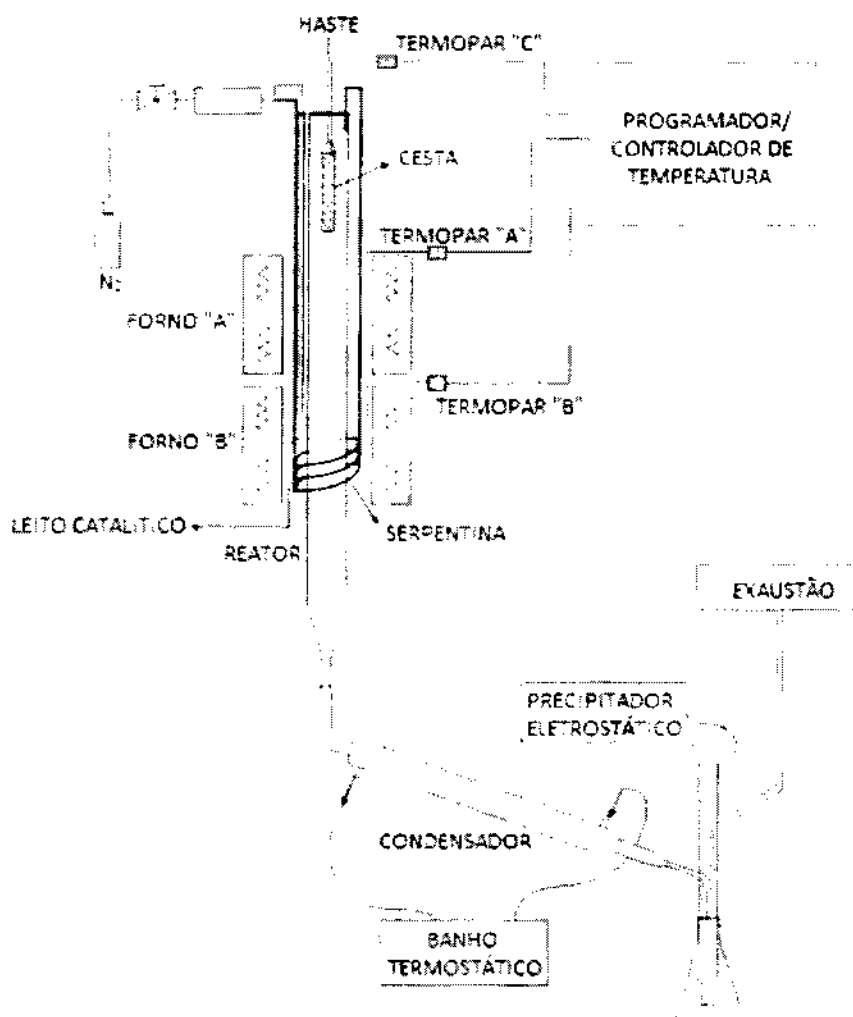


Figura 4.7 - Esquema da unidade de pirólise (Miranda, 2016).

Os vapores de pirólise são condensados na saída do reator. Um precipitador eletrostático é utilizado no interior do kitassato coletor, visando à condensação dos

vapores q
meio e p
utilizado
sistema. I
aquecido:
cerca de
pirólise.
corrente c
e caracter
e sólida r
(por GCM
menciona

4.3.4. Es

For
cenários
ambiental
escolha d

resíduos
4.7. Esta
60 cm de
cilíndrica,
cesta fica
comodado
io térmica

vapores que não se condensaram no condensador. Nitrogênio é utilizado para inertizar o meio e promover o arraste dos vapores gerados. Além disso, nitrogênio também é utilizado como gás de purga antes da reação, para remoção completa de oxigênio do sistema. Uma vez determinada a temperatura operacional, os fornos são programados e aquecidos até atingir a temperatura almejada. Após a estabilização da temperatura por cerca de 10 minutos, a cesta é abaixada até o centro do forno A, dando início à reação de pirólise. Finalizada a reação, o resfriamento gradual dos fornos é iniciado, ainda sob corrente de N₂, até se alcançar a temperatura ambiente. A amostra é retirada para pesagem e caracterização. Os produtos foram caracterizados em termos das frações líquida, gasosa e sólida residual obtida (por pesagem) e em termos das composições das frações líquidas (por GCMS). Maiores detalhes das reações de pirólise térmica e catalítica dos resíduos mencionados foram apresentados por Miranda (2016) e Oliveira (2016).

4.3.4. Estudos de caso

Foram propostos estudos comparativos de avaliação de impactos dentre diversos cenários de recuperação de resíduos plásticos, buscando identificar a melhor solução ambiental para a destinação e recuperação dos resíduos poliméricos. A importância da escolha destes estudos está apresentada em seguida.

recipitador
sação dos

Tabela 4.3 – Estudos de sustentabilidade propostos

Estudos de Sustentabilidade	
01	Pirólise térmica x Pirólise catalítica dos grãos de HIPS O objetivo deste estudo é comparar em termos de impactos ambientais a influência do uso do catalisador em reações de pirólise de plásticos
1.1	Pirólise térmica 400°C x 500°C dos grãos de HIPS O objetivo deste estudo é avaliar o ganho energético referente ao uso do catalisador em reações de pirólise de plásticos
02	Pirólise térmica x Pirólise catalítica x Aterro dos grãos de HIPS O objetivo deste estudo é avaliar em termos de impacto ambiental a disposição final de resíduos plásticos em aterro sanitário quando comparado à técnicas de reciclagem química
03	Pirólise térmica x Co-pirólise térmica da carcaça de computador pós-consumo O objetivo deste estudo é avaliar em termos de impacto ambiental a presença de carga orgânica oxigenada em reações de pirólise de resíduos plásticos
04	Pirólise térmica x Pirólise catalítica dos resíduos de PEAD O objetivo deste estudo é comparar em termos de impactos ambientais a influência do uso do catalisador em reações de pirólise de resíduos plásticos
05	Pirólise térmica x Reciclagem mecânica x Reciclagem energética x Aterro de uma amostra de RSUs O objetivo deste estudo é comparar em termos de impactos ambientais diferentes cenários de tratamento e disposição de resíduos sólidos

Os estudos apresentados na Tabela 4.3 foram selecionados com o objetivo de responder as seguintes perguntas:

- a. É vantajoso utilizar catalisador no processo de pirólise de resíduos plásticos?
- b. No caso da degradação do HIPS, se o interesse for a recuperação do monômero estireno, será que o uso catalisador é benéfico para o processo?
- c. Qual o impacto ambiental do uso do catalisador no processo de pirólise de resíduos plásticos?
- d. É preferível dispor os resíduos plásticos em aterro sanitário ou encaminhá-los para reciclagem química?
- e. Quais os principais impactos ambientais do uso do aterro sanitário como opção de destinação de resíduos plásticos? E em comparação com a pirólise e outras formas de reciclagem (mecânica e energética)?

Em contraste com a pirólise tradicional, a co-pirólise está relacionada à um fator adicional que afeta o processo, denominado de taxa de matéria-prima, isto é, à composição da mistura plástico-matéria orgânica. De acordo com trabalhos encontrados na literatura, este parâmetro é significativo e influencia diretamente a quantidade de óleo gerado (Miranda, 2016). Autores estudaram o efeito sinérgico entre biomassa e resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos e notaram que a presença de biomassa bloqueia a geração de dibenzofuranos polibromados e furanos (PBDD/Fs), agindo como fonte ácida no processo. Além disso, os autores observaram que a biomassa promove a formação de matérias voláteis, possibilitando melhor desempenho para a decomposição térmica dos REEEs (resíduos de equipamentos eletroeletrônicos). Dessa forma, o estudo do co-processamento envolvendo resíduo polimérico e compostos orgânicos oxigenados ricos em água mostra-se como uma estratégia promissora de gestão de resíduos, uma vez que possibilita simular um resíduo real e contaminado, visto que grande parte dos plásticos gerados é descartado incorretamente no meio ambiente. Com base nisso, busca-se responder as seguintes perguntas:

- f. Quais são os principais impactos causados pela presença de compostos oxigenados e ricos em água na pirólise de resíduos poliméricos, quando comparados à degradação apenas do polímero?
- g. É vantajoso em termos de impacto ambiental e produtos obtidos realizar a separação prévia da carga orgânica da mistura de resíduos?
- h. Se o interesse for a recuperação do monômero estireno, como a presença da carga orgânica influencia na pirólise da carcaça de computador?

A reciclagem mecânica constitui uma solução viável e consolidada para resíduos de aparas de produção de polímeros. Sua aplicação para resíduos pós-consumo requer, no entanto, lavagem e segregação dos resíduos. Com base nisso, busca-se responder as seguintes perguntas:

- i. Quais são os principais impactos ambientais associados ao encaminhamento de RSU para a reciclagem mecânica?
- j. É mais vantajoso reciclar mecanicamente ou termicamente os resíduos plásticos pós-consumo?

A reciclagem energética tem se apresentado em muitos países da Europa como uma solução prática e sustentável para a destinação de resíduos plásticos. No Brasil existem ainda poucos estudos relacionados à geração de energia a partir de resíduos. Com relação aos plásticos pós-consumo, ainda existem muitas dúvidas quanto as vantagens da técnica de reciclagem energética em relação às técnicas de reciclagem química. Dessa forma busca-se responder as seguintes perguntas:

- k. Quais são os principais impactos ambientais do encaminhamento de resíduos sólidos para a reciclagem energética?
- l. É mais vantajoso destinar os resíduos sólidos para a reciclagem química e obter um produto petroquímico com elevado valor de mercado ou talvez destiná-los diretamente para a reciclagem energética e recuperar energia na forma de calor ou eletricidade?
- m. Existe alguma rota tecnológica preferencial ou ideal para a destinação de resíduos sólidos urbanos no Brasil?

Portanto, os estudos selecionados buscaram responder as questões levantadas, lembrando que são aspectos ainda não abordados na literatura até o momento. Não existem estudos que tenham utilizado resíduos plásticos nem resíduos sólidos brasileiros para estudos comparativos de diferentes condições e processos de reciclagem química para esclarecer as questões citadas. Os cenários pertencentes a cada estudo estão descritos a seguir no item 4.3.5.

4.3.5. Descrição dos cenários

Os processos (ou cenários) de tratamento/recuperação, objetos do presente estudo, estão descritos a seguir:

Pirólise térmica dos grãos de HIPS (Cenário 1)

Grãos de HIPS foram fragmentados em pedaços de 2 a 3 mm em um moinho de facas e conduzidas a um reator tubular de quartzo com 3 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento, para levantamento dos dados de pirólise. A carga de entrada foi depositada no interior de uma cesta cilíndrica de quartzo, com 2 cm de diâmetro e 2 cm de comprimento. A cesta fica posicionada acima dos fornos antes do início da reação, como ilustra a Figura 4.7. Maiores detalhes das reações de pirólise térmica do HIPS podem ser obtidos em (Miranda, 2016).

Pirólise catalítica dos grãos de HIPS (Cenário 2)

A mesma unidade representada na Figura 4.7 e a mesma metodologia da degradação térmica foram utilizadas para promover a degradação catalítica e fazer o levantamento dos dados de pirólise. A massa adequada de catalisador foi depositada na parte inferior do reator, onde previamente foi inserida a lã de quartzo, em um compartimento para suportar o leito catalítico. Maiores detalhes sobre as reações de pirólise catalítica do HIPS foram descritos por Miranda (2016).

Aterro sanitário dos grãos de HIPS (Cenário 3)

Aterros sanitários constituem um meio de disposição final de rejeitos sobre o solo, consistindo na compactação dos rejeitos com auxílio de maquinários, reduzindo ao máximo o volume. Os rejeitos ficam dispostos em camadas, as quais são cobertas por algum material inerte, e toda a área é impermeabilizada com argila, brita e pedra, manta plástica, PEAD e um gel bentonítico. Esta é uma forma de disposição de rejeitos ainda muito utilizada em diversos países, inclusive no Brasil, o que torna o estudo comparativo fundamental. Como entrada, podem ser considerados principalmente o próprio rejeito e água, e como saída o chorume e os gases produzidos na degradação do rejeito (biogás). No presente estudo, os resíduos plásticos são encaminhados para aterro sanitário, sem qualquer etapa de separação ou trituração. Não está sendo considerada a recuperação da energia a partir do biogás gerado no aterro, porque não são gerados de forma apreciável pelo material plástico. Os dados usados para caracterizar a disposição em aterros, tanto dos resíduos de poliestireno quanto de polietileno, foram obtidos da base de dados Ecoinvent.

Pirólise térmica de resíduos de carcaça de computador (Cenário 4)
As carcaças de computador na cor preta oriundas de depósito de eletroeletrônicos em desuso do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) foram fragmentadas em pedaços de 2 a 3 mm em um moinho de facas e conduzidas ao reator da mesma forma que os resíduos de HIPS, no Cenário 1, para levantamento dos dados de pirólise. A mesma unidade representada na Figura 4.7 e a mesma metodologia da degradação térmica do HIPS foram utilizadas para a degradação térmica da carcaça pós-consumo.
Co-pirólise térmica de resíduos de carcaça de computador (Cenário 5)
Bagaço de laranja fresco foi fragmentado em pedaços uniformes na faixa de 1 a 2 cm com auxílio de uma tesoura e conduzido ao reator junto com os resíduos de carcaça de computador, para caracterização dos dados de pirólise. A mesma unidade representada na Figura 4.7 e a mesma metodologia da degradação térmica dos grãos de HIPS foram utilizadas para a co-pirólise térmica da carcaça pós-consumo (Miranda, 2016).
Pirólise térmica dos resíduos de PEAD (Cenário 6)
Embalagens pós-consumo de PEAD foram lavados, secos e fragmentados em pedaços de 2 a 3 mm em um moinho de facas e conduzidas ao mesmo reator tubular de quartzo com 3 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento utilizado na pirólise do HIPS, para levantamento dos dados de pirólise. Maiores detalhes das reações de pirólise térmica dos resíduos de PEAD foram descritos por Oliveira (2016).
Pirólise catalítica dos resíduos de PEAD (Cenário 7)
A mesma unidade e a mesma metodologia de degradação utilizadas na pirólise térmica foram utilizadas para a degradação catalítica. A massa adequada de catalisador foi depositada na parte inferior do reator, onde foi previamente inserida a lâ de quartzo, em um compartimento para suportar o leito catalítico, para levantamento dos dados de pirólise. Maiores detalhes das reações de pirólise catalítica dos resíduos de PEAD foram descritos por Oliveira (2016).

Uma
em qu
e env
proce
plásti
separ
de m
mecâ

Uma
encar
incine
elétric
qualq
plástic
mecâr
de en
geranc
pressã
de ene

Neste
tratam
materi
sim, r
recicla
então,
a naft
co-pre

Reciclagem Mecânica de uma mistura de RSUs (Cenário 8)

Uma mistura de RSUs com gravimetria definida é encaminhada para coleta seletiva, em que uma mistura de resíduos plásticos contendo PP, PE, PVC, PET e PS é separada e enviada à reciclagem mecânica. A mistura remanescente, assim como perdas do processo de reciclagem mecânica, é encaminhada para aterro sanitário. A mistura de plásticos, denominada aqui MPW (*municipal plastic waste*) passa por uma bateria de separadores de materiais poliméricos baseados nas técnicas de NIR, em que cada tipo de material polimérico é separado e encaminhado para a respectiva reciclagem mecânica, produzindo, dessa forma, PP, PE, PET e PVC reciclados.

Reciclagem energética de uma mistura de RSUs (Cenário 9 e 10)

Uma mistura de RSUs com gravimetria e PCI (poder calorífico inferior) definidos é encaminhada para a reciclagem energética, a qual é constituída de um ou mais incineradores, uma caldeira de combustão e um turbo gerador para geração de energia elétrica. No Cenário 9, mistura de RSUs é encaminhada ao forno de incineração sem qualquer tipo de segregação e pré-tratamento, enquanto no Cenário 10 frações de plástico e papel são segregadas desta mistura de RSU e encaminhadas a reciclagem mecânica. Os gases gerados no incinerador são encaminhados ao sistema de geração de energia elétrica composto por uma caldeira de combustão, na qual cedem calor gerando vapor de alta pressão, e por um turbo gerador, em que os vapores de alta pressão entram e geram energia elétrica. Os gases provenientes do sistema de geração de energia elétrica são tratados antes de serem liberados para a atmosfera.

Reciclagem Química de uma mistura de RSUs (Cenário 11)

Neste cenário, a mistura de RSUs é encaminhada diretamente, sem nenhum pré-tratamento, a fornos de pirólise térmica, em que ocorrerá a reciclagem química do material. No entanto, sabe-se que o PET não deve ser reciclado quimicamente, mas sim, mecanicamente. Portanto, a segregação do PET e seu encaminhamento para reciclagem mecânica são considerados neste cenário também. A mistura sem o PET, então, é encaminhada para a pirólise térmica e o produto obtido será um óleo similar a nafta, denominada aqui neste estudo de "nafta de resíduo". Os demais produtos e co-produtos serão encaminhados para aterro sanitário.

Aterro sanitário de uma mistura de RSUs (Cenário 12)

Da mesma forma como descrito no cenário 3, porém, a carga de entrada aqui é a mistura de RSUs, sem qualquer segregação e/ou pré-tratamento. Não está sendo considerada a recuperação da energia a partir do biogás gerado no aterro. Os dados para a disposição em aterros foram obtidos da base de dados Ecoinvent.

4.3.6. Coleta e origem dos dados

Como abordado anteriormente, a qualidade de um estudo de Avaliação do Ciclo de Vida está intrinsecamente relacionada à qualidade dos dados coletados, que deve ser avaliada considerando aspectos de: confiabilidade, representatividade e correlação temporal, geográfica e tecnológica. Para este estudo, foram utilizados dados da base de dados Ecoinvent v3.1 (que consta no software SimaPro) para processos de segundo plano e para contabilização dos impactos evitados; dados primários coletados nos experimentos realizados nos laboratórios da COPPE/UFRJ para a degradação do HIPS e da carcaça de computador (Miranda, 2016), dos resíduos de PEAD (Oliveira, 2016) e da mistura de resíduos de poliolefinas (Arimatéia Jr, 2017); e dados da literatura (secundários) para a composição dos gases obtidos das reações de degradação do HIPS e da carcaça de computador (Cipriotti, et al., 2016), dos resíduos de PEAD (Walendziewski, et al., 2001) e da mistura de resíduos de poliolefinas (Kaminsky, et al., 2000). Os cenários da reciclagem mecânica e da reciclagem energética foram construídos utilizando dados da base de dados da Ecoinvent v3.1 e da literatura (WRAP, 2008; Braskem, 2016; Perugini, et al., 2005), e os dados para o cenário do aterro sanitário foi obtido da base de dados da Ecoinvent.

Diante da ausência de modelos do ciclo de vida brasileiros para o setor produção de petroquímicos, o inventário referente a estas etapas foi obtido integralmente do banco de dados Ecoinvent v3.1. A base de dados mencionada é internacionalmente reconhecida pela quantidade e qualidade dos seus conjuntos de dados. Sabe-se que, na ausência de inventários nacionais, a substituição por dados internacionais pode acarretar imprecisões ou distorções em determinados espectros dos resultados. Entretanto, acredita-se que a consistência e a transparência do Ecoinvent, associadas a apontamentos relacionados à qualidade dos dados e à sensibilidade, tornam esta opção aceitável. Além disto, embora

esta b.
origem
da Am

4.3.7.

empres
univers
série 7
segunda
mais ut
Braskem
ter sido
semelha
softwar

4.3.8. I

C
sistemas
dentro d
do berço
fabricaçã
ou recup
C
a norma
para o co
evitado q
priorizar
deve ser
afirma q

esta biblioteca seja de origem europeia, ela amplia com celeridade a diversidade da origem das informações, de modo a representar as principais regiões do mundo, inclusive da América do Sul e o Brasil.

4.3.7. Unidade computacional

O *software* utilizado nas análises foi o SimaPro® versão 8.3, desenvolvido pela empresa PRé Consultants, na versão *Faculty*, licença educacional gratuita para universidades. As simulações foram realizadas em notebook Dell Inspiron 14 Core i7, série 7460, Windows 10 Home Single, 64 bits, e duravam cerca de 20 segundos a 70 segundos, em simulações mais complexas. A escolha do software foi feita por ser um dos mais utilizados em análises de ciclo de vida e por poder contar com auxílio técnico da Braskem em caso de alguma dificuldade. No entanto, com certeza outro software poderia ter sido escolhido e a metodologia teria sido aplicada da mesma forma, ou de forma semelhante caso alguns ajustes fossem necessários. Vale ressaltar que a escolha do software não inviabiliza o estudo.

4.3.8. Métodos

Os objetivos, funções, unidades funcionais, fluxos de referência e fronteiras dos sistemas de produto foram definidos para cada caso individualmente e estão apresentados dentro de cada estudo. De forma geral, no entanto, vale notar que foi considerada a análise do berço ao túmulo (*cradle-to-gate*) em todos os casos, isto é, considera-se desde a fabricação da matéria prima do plástico antes dele se tornar resíduo até a destinação final ou recuperação deste material.

Com relação a alocação (ou o ato de evitar a alocação), é importante lembrar que a norma ABNT ISO 14044 indica que o uso de alocações para emissões de substâncias e para o consumo de energia e de materiais entre produtos, co-produtos e subprodutos seja evitado quando possível. A “hierarquia ISO” e as diretrizes do manual ILCD recomendam priorizar a subdivisão dos processos e a expansão do sistema sobre o uso de alocação, que deve ser usada como último recurso (Laurent, et al., 2014). GUINÉE (1999) também afirma que, apesar de muitas vezes a expansão do sistema constituir uma tarefa difícil,

esta técnica é a mais condizente quando existem inúmeras situações possíveis e prováveis para os produtos e co-produtos. Nesse caso, o envoltório do sistema se define de tal maneira que a alocação perde o sentido, pois os fluxos de entrada e saída são igualados para todos os processos de reciclagem analisados e as entradas e saídas de todos os processos são equalizadas; isto é, os impactos da produção de cada produto (seja energia ou produto químico) devem ser considerados para todos os processos, seja de forma negativa, se o impacto realmente existir, seja de forma positiva, se o impacto não existir (Rigamonti, et al., 2014; Grosso, et al., 2011).

Esta questão da aplicação da expansão do sistema sobre a alocação é bastante controversa na comunidade de ACV, uma vez que diferentes tipos de alocação levam a diferentes resultados e, não existe até o momento, nenhum consenso interno na determinação da melhor e mais correta forma de aplicar a metodologia (Laurent, et al., 2014). Por outro lado, o uso da expansão do sistema também é criticado, principalmente por levar a incertezas diante das inúmeras considerações quando são estimados os impactos evitados (Laurent, et al., 2014). Como mostraram LAURENT et al. (2014), a metodologia de expansão do sistema tem sido majoritariamente utilizada para avaliar processos multifuncionais, isto é, que possuem mais de uma função. Quando se aplica esta metodologia, dados da produção de material virgem são utilizados para computar os créditos referentes aos impactos evitados pela recuperação de material (Laurent, et al., 2014). Como afirmam LAURENT et al. (2014), apesar desta consideração também ser alvo de críticas da comunidade de ACV, ela ainda é uma das mais utilizadas pois está dentro do estabelecido pela norma ISO 14044:2009 e também dentro das diretrizes determinadas no manual ILCD (ISO, 2009)

No presente estudo, os créditos referentes ao material reciclado foram computados através dos impactos evitados por não ter que produzir material virgem. Os processos de produção de material virgem foram obtidos da base de dados do Ecoinvent. Quando na aplicação da metodologia de expansão do sistema foi necessário o cômputo de produção de material virgem ou de eletricidade da rede para igualar as entradas e saídas de material ou energia, estes também foram obtidos da base de dados do Ecoinvent.

A alocação de material foi utilizada para alocar os impactos provenientes do ciclo de vida de produção do material plástico ou material sólido. Neste caso foi considerada a abordagem 50/50, a qual considera uma divisão de créditos e pesos ambientais da

reciclagem. Os ganhos e perdas ambientais relacionados a reciclagem do produto pós-consumo são igualmente divididos entre o produto principal e o novo produto gerado a partir da reciclagem, obtendo dessa forma uma “divisão justa” e evitando a dupla contagem (Braskem, 2015). Como citado anteriormente (Laurent, et al., 2014), não existe uma metodologia adotada como melhor ou mais apropriada quando se aplica alocação de dados. A escolha da abordagem 50/50 foi realizada por se apresentar como uma divisão justa, sem tender a nenhum dos dois ciclos de vida quando se avalia impactos de sistemas de reciclagem (Ibict, 2017).

Algumas suposições, hipóteses e limitações consideradas foram gerais para todos os estudos realizados e estão colocadas a seguir. As considerações particulares estão apresentadas para cada caso especificamente.

- i. Para casos em que dados para a realidade nacional não estão disponíveis e tendo em vista a escassez de inventários brasileiros, dados de países da Europa e dados de média global foram utilizados;
- ii. No caso de ausência de informação, foi utilizada a base de dados Ecoinvent, adaptando-se, sempre que possível, os dados da matriz energética e de transportes ao quadro brasileiro;
- iii. Acidentes não foram contabilizados;
- iv. Aspectos sociais não foram considerados;
- v. Aspectos relacionados à poluição visual e a ruídos não foram considerados;
- vi. A avaliação foi feita considerando apenas os sistemas que envolvem os produtos avaliados;
- vii. Nenhum fator de caracterização de emissões de longo prazo foi considerado, tendo em vista o alto nível de incerteza associado a tais informações;
- viii. A massa de catalisador foi desconsiderada no estudo de avaliação de impacto, a fim de desprezar neste momento os impactos referentes a sua produção. Essa hipótese admite que o catalisador é regenerado e reutilizado inúmeras vezes, de forma que os impactos de produção seriam pequenos. A utilização do catalisador uma ou poucas vezes torna a reciclagem química inviável economicamente;
- ix. A energia requerida para as reações de pirólise foi calculada a partir dos calores sensível e de reação dos polímeros. Enquanto o primeiro é associado à variação de temperatura, o segundo, consiste na quantidade de energia requerida para a

degradação do material. O calor sensível e o calor de reação foram obtidos de Kishore et al. (1976);

- x. Considera-se neste estudo que existe mercado para os plásticos reciclados produzidos. Caso não exista mercado disponível para esses produtos, os resultados podem ser bastante diferentes. Por exemplo, os impactos “positivos” referentes aos créditos recebidos pela substituição de plásticos primários seriam reduzidos, aumentando o impacto “negativo” do processo de reciclagem.

Os estudos de avaliação de impacto foram realizados com auxílio do software SimaPro® versão 8.3 utilizando as bases de dados Ecoinvent 3 e ELCD. Os métodos selecionados para realizar a avaliação de impactos foram o CML-IA *baseline* V3.02/ World 2000, com base nas categorias de impacto avaliadas foram depleção abiótica, acidificação, toxicidade humana, ecotoxicidade (terrestre e de água doce), aquecimento global, depleção da camada de ozônio, oxidação fotoquímica e eutroficação, e o ReCiPe Midpoint (E), com base nas categorias de impacto avaliadas foram ocupação do solo (rural e urbano), transformação da terra e uso da água. As categorias de impacto foram determinadas por abranger uma faixa significativamente ampla de questões ambientais relacionadas ao sistema de produto em estudo, levando em consideração os objetivos e escopos. Deve-se ressaltar que o emprego de mais de um método de AICV é previsto e bastante comum (Braskem, 2015). As categorias de impacto estão definidas a seguir (Weidema, et al., 2001; Goedkoop, et al., 2009; ILCD, 2011).

Depleção abiótica

“Fontes abióticas” são fontes naturais (incluindo as fontes de energia), como minério de ferro, óleo cru e energia eólica. A depleção das fontes abióticas é uma das categorias de impacto mais discutidas e, conseqüentemente, existem diversos métodos que consideram essa categoria como caracterização de impacto. Dependendo do método escolhido, essa categoria pode englobar apenas fontes naturais, ou também saúde humana e ambiental. A caracterização das áreas de depleção afetadas não está totalmente definida. O fator de caracterização desta categoria é o Potencial de Depleção Abiótica (ADP, em inglês) e os resultados da avaliação de impacto são dados em kg de minerais extraídos e o indicador resultante em kg de Sb (antimônio) equivalente.

idos de
icladados
ultados
ntes aos
luzidos,

oftware
métodos
V3.02/
biótica,
imento
ReCiPe
do solo
foram
orientais
tivos e
visto e
seguir

inério
gorias
s que
étodo
saúde
está
leção
kg de

Acidificação
Poluentes acidificantes causam ampla variedade de impactos no solo, lençóis freáticos, águas superficiais, organismos biológicos, ecossistemas e materiais. Os principais poluentes acidificantes são SO ₂ , NO _x e NH _x . O fator de caracterização desta categoria é o Potencial de Acidificação (AP, em inglês) e os resultados da avaliação de impacto são dados em kg de emissões de substâncias acidificantes no ar e o indicador resultante em kg de SO ₂ equivalentes.
Toxicidade Humana
Esta categoria de impacto engloba os impactos à saúde humana de substâncias tóxicas presentes no meio ambiente. Dependendo do método escolhido, os riscos à saúde resultantes da exposição às substâncias tóxicas também podem ser considerados na avaliação de ciclo de vida. O fator de caracterização desta categoria é o Potencial de Toxicidade Humana (HTP, em inglês) e os resultados da avaliação de impacto são dados em kg de substâncias tóxicas no ar, água e solo e o indicador resultante em kg de 1,4-diclorobenzeno (DB) equivalente.
Ecotoxicidade (terrestre e de água doce)
Esta categoria de impacto considera os impactos de substâncias tóxicas nos ecossistemas terrestre e de água doce. Para o presente estudo a ecotoxicidade em água doce e terrestre foram agrupadas (sem ponderação) em uma única categoria, denominada ecotoxicidade, utilizando o mesmo indicador comum: kg 1,4-DB eq.
Aquecimento global (GWP100a)
A categoria de aquecimento global é definida como o impacto das emissões humanas sobre a força radiativa da atmosfera (como, por exemplo, a absorção por radiação de calor), causando impactos adversos na saúde do ecossistema, na saúde humana e no bem-estar material. A maioria dessas emissões aumenta a intensidade radiativa, causando aumento da temperatura da superfície da Terra, popularmente reconhecido como o "efeito estufa". Para esta categoria, utiliza-se o modelo de caracterização desenvolvido pelo "Intergovernmental Panel on Climate Change" (IPCC). Os fatores de caracterização são expressos como potencial de aquecimento global (GWP) em kg equivalentes de dióxido de carbono/kg de emissão. A GWP é calculada em um intervalo de tempo específico, geralmente 20, 100 ou 500 anos. Este tempo refere-se ao tempo de residência do gás na atmosfera: horizontes de tempo longo (100 e 500

anos) são utilizados para o efeito cumulativo, enquanto horizontes de tempo curto (20 anos) traduzem uma indicação de efeitos de curto prazo das emissões. Para cálculos de inventário ou reduções de emissão de GEE, o IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas) recomenda o uso de GWP-100 do CO₂. Em nosso estudo, o método selecionado utiliza o GWP-100 com horizonte de 100 anos

Depleção da camada de ozônio

Consiste no impacto de depleção da camada de ozônio da Terra como resultado das emissões antropogênicas que levam à decomposição de moléculas de ozônio. O efeito desse impacto é a maior fração de radiação solar UV-B que chega à superfície da Terra, causando impactos prejudiciais à saúde humana e animal e aos ecossistemas aquáticos e terrestres, assim como aos ciclos bioquímicos. O fator de caracterização desta categoria é o Potencial de Depleção de Ozônio (ODP, em inglês) e os resultados da avaliação de impacto são dados em kg de gases depletantes da camada de ozônio no ar e o indicador resultante em kg de CFC-11 (clorofluorcarbonetos) equivalente.

Oxidação fotoquímica

A oxidação fotoquímica ocorre por formação de compostos químicos reativos, como o ozônio, pela ação da luz do sol em certos poluentes atmosféricos. Esses compostos reativos são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Os foto-oxidantes são formados na troposfera sob a influência da luz ultravioleta, por intermédio da oxidação fotoquímica de VOCs (compostos orgânicos voláteis) e CO (monóxido de carbono) na presença de NO_x (óxidos de nitrogênio). O fator de caracterização desta categoria é o Potencial de Criação de Ozônio Fotoquímico (POCP, em inglês) e os resultados da avaliação de impacto são dados em kg de substâncias emitidas (VOC, CO) no ar e o indicador resultante em kg de etileno equivalente.

Eutrofização

A categoria de Eutrofização engloba todos os impactos potenciais de níveis ambientais excessivamente elevados de macronutrientes, sendo que os mais importantes termos são associados ao nitrogênio e ao fósforo. O enriquecimento de nutrientes pode causar modificação da composição de espécies e produção elevada de biomassa, tanto em ecossistemas aquáticos quanto terrestres. Além disso, a elevada concentração de nutrientes pode inviabilizar o uso de águas superficiais como água para beber. Em ecossistemas aquáticos, a produção de biomassa leva à redução dos níveis de oxigênio,

devi
bioq
relac
trata
Pote
dado
kg d
Esta
ocup
biol
estud
ponc
indic
Esta
do us
Dada
água
causa
mom
send
expre
repre

4.4. E

são pa

devido ao consumo adicional de oxigênio na decomposição da biomassa dos processos bioquímicos (medida como DBO, demanda biológica de oxigênio). As emissões relacionadas à degradação da matéria orgânica resultam em impactos similares e são tratadas na categoria de Eutrofização. O fator de caracterização desta categoria é o Potencial Eutrofização (EP, em inglês) e os resultados da avaliação de impacto são dados em kg de emissões de nutrientes no ar, água e solo, e o indicador resultante em kg de fosfato (PO₄) equivalente.

Ocupação do solo (rural e urbano)

Esta categoria está relacionada aos potenciais de ocupação da terra rural e urbana. A ocupação do solo pode acarretar impactos sobre o ambiente natural, como a perda da biodiversidade devida à redução direta da área natural disponível. Para fins do presente estudo, os potenciais de ocupação da terra rural e urbana são agrupados (sem ponderação) em uma única categoria, ocupação da terra, utilizando-se o mesmo indicador comum (AREA*TEMPO, mais usualmente m²*ano).

Transformação da terra

Esta categoria engloba os impactos relacionados aos potenciais de mudanças no regime do uso da terra.

Uso da água

Dada a importância deste recurso natural e a diminuição da disponibilidade mundial de água doce, que leva à escassez em muitas partes do mundo, a utilização da água pode causar impactos significativos aos ecossistemas e à saúde humana. No entanto, até o momento não há modelos disponíveis para exprimir os danos ao nível de ponto final, sendo que a maior parte dos fatores é definida no nível de inventário, apenas expressando a quantidade total de água utilizada, tomados a partir do método ReCiPe, representados em m³.

A seguir cada estudo de caso foi detalhadamente descrito e apresentado.

4.4. Estudos de sustentabilidade

Como notado no item 4.3, a definição de objetivo e algumas definições de escopo são particulares para cada estudo de caso, assim como algumas suposições e limitações

específicas. Dessa forma, os estudos e respectivos aspectos são apresentados separadamente nas seções seguintes. Vale lembrar também que os resultados de qualquer ACV dependem de muitos parâmetros, incluindo hipóteses e limitações. Assim, os valores finais e as conclusões deste estudo somente devem ser utilizados seguindo o contexto e limitações apresentados neste trabalho.

4.4.1. Estudo 01: Comparação entre os desempenhos ambientais da pirólise térmica e pirólise catalítica dos grãos de HIPS (Cenários 1 e 2)

1) Objetivo

O principal objetivo desta análise é modelar e comparar os impactos ambientais dos processos de pirólise térmica e catalítica dos grãos de HIPS. Particularmente, visa-se avaliar os diferentes *blends* de produtos obtidos em cada reação e seus respectivos impactos, assim como avaliar as vantagens (ou desvantagens) de usar catalisador na reação de pirólise. A razão para conduzir o estudo é conhecer de maneira mais aprofundada os potenciais impactos dos sistemas de produto avaliados comparativamente para o Brasil no ano base de 2016. Em particular, pretende-se caracterizar a importância do uso do catalisador para eventual redução dos impactos ambientais do processo de pirólise. Pretende-se usar os resultados para afirmações comparativas, cujo público alvo é representado por consumidores finais. Os resultados da ACV objetivam a avaliação comparativa dos dois sistemas de produto, a seguir:

- i. Pirólise térmica de grãos de HIPS (Cenário 1) e
- ii. Pirólise catalítica de grãos de HIPS (Cenário 2).

2) Escopo

A forma como a avaliação foi concebida perfaz, portanto, os dois sistemas de produto citados. A **função** do sistema em estudo é dispor resíduos, produzir um óleo petroquímico, composto de estireno, tolueno, etilbenzeno e benzeno, e um gás, composto

de metano, etano e eteno. Para a determinação da **unidade funcional** foi adotada a metodologia de expansão do sistema, a qual, como descrita anteriormente, consiste em ampliar a fronteira dos sistemas e considerar que ambos produzem os mesmos compostos nas mesmas quantidades. Portanto, se o sistema de produto térmico produz menos tolueno do que o catalítico, a produção de uma quantidade de tolueno virgem deverá ser considerada para que ambos tenham a mesma quantidade total de tolueno gerados. E assim por diante. A unidade funcional foi escolhida para padronizar a análise em termos de condições experimentais usadas nos ensaios de pirólise conduzidos no laboratório e refere-se, assim, à produção/disposição final de (Miranda, 2016):

- 0,008 kg de HIPS (s)
- 0,00365 kg Estireno (l)
- 0,00063 kg Tolueno (l)
- 0,00051 kg Etilbenzeno (l)
- 0,00059 kg Benzeno (l)
- 0,00075 kg metano (g)
- 0,00043 kg etano (g)
- 0,00046 kg eteno (g)

Esses valores foram calculados com auxílio dos dados de processo para ambos os sistemas de produto. Esses dados estão apresentados na Tabela 4.4. Os **fluxos de referência** seguem a relação da quantidade de carga suficiente para cumprir a unidade funcional.

Tabela 4.4 - Relação dos objetos do Estudo 01.

Dados do objeto do Estudo 01			
Função	Disponer resíduos, produzir um óleo petroquímico que contenha estireno, tolueno, etilbenzeno e benzeno, e um gás que contenha metano, etano e eteno		
Unidade Funcional	- 8,00 E-03 kg HIPS (s)	- 0,59 E-03 kg Benzeno (l)	
	- 3,65 E-03 kg Estireno (l)	- 0,75 E-03 kg Metano (g)	
	- 0,63 E-03 kg Tolueno (l)	- 0,43 E-03 kg Etano (g)	
	- 0,51 E-03 kg Etilbenzeno (l)	- 0,46 E-03 kg Eteno (g)	
Fluxo de referencia		Pirólise Térmica (kg)	Pirólise Catalítica (kg)
	HIPS	8,00 E-03	8,00 E-03
	Estireno	0	3,26 E-03
	Tolueno	2,95 E-04	0
	Benzeno	5,90 E-04	0
	Etilbenzeno	2,05 E-04	0
	Metano	7,03 E-04	0
	Etano	4,25 E-04	0
Eteno	4,07 E-04	0	

Os sistemas de produto e as suas fronteiras englobam os impactos desde a produção do poliestireno de alto impacto passando pelo descarte e coleta até o seu reaproveitamento, isto é, do berço ao túmulo. A Figura 4.8 apresenta o esquema dos sistemas de produto e as respectivas fronteiras.

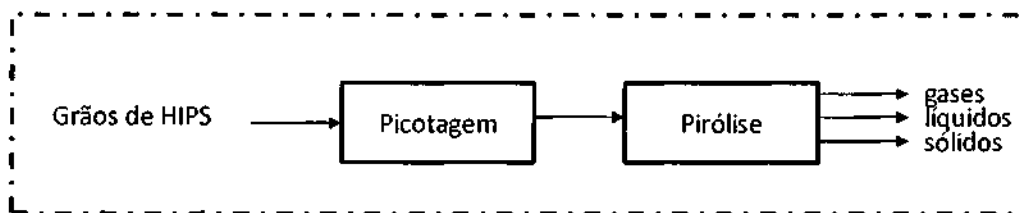


Figura 4.8: Esquema representativo dos sistemas de produto da reciclagem de HIPS no Estudo 01.

Suposições, Limitações e Hipóteses

Com o intuito de proporcionar transparência às avaliações em discussão, destacam-se as principais suposições, limitações e hipóteses relacionadas ao estudo proposto:

- i. Como não foi realizada análise da composição do gás da degradação de resíduos de HIPS, os dados para a corrente gasosa foram obtidos da literatura (Cipriotti et al., 2016). Os dados da corrente gasosa estão apresentados na Tabela 4.5:

Tabela 4.5 – Dados da corrente gasosa para o Estudo 01

Catalisador	Temperatura (°C)	CH ₄ (wt%)	CO ₂ (wt%)	C ₂ H ₄ (wt%)	C ₂ H ₆ (wt%)	LHV (MJ/kg)
H-USY	400	28+/-1	38+/-2	17+/-1	16+/-3	22+/-3

- ii. Alguns trabalhos propõem que os gases sejam coletados e reaproveitados no próprio processo ou em outro processo, enquanto outros propõem que os gases sejam lançados na atmosfera, mais raros por conta da legislação ambiental. Foi considerado aqui o reaproveitamento do gás (exceto CO₂, considerado como emissão) no próprio processo ou em outro processo, de maneira que os gases foram considerados como produtos evitados;

3) Inventário de Ciclo de Vida

Os dados das reações de degradação de 0,008 kg de HIPS estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Dados da pirólise térmica e catalítica do HIPS.

Condições:		Pirólise catalítica	Pirólise térmica
Dados de entrada	Nitrogênio		
	vazão de N ₂ [ml] ¹	80	80
	tempo total de consumo de N ₂ [min] ¹	60	60
	Densidade N ₂ @20°C, 1atm [kg/m ³] ²	1,25	1,25
	m _{N2} [kg]	0,006	0,006
	Calor		
	Temperatura de aquecimento [°C] ¹	500	500
	ΔT [°C] ¹	475	475
	Cp polímero [kJ/kg°C] ³	1,670	1,670
	Calor sensível [kJ]	6,346	6,346
	Calor de reação [kJ/g] ⁴	1,083	1,083
	Calor consumido total [kJ]	15,015	15,015
	Resíduo plástico e Catalisador		
	m _{polímero} [kg] ¹	0,008	0,008
	Catalisador ¹	H-USY	-
	m _{cat} [kg] ¹	0,008	-
Dados de saída	Gás		
	m _{gas} [kg] ¹	2,69E-03	1,82E-04
	Composição do gás [kg] ⁵		
	m _{CO2}	1,02E-03	7,66E-05
	m _{CH4}	7,54E-04	5,11E-05
	m _{C2H4}	4,58E-04	3,28E-05
	m _{C2H6}	4,31E-04	2,37E-05
	Sólidos		
	m _{sólidos} [kg] ¹	3,552E-04	1,416E-04
	Destinação sólidos (*definido como: "Hard coal ash to landfill" no SimaPro)	Principalmente carvão: Carbono (96,61%) e oxigênio (3,39%).	
	Líquidos		
	m _{líquidos} [kg] ¹	3,22E-03	7,53E-03
	Composição dos líquidos [kg] ¹		
	Estireno	3,95E-04	3,65E-03
	Tolueno	6,33E-04	3,38E-04
Etilbenzeno	5,08E-04	3,05E-04	
Benzeno	5,90E-04	-	
Outros	1,09E-03	3,24E-03	
Perdas¹	1,7360E-03	1,42E-04	

¹(Miranda, 2016)

²<https://brainly.com.br/tarefa/1406854>

³www.nadp.ufc.br

⁴(Kishore K. & Vernek V.,1976)

⁵ (Cipriotti, et al., 2016)

Deve ser observado que nos processos considerados os produtos são quantitativa e qualitativamente diferentes; por exemplo, benzeno não é produzido no processo térmico. Esse é um aspecto muito relevante da análise, frequentemente ignorado na literatura. Admite-se, de forma geral, que o catalisador promove a produção dos mesmos compostos químicos a uma temperatura mais baixa, mas isso não é verdade na maior parte dos casos. O uso do catalisador muda o *blend* de produtos obtidos e isso deve ser explicitamente considerado. Considerando a metodologia de expansão do sistema, ambos os processos deverão produzir os mesmos produtos, tanto em termos quantitativos quanto qualitativos. Dessa forma, as saídas foram igualadas e as quantidades foram compatibilizadas utilizando a produção do material virgem proveniente da base de dados da Ecoinvent, quando for necessário. A Tabela 4.7 apresenta as quantidades mássicas de cada produto líquido e gasoso, com base na metodologia de expansão do sistema. Como discutido nas próximas seções, esse é um tema de fundamental relevância para a análise.

Tabela 4.7 - Dados de processo de produtos líquidos e gasosos na expansão do sistema no Estudo 01.

Produto / Processo	Expansão do sistema	Pirólise térmica		Pirólise catalítica	
		Produto evitado	Produção de virgem	Produto evitado	Produção de virgem
Estireno [kg]	3,65E-03	3,65E-03	0	3,95E-04	3,26E-03
Tolueno[kg]	6,33E-04	3,38E-04	2,95E-04	6,33E-04	0
Etilbenzeno [kg]	5,10E-04	3,05E-04	2,05E-04	5,10E-04	0
Benzeno [kg]	5,90E-04	0	5,90E-04	5,90E-04	0
Metano [kg]	7,54E-04	0,51E-04	7,03E-04	7,54E-04	0
Etano [kg]	4,31E-04	0,24E-04	4,07E-04	4,31E-04	0
Eteno [kg]	4,58E-04	0,33E-04	4,25E-04	4,58E-04	0

A conexão com a base de dados Ecoinvent para os processos de pirólise estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Correlação dos dados com a base de dados Ecoinvent

Entradas e Saídas	Ecoinvent
Nitrogenio	Nitrogen, liquid {RoW} air separation, cryogenic
Estireno	Styrene {RoW} production
Tolueno	Toluene, liquid {RoW} production
Etilbenzeno	Ethyl benzene, liquid {RoW} production
Benzeno	Benzene, liquid {RoW} production
Metano	Methane, 96% by volume {RoW} methane production
Etano	Ethane {RoW} natural gas production
Eteno	Ethylene, average {RoW} production
Eletricidade	Electricity, high voltage {BR} production mix
Resíduos sólidos	Hard coal ash {CH} treatment of, sanitary landfill
HIPS	Polystyrene, high impact {RoW} production

4) Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida – Resultados e Discussão

É importante ressaltar que as informações fornecidas nesta seção devem ser usadas somente dentro dos limites de contexto e hipóteses propostos no presente estudo, considerando as respectivas limitações como descrito nas seções anteriores. A Figura 4.9 apresenta a análise comparativa dos impactos ambientais para os cenários 1 e 2, utilizando as categorias indicadas dos métodos CML e ReCiPe. As categorias de impacto foram colocadas no valor 100% para o cenário com maior impacto, relativizando-se os valores do outro cenário.

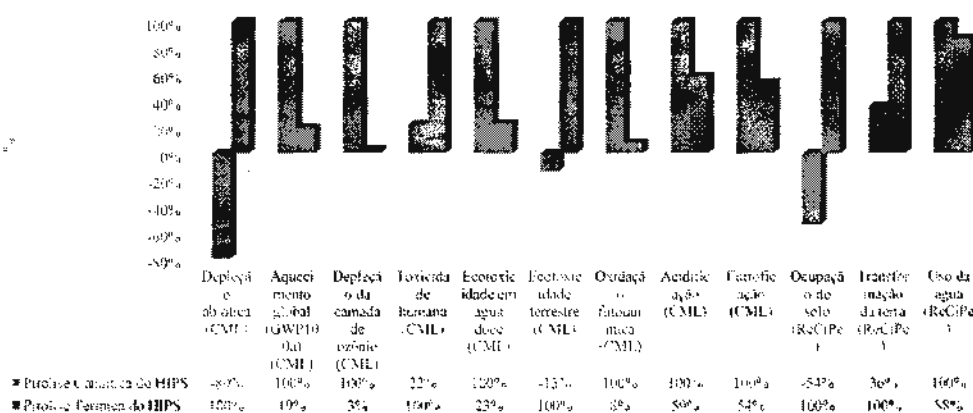


Figura 4.9 – Análise comparativa dos impactos ambientais dos cenários 1 e 2 relativizado em porcentagem (CML e ReCiPe)

Pode-se observar que o processo de pirólise catalítica do HIPS resulta em maior impacto ambiental potencial na maioria das categorias de impacto, com exceção das categorias depleção abiótica, toxicidade humana, ecotoxicidade terrestre, transformação da terra e ocupação do solo. A Tabela 4.9 apresenta os perfis ambientais dos sistemas térmico e catalítico do HIPS (Cenários 1 e 2) com todas as categorias de impacto avaliadas.

Tabela 4.9– Perfis ambientais das pirólises térmica e catalítica de HIPS (Estudo 01)

Categoria de impacto	Unidade	Pirólise catalítica HIPS	Pirólise térmica HIPS
Depleção abiótica	kg Sb eq	-1,528 E-06	1,917 E-06
Aquecimento global (GWP100a)*	kg CO2 eq	3,747 E+00	7,224 E-01
Depleção da camada de ozônio (ODP)	kg CFC-11 eq	7,669 E-08	2,579 E-09
Toxicidade humana*	kg 1,4-DB eq	9,992 E-02	4,502 E-01
Ecotoxicidade em água doce*	kg 1,4-DB eq	5,316 E-01	1,206 E-01
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DB eq	-3,190 E-04	2,377 E-03
Oxidação fotoquímica	kg C2H4 eq	8,730 E-04	6,957 E-05
Acidificação	kg SO2 eq	1,177 E-02	6,931 E-03
Eutroficação	kg PO4--- eq	1,599 E-03	8,679 E-04
Ocupação do solo*	m2a	-1,101 E+00	1,112 E+00
Transformação da terra	m2	6,090 E-05	1,679 E-04
Uso da água*	m3	1,896 E-01	1,661 E-01

*mais importantes

Uma forma muito utilizada para apresentar resultados comparativos é por meio do gráfico radar, que permite obter melhor visualização para problemas multivariáveis. O gráfico radar da ACV comparativa entre os processos térmico e catalítico do HIPS está apresentado na Figura 4.10.

Análise Comparativa de Impactos

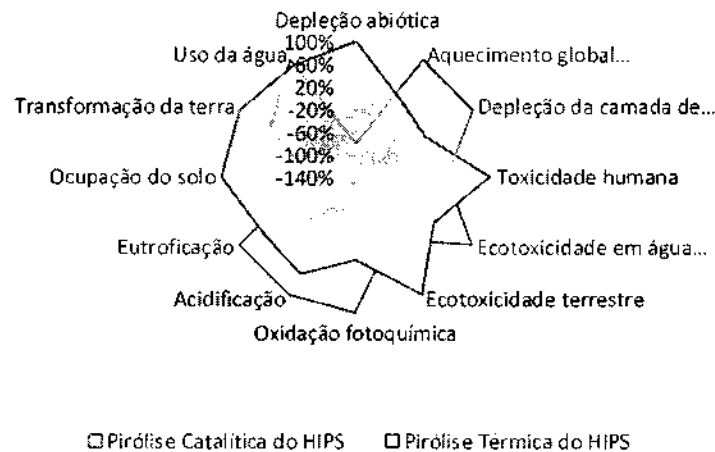


Figura 4.10 – Análise comparativa de impactos entre as pirólises térmica e catalítica do HIPS (CML e ReCiPe)

É importante salientar a importância desse resultado obtido, porque ele impõe uma forma particular de pensamento. A introdução do catalisador no processo não é necessariamente benéfica ao processo de reciclagem química, porque o catalisador muda o *blend* de produtos e não necessariamente resulta em *blend* mais favorável do ponto de vista dos impactos. Este resultado parece ir contra fundamentos básicos de engenharia química quando se trata de catalisador, de que este reduz a energia de ativação da reação e a temperatura da reação aumentando a eficiência da mesma (Williams, et al., 2017). No entanto, o que acontece neste caso é que a adição do catalisador muda o *blend* de produtos obtidos, resultando na redução do conteúdo do estireno e aumento do conteúdo de benzeno e tolueno na corrente efluente. Portanto, neste caso da pirólise do HIPS os produtos obtidos com o uso do catalisador foram menos favoráveis em termos de impacto ambiental do que aqueles obtidos sem o uso do catalisador, ressaltando a necessidade de que cada caso seja analisado em particular.

Considerando as premissas apresentadas ao longo do presente estudo, chegou-se ao resultado do perfil ambiental apresentado na Tabela 4.9. Busca-se a seguir confrontar os sistemas de produção de cada *blend* de produtos, a fim de estabelecer relações de causa e consequência entre os diversos processos associados e a cada tecnologia proposta para

o tratamento dos rejeitos plásticos. A comparação é proposta para cada uma das categorias de impacto analisadas.

Aquecimento Global (GWP100a)

É interessante ressaltar o elevado impacto ambiental da pirólise catalítica na categoria Aquecimento Global, que representa significativa importância no cenário atual, dada a preocupação generalizada com o aumento da intensidade do efeito estufa, que está causando a elevação do nível dos mares e oceanos, alterações na agricultura, alterações do regime de chuvas, desertificação, entre outros. A elevada contribuição da pirólise catalítica para o aquecimento global é dada, principalmente, pelas emissões de CO₂ (fóssil e não fóssil), representando 83,1% das emissões de CO₂ equivalente, e CH₄ (fóssil e biogênico), com 16,4% das emissões. Em menores quantidades outros gases como HCFC-124, HFC-152a, HFC-116, CFC-12 e Halon 1211 também contribuem para o aquecimento global (SimaPro, 2017). Este efeito está em grande parte associado à produção de estireno. A produção de estireno virgem para o processo catalítico representou emissões potenciais de 1,26 kg CO₂ equivalente ou 33,6% do total para a categoria aquecimento global. A produção de estireno confere impactos negativos para o processo térmico, uma vez que estireno é produzido e pode substituir o material virgem. Este efeito reforça a importância da análise do blend de produtos oriundos de um catalisador particular, que pode acabar exercendo efeito preponderante sobre a análise. Como observado adiante, o efeito térmico é secundário, quando comparado ao efeito composicional.

Depleção abiótica

A pirólise térmica do HIPS emitiu potencialmente 1,92 E-06 kg de Sb equivalente, enquanto o processo catalítico evitou 1,53 E-06 kg de Sb eq., ambos na categoria depleção abiótica. Os processos que mais contribuíram para o elevado potencial de impacto do processo de degradação térmica dos resíduos de HIPS na categoria de depleção abiótica foram a extração de zinco, cobre e chumbo de depósitos sulfídicos. Esse efeito está associado ao uso de catalisadores nos processos de produção de compostos aromáticos, evitados com a maior produção de benzeno, tolueno e etilbenzeno no caso da pirólise

catalítica. Esse efeito, contudo, é pouco significativo em termos absolutos, como mostrado na Tabela 4.9.

Depleção da camada de ozônio

Para a categoria de Depleção da camada de ozônio, o processo de produção de gás natural a alta pressão proveniente de óleo e gás *on-shore* explica a significativa emissão de CFC-11 eq., tanto para o processo térmico quanto catalítico. Esse efeito está associado principalmente ao consumo de energia e não é muito significativo, por não envolver compostos clorados nem uso de processos criogênicos.

Toxicidade Humana

A categoria Toxicidade Humana apresentou impacto de 0,0999 kg 1,4-DB eq. para a pirólise catalítica e 0,450 kg 1,4-DB eq. para a pirólise térmica. O tratamento dos resíduos sólidos e a produção de estireno virgem foram os processos que mais contribuíram para a toxicidade humana na degradação catalítica dos resíduos de HIPS. No entanto, percebe-se para este cenário um saldo positivo; ou seja, os impactos evitados na produção de benzeno e etil benzeno foram benéficos e foram os que mais contribuíram para o perfil da degradação catalítica nesta categoria. No entanto, essa visão pode ser excessivamente otimista, dado que a presença de benzeno, tolueno e etilbenzeno na unidade de pirólise pode causar efeitos e impactos de toxicidade não computados no modelo. A pirólise térmica, por sua vez, impões a produção de etil benzeno, tolueno e benzeno a partir de matéria prima virgem, a fim de expandir as fronteiras e igualar os sistemas. A produção destes compostos explica os impactos desta categoria. As emissões de benzeno em água e em ar foram as mais representativas para a degradação térmica, enquanto o uso de tálio e níquel foram as mais representativas para a degradação catalítica. No entanto, mais uma vez, os impactos evitados conferiram grande vantagem para o processo catalítico, sendo as emissões evitadas de benzeno em água e ar bastante representativas para o cenário 2. Como já explicado, esse resultado pode estar excessivamente associado aos aspectos da modelagem, sendo modificado com o detalhamento da planta de reciclagem.

Ecotoxicidade (água doce e terrestre)

Na categoria Ecotoxicidade em água doce, a pirólise térmica levou à emissão de 0,121 kg 1,4-DB eq., enquanto a pirólise catalítica levou à emissão de 0,532 kg 1,4-DB eq. O processo associado ao tratamento dos resíduos sólidos representa o impacto mais significativo, tanto para a degradação térmica quanto catalítica, explicando as diferenças relativas observadas. Lançamentos de níquel e berílio em água representam o maior impacto para o processo catalítico, iguais a respectivamente 26,5% e 26,7%, enquanto lançamentos de berílio e cobre em água representam juntos quase 77,5% das emissões para a pirólise o cenário 2. Na categoria Ecotoxicidade terrestre, a pirólise térmica levou à emissão de 0,00238 kg 1,4-DB eq., enquanto a pirólise catalítica evitou 0,000319 kg 1,4-DB eq., grande parte dos quais devido à obtenção de benzeno e tolueno como produtos evitados.

Oxidação Fotoquímica

Para a categoria de oxidação fotoquímica, o processo catalítico contribuiu com 0,000873 kg C₂H₄ eq., enquanto o processo térmico contribuiu com 0,0000695 kg C₂H₄ eq. A recuperação do monômero estireno, novamente, foi o fator que contribuiu mais significativamente para o melhor desempenho do processo térmico, evitando que 0,000344 kg C₂H₄ eq. fossem enviados ao meio ambiente. Da mesma forma, como o processo catalítico impôs a produção de estireno virgem para expandir a fronteira do sistema, este fator contribuiu negativamente para o perfil nesta categoria. A produção de estireno impõe o uso de eteno e o uso de calor para a produção do eteno, impactando essa categoria.

Acidificação

A categoria Acidificação apresentou 0,0118 kg SO₂ eq. para a pirólise catalítica em que a produção de estireno virgem é o processo que contribui com a maior parcela de emissão: 34,15%. A pirólise térmica, por sua vez, também leva a impacto positivo para esta categoria, com a emissão de 0,00693 kg SO₂ eq., cujos maiores contribuintes são o consumo de energia e as produções de gás etano e de benzeno líquido para a expansão da fronteira do sistema. A substância que mais contribui para a categoria de acidificação é o

dióxido de enxofre, com 79% para ambos os processos. Em termos relativos, no entanto, essa categoria de impactos não parece ser muito significativa nesse processo.

Eutrofização

Na categoria Eutrofização, a pirólise catalítica causou impacto maior do que a pirólise térmica, 0,00160 kg PO⁴-₃ eq. contra 0,000868 kg PO⁴-₃ eq. Tal fato se deve principalmente ao tratamento de resíduos perigosos via incineração e à produção de estireno virgem na expansão da fronteira do sistema. As substâncias que apresentaram maior contribuição para a eutrofização foram óxidos de nitrogênio (42%) e nitratos em água (31%) no Cenário 1 e fosfatos (61%) e óxidos de nitrogênio (40%) no Cenário 2. Contudo, do ponto de vista relativo, esse impacto não é considerado muito significativo em relação aos demais.

Ocupação do solo (rural e urbana)

Na categoria Ocupação do Solo, a pirólise térmica resultou em impacto maior do que a pirólise catalítica 1,1 m²a contra -1,1 m²a, ou seja, o cenário 2 evitou impacto de ocupação do solo. Esses resultados, no entanto, podem estar ligados aos aspectos de modelagem e uso do banco de dados europeu. É possível, portanto, que este resultado esteja excessivamente ligado às questões de modelagem proposta e guarde pouca relação com a realidade brasileira.

Transformação da terra

Na categoria Transformação da Terra, a pirólise térmica apresentou impacto maior do que a pirólise catalítica, 1,68 E-04 m² contra 6,09 E-05 m², majoritariamente por conta de transformação intensiva de florestas. Os processos de produção *onshore* e *offshore* de óleo e gás e a construção da rede de distribuição de gás natural representaram impacto significativo para ambos os cenários. Como já observado, e apesar dos impactos serem relativamente pouco importantes, esses resultados podem estar ligados aos aspectos de modelagem e uso do banco de dados europeu.

Uso da água

O consumo de água pelo processo catalítico foi de 0,190 m³ e para o processo térmico 0,166 m³. O consumo de nitrogênio como gás inerte foi o grande responsável pelo impacto em ambos os cenários. A recuperação do monômero estireno na degradação térmica amenizou um pouco o impacto de consumo de água. O impacto do uso do N₂ como gás de arraste no consumo de utilidades pode sugerir mudanças de processo no futuro.

5) Análise de Sensibilidade

De acordo com a Norma NBR ISO 14041:2004, a análise de sensibilidade deve ser usada para determinar como mudanças nos dados e nas escolhas metodológicas afetam os resultados da AICV. O objetivo da verificação de sensibilidade é avaliar a confiabilidade dos resultados finais e principais conclusões, determinando de que forma eles são afetados por incertezas nos dados, métodos de alocação ou cálculo dos resultados dos indicadores de categoria. Diversas estimativas efetuadas ao longo da modelagem do ciclo de vida apresentam algum nível de incerteza. Pode-se, portanto, avaliar a influência de mudanças nos valores dos parâmetros escolhidos sobre os resultados globais.

É importante observar que a análise de sensibilidade pode levar a mudanças nos estágios do ciclo de vida ou em processos elementares pouco significativos, a mudanças na definição das entradas e saídas do sistema de produtos, ou na inclusão de novos processos elementares e/ou entradas e saídas (Braskem, 2015).

Reaproveitamento do CO₂ gerado

Como mostrado, o principal impacto resultante dos processos estudados é o aquecimento global. Nas análises realizadas até o momento, o CO₂ produzido nas reações de degradação foi considerado como emissão atmosférica. Sabe-se que o excesso de dióxido de carbono na atmosfera contribui significativamente para o aumento do efeito estufa, causando aquecimento global e consequências maléficas para o meio ambiente e para todas as formas de vida no planeta. Portanto, a comunidade científica vem buscando soluções tecnológicas para o reaproveitamento deste gás. Algumas soluções já foram

apresentadas, como o uso como combustível, a conversão de CO₂ em produtos que podem ser utilizados pela indústria química para substituir reagentes altamente tóxicos utilizados hoje para fabricação de compostos orgânicos usados como pesticidas e fármacos, o uso de CO₂ como nutriente para plantação, como gás de injeção em plataformas de petróleo *offshore*, entre outros. Pesquisadores da Universidade de Illinois desenvolveram “folhas artificiais”, que são células fotossintéticas que reduzem o CO₂ a monóxido de carbono por meio de captação de água e luz solar. De acordo com os autores, um gás sintético também é obtido, podendo levar à produção de combustível após determinadas reações químicas.

Dessa forma, parece fundamental avaliar se a consideração do reaproveitamento do CO₂ pode modificar os resultados obtidos até o momento para as avaliações de impacto dos processos de pirólise térmica e catalítica do HIPS. Assim, da mesma forma como foi conduzida para o estudo comparativo, o sistema foi expandido também para a corrente de CO₂ gerado.

Tabela 4.10 - Dados de processo do reaproveitamento de CO₂ na expansão do sistema (Estudo 01)

Produto / Processo	Expansão do sistema	Pirólise térmica		Pirólise catalítica	
		Produto evitado	Produção de virgem	Produto evitado	Produção de virgem
CO ₂ [kg]	1,023 E-03	7,66E-05	0,95E-03	1,023E-03	0

O processo catalítico gerou, de forma geral, maior fração gasosa do que o processo térmico. Assim, a quantidade de dióxido de carbono também foi maior e, expandindo o sistema, portanto, uma parcela de CO₂ virgem será contabilizada no processo térmico para igualar as saídas também do CO₂. Os modelos foram inseridos no SimaPro e os resultados estão apresentados na Figura 4.11.

Análise Comparativa de Impactos

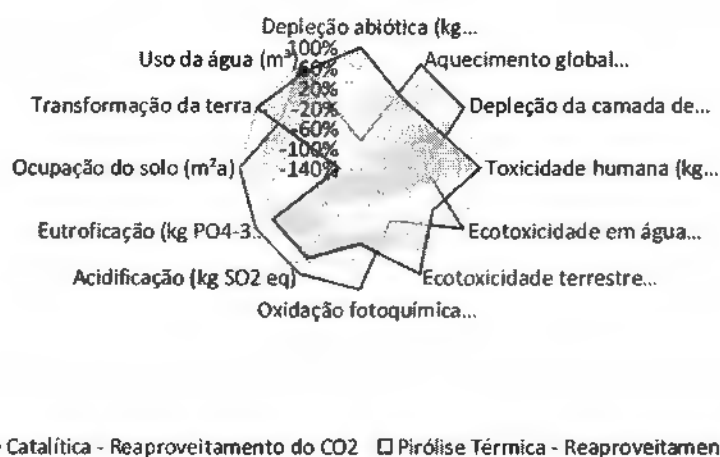


Figura 4.11 – Análise comparativa de impactos: análise de sensibilidade considerando o reaproveitamento de CO₂

A análise de sensibilidade aponta para uma variação relativa muito significativa para a categoria de ocupação do solo (que apresenta muitas incertezas de modelagem) e menos significativa para a categoria aquecimento global, justamente relacionada à emissão de CO₂ na atmosfera, como esperado. No entanto, os resultados relativos foram similares, observando-se que a pirólise catalítica continuou apresentando pior desempenho ambiental do que a pirólise térmica.

Outro método de Avaliação de Impacto (ILCD 2011 Midpoint+)

Uma análise de ciclo de vida engloba muitos parâmetros, incluindo hipóteses e limitações. Dessa forma, os resultados e valores finais de cada estudo somente devem ser utilizados dentro do contexto e limitações particulares (Braskem, 2015). Além das incertezas dos dados de inventário, existem também incertezas da escolha do método de AICV, são elas: os resultados do ICV nos indicadores dos pontos médios (fatores de caracterização) e a normalização e ponderação. Quando se adota um método de ponto médio, a incerteza é reduzida a apenas um nível. Já a precisão dos fatores de caracterização depende do progresso das pesquisas em andamento nos diferentes campos da ciência, bem usca de

modelos de impacto do ciclo de vida, assim como da integração das descobertas atuais aos métodos operacionais da AICV (ILCD, 2011). Sabe-se que, no entanto, não existe um consenso a comunidade internacional sobre um método revisado e reconhecido que atenda universalmente a todas as análises, sendo importante abordar essas considerações nas conclusões do estudo de ACV (Braskem, 2015).

A fim de analisar a sensibilidade da escolha dos métodos CML e ReCiPe, o método ILCD 2011 Midpoint+ na versão V1.06 foi considerado. A escolha deste método para fins de análise de sensibilidade foi realizada por ser um método também de ponto médio, por apresentar categorias de impacto relevantes ao presente estudo e equivalentes às categorias dos métodos CML e ReCiPe (não foram consideradas as categorias material particulado e radiação ionizante por estarem fora das questões ambientais do estudo e a categoria eutrofização em água doce por apresentar valores pouco significativos comparados a eutrofização terrestre e marítima) e também por ser um método disponível na biblioteca do SimaPro. Os fundamentos do método ILCD, os fatores de caracterização e as referências destes podem ser consultados pelo leitor em (JRC Comissão Europeia, 2012). Os resultados estão apresentados na figura a seguir

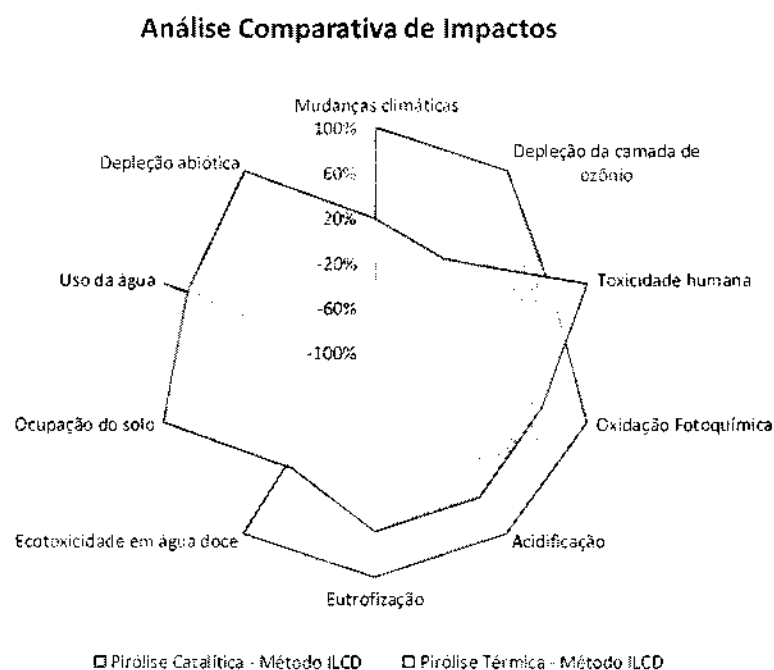


Figura 4.12 – Análise comparativa de impactos: análise de sensibilidade considerando outro método de AICV (ILCD Midpoint)

Pode-se observar pela Figura 4.12 que a pirólise catalítica continuou apresentando pior desempenho ambiental na maioria das categorias. As categorias toxicidade humana, depleção abiótica e ocupação do solo foram aquelas em que o processo térmico apresentou maior impacto ambiental, exatamente as mesmas categorias para o método CML + ReCiPe, mesmo com fatores de caracterização diferentes entre os métodos.

6) Conclusão do Estudo 01

A pirólise catalítica mostrou-se atraente para o setor que objetiva a recuperação de gases leves, benzeno, etilbenzeno e tolueno, mas não para a obtenção do monômero estireno, como pode-se observar na Tabela 4.6. Assim, pode-se afirmar que os impactos associados à produção de estireno como produto evitado foram mais positivos do que os impactos associados à produção de benzeno, tolueno e etilbenzeno como produtos evitados. Este resultado é justificado pelo fato do valor do estireno no mercado ser mais elevado do que tolueno e benzeno. Estireno é um monômero valorizado para a produção de plásticos e elastômeros, enquanto os compostos aromáticos têm sido gradualmente banidos por conta de elevada toxicidade e exigências de segurança para o manuseio.

Portanto, a ideia de que o uso de catalisador é sempre vantajoso pode não ser verdadeira, apesar dos estudos na literatura reforçarem majoritariamente o pensamento contrário devido ao ganho energético. Nas reações de degradação de polímeros, o catalisador exerce muito maior influência sobre a natureza dos produtos do que a temperatura. Assim, dependendo do *blend* de produtos que se deseja obter, o emprego do catalisador na reação de degradação pode levar a produtos indesejáveis e que causam maior impacto ambiental e apresentam menor valor de mercado.

A forte relação do catalisador com os compostos benzeno, tolueno e etilbenzeno pode ser atribuída à presença de sítios ácidos do catalisador envolvido na pirólise catalítica. Estes sítios promovem a protonação das cadeias e radicais poliméricos, levando à formação de carbocátions seguida por cisão- β , principal via de síntese destes compostos (Miranda, 2016). Por isso, pode-se concluir que o emprego ou não do catalisador deve ser avaliado cuidadosamente, principalmente em termos dos produtos que se deseja obter, seus respectivos valores de mercado e impactos ambientais. Na análise proposta, dado o alto conteúdo de estireno resultante da pirólise térmica, esse processo é majoritariamente favorável do ponto de vista ambiental.

Análises de sensibilidade foram realizadas com o objetivo de avaliar se a consideração do reaproveitamento do CO₂ ou a adoção de outro método de AICV poderiam alterar os resultados obtidos. Em ambas as análises de sensibilidade o processo catalítico continuou apresentando pior desempenho ambiental na maioria das categorias avaliadas.

4.4.1.1. Estudo 1.1: Avaliação do ganho energético do uso do catalisador nas reações de degradação de resíduos plásticos

1) Objetivo

Com base nos resultados obtidos no Estudo 01, em que foram comparadas as pirólises térmica e catalítica do HIPS, realizou-se uma avaliação hipotética com o objetivo de caracterizar o real ganho associado ao uso do catalisador em termos de energia. Para isso, os processos térmico e catalítico foram comparados, alterando, no entanto, somente a diferença de temperatura de degradação, admitindo-se que os *blends* de produtos obtidos eram os mesmos e iguais aos providos pela pirólise térmica na comparação dos dois processos. Particularmente, deseja-se verificar a afirmativa de que o uso do catalisador é sempre benéfico para a avaliação de impactos, relativizando a questão associada ao *blend* de produtos que se deseja obter.

2) Suposições, Limitações e Hipóteses

Deve-se ressaltar que o caso estudado é inexistente, uma vez que na prática o *blend* de produtos é sempre diferente, alterando, portanto, a avaliação final de impactos. A fim de desenvolver este estudo, foi estabelecida a hipótese de que o uso do catalisador leva a uma temperatura de degradação inferior à do processo térmico igual a 400 °C, enquanto a degradação conduzida sem o uso do catalisador ocorre a 500 °C. Portanto, foram comparados os processos de “pirólise térmica a 400 °C”, que faz analogia ao uso do catalisador, e “pirólise térmica a 500 °C”, que é o processo térmico propriamente dito. Como explicado, ambos os processos utilizavam exatamente os mesmos dados, exceto pela temperatura de degradação, que leva a uma diferença na quantidade total de calor consumido. Os dados de processo utilizados neste estudo comparativo de ACV estão dispostos na Tabela 4.11.

3) Inventário de Ciclo de Vida

Os dados do processo do Estudo 1.1 estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Dados da degradação térmica do HIPS a 400 e 500 °C (Estudo 1.1)

Condições	Parâmetros	Pirólise térmica 400 °C	Pirólise térmica 500 °C
Dados de entrada	Nitrogênio		
	Vazão [ml] ¹	80	80
	tempo total de consumo [min] ¹	60	60
	Densidade @20°C, 1atm [kg/m ³] ²	1,25	1,25
	m _{N2} [kg]	0,006	0,006
	Calor		
	Temperatura de aquecimento [°C] ¹	400	500
	ΔT [°C]	375	475
	Cp polímero [kJ/kg°C] ³	1,670	1,670
	Calor sensível [kJ]	5,010	6,346
	Calor de reação [KJ/g] ⁴	1,083	1,083
	Calor consumido total (KJ)	13,679	15,015
	Resíduo Plástico		
	m _{polimero} [kg] ¹	0,008	
Dados de saída	Gás		
	m _{gas} [kg] ¹	1,82E-04	
	Composição do gás [kg] ⁵		
	m _{CO2}	7,66E-05	
	m _{CH4}	5,11E-05	
	m _{C2H4}	3,28E-05	
	m _{C2H6}	2,37E-05	
	Sólidos		
	m _{sólidos} [kg] ¹	3,552 E-04	
	Destinação sólidos	Principalmente carvão: Carbono (96,61%) e oxigênio (3,39%). No SimaPro: "Hard coal ash to landfill"	
	Líquidos		
	m _{líquidos} [kg] ¹	7,53E-03	
	Composição dos líquidos [kg] ¹		
	Estireno	3,65E-03	
Tolueno	3,38E-04		
Etilbenzeno	3,05E-04		
Benzeno	-		
Outros	3,24E-03		
Perdas¹	1,42E-04		

¹(Miranda, 2016)

²<https://brainly.com.br/tarefa/1406854>

³www.nadp.ufc.br

⁴(Kishore K. & Vernek V., 1976)

⁵(Cipriotti, et al., 2016)

As frações líquidas e gasosas para ambos os processos, obtidas a partir da expansão do sistema, estão apresentadas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Dados de processo de produtos líquidos e gasosos na expansão do sistema (Estudo 1.1)

Produto	Expansão do sistema	Pirólise térmica 400°C e 500°C	
		Produto evitado	Produção de virgem
Estireno	3,65E-03	3,65E-03	0
Tolueno	6,33E-04	3,38E-04	2,95E-04
Etilbenzeno	5,10E-04	3,05E-04	2,05E-04
Benzeno	5,90E-04	0	5,90E-04
Metano	7,54E-04	0,51E-04	7,03E-04
Etano	4,31E-04	0,24E-04	4,07E-04
Eteno	4,58E-04	0,33E-04	4,25E-04

4) Avaliação do Ciclo de Vida – resultados e discussão

Da mesma forma que realizado para o Estudo 01, os métodos CML-IA baseline V3.02/ World 2000 e ReCiPe Midpoint(E) foram utilizados (com as mesmas categorias de impacto) para avaliação comparativa dos impactos. Os resultados estão apresentados na Figura 4.13.

Cate
Dep
Aqu
Dep
Toxi
Ecot
Ecot
Oxid
Acid
Eutr
Ocup
Tran
Uso

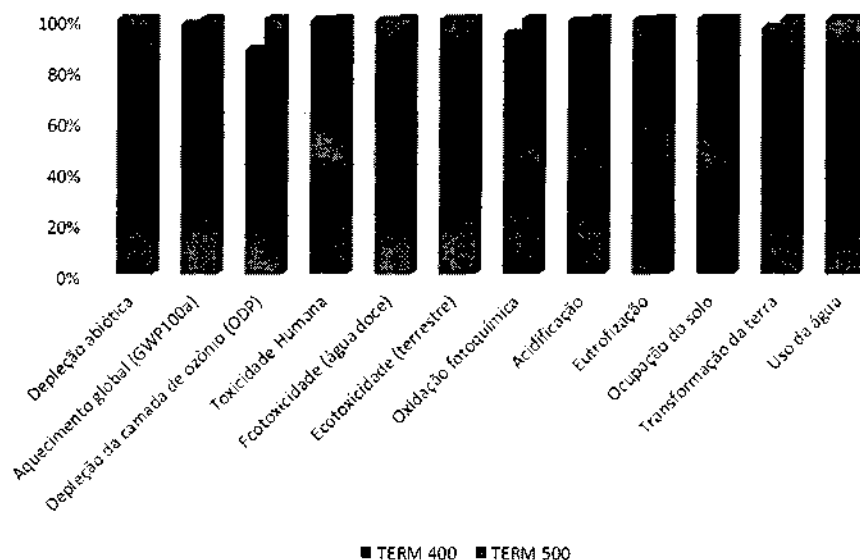


Figura 4.13 – Avaliação comparativa dos impactos ambientais da degradação térmica do HIPS a 400 e a 500 °C relativizado em porcentagem (CML e ReCiPe)

Pode-se observar que as diferenças observadas entre os processos térmico conduzido a 400 °C e térmico conduzido a 500 °C é muito pouco significativa, indicando que o efeito da temperatura nesta reação de pirólise de HIPS não promove grandes alterações no estudo de avaliação de impactos. Para todas as categorias estudadas os impactos foram bastante similares. A Tabela 4.13 apresenta os perfis ambientais dos sistemas pirólise térmica conduzidos a 400 °C e a 500 °C do HIPS com todas as categorias de impacto avaliadas.

Tabela 4.13 – Perfis ambientais das pirólises térmica HIPS a 400 e 500 °C (Estudo 1.1)

Categoria de impacto	Unidade	Pirólise térmica 400°C	Pirólise térmica 500°C
Depleção abiótica	kg Sb eq	1,90559E-06	1,90705E-06
Aquecimento global (GWP100a)	kg CO ₂ eq	0,747342574	0,761057655
Depleção da camada de ozônio (ODP)	kg CFC-11 eq	1,41818E-08	1,6083E-08
Toxicidade humana	kg 1,4-DB eq	0,443102912	0,445082533
Ecotoxicidade em água doce	kg 1,4-DB eq	0,104276545	0,104884284
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DB eq	0,002305316	0,002308263
Oxidação fotoquímica	kg C ₂ H ₄ eq	5,10755E-05	5,40762E-05
Acidificação	kg SO ₂ eq	0,007084836	0,007137967
Eutroficação	kg PO ₄ ⁻³ eq	0,000777145	0,000780443
Ocupação do solo	m ² a	1,061131604	1,061160458
Transformação da terra	m ²	9,68233E-05	9,99592E-05
Uso da água	m ³	0,153617534	0,153642256

O gráfico radar da ACV comparativa entre os processos térmicos conduzidos a 400 °C e a 500 °C do HIPS está apresentado na Figura 4.14. Observa-se que todos os impactos foram essencialmente os mesmos.

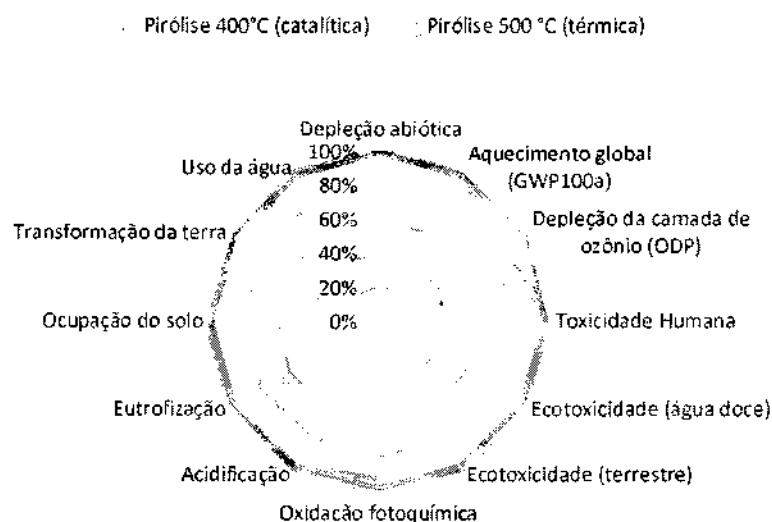


Figura 4.14 – Gráfico Radar da avaliação comparativa dos impactos ambientais da degradação térmica do HIPS a 400 e a 500 °C (CML e ReCiPe)

Os resultados para este estudo não serão apresentados para cada categoria, porque foram muito similares aos resultados apresentados no Estudo 01, tanto em termos de contribuição de processo quanto de inventário. Vale ressaltar nesta seção, no entanto, que os resultados da avaliação de impactos para os processos térmicos conduzidos a 400 °C e a 500 °C são muito parecidos.

Como mencionado anteriormente a razão para o estudo deste caso hipotético em que apenas a temperatura de degradação é alterada, mantendo os mesmos produtos obtidos em ambos os processos, era avaliar o real ganho do uso do catalisador em termos de energia. Os resultados mostraram, entretanto, que, ao contrário do que era esperado, a temperatura não afeta de forma significativa os impactos do processo, o que parece contradizer a maioria dos textos da literatura. Parece óbvio que a redução de temperatura é benéfica ao desempenho ambiental do processo, mas a questão principal é que esse ganho é pouco importante frente ao desempenho global do processo.

Portanto, é fundamental ressaltar que a principal vantagem relacionada ao uso do catalisador parece estar vinculada necessariamente ao *blend* de produtos que se deseja obter, e não ao ganho energético. Como mostrado no presente estudo, observa-se que o efeito da temperatura no processo de pirólise de HIPS não promove grandes alterações na avaliação de impactos.

5) Conclusão do Estudo 01.1

Pode-se concluir que o efeito da temperatura no processo de pirólise dos grãos de HIPS não promove grandes alterações nas avaliações de impactos. O ganho térmico (energético) esperado com a adição do catalisador parece ser muito pouco significativo, em relação aos impactos globais. Este resultado está embasado no fato de que o calor de reação para a degradação do HIPS representa a maior parte do calor necessário para a pirólise, 63,4%, contra 36,6% do calor sensível. O ganho referente à diminuição da temperatura é computado principalmente no calor sensível, representando uma parcela muito pequena do total. Nesse caso, portanto, deve-se refletir se o uso do catalisador é realmente tão vantajoso em termos energéticos para o processo. Parece claro que o desempenho ambiental do processo catalítico está associado ao complexo blend de produtos e não ao nível de temperatura.

4.4.2. Estudo 02: Comparação entre os desempenhos ambientais da Pirólise Térmica, Pirólise Catalítica e Aterro sanitário para destinação dos resíduos de HIPS (Cenários 1, 2 e 3)

No Brasil, grande parte dos resíduos sólidos ainda é destinado para aterros sanitários, conforme previsto na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010). Dessa forma, a comparação das técnicas de pirólise térmica e catalítica com aterro sanitário tem enorme importância, não somente ambiental, mas também política, social e econômica. Vale ressaltar aqui, no entanto, que a opção do aterro sanitário está fortemente relacionada ao uso do solo. Os aterros requerem grandes áreas para construção, o que acaba inviabilizando sua utilização em muitos países. Em países como Estados Unidos e Brasil, que ainda possuem amplas áreas livres disponíveis,

a opção pelo aterro ainda é muito utilizada para destinação de resíduos sólidos em geral. No entanto, o presente estudo busca apenas evidenciar de forma relativa os aspectos ambientais dessas oportunidades de tratamento, sem colocar em questão aspectos políticos e/ou econômicos.

1) Objetivo

O principal objetivo deste estudo é avaliar e comparar os impactos da destinação de resíduos plásticos para aterro sanitário com a destinação para tratamentos de pirólise térmica e catalítica. Particularmente, busca-se mostrar se a disposição dos resíduos plásticos em aterros sanitários é mais vantajosa em termos de impactos ambientais do que seu encaminhamento para a reciclagem química. A razão para conduzir o estudo é estabelecer de maneira mais aprofundada os potenciais impactos dos sistemas de produto de forma comparativa para o Brasil no ano base de 2016. Pretende-se usar os resultados para fazer afirmações comparativas, cujo público alvo é representado por consumidores finais. Os resultados da ACV objetivam a avaliação comparativa dos três sistemas de produto descritos a seguir:

- i. Pirólise térmica de HIPS (Cenário 1) e
- ii. Pirólise catalítica de HIPS (cenário 2)
- iii. Aterro sanitário (Cenário 3).

2) Escopo

A forma como a avaliação foi concebida perfaz, portanto, os três sistemas de produto citados. A **função** do sistema em estudo é dispor resíduos, produzir um óleo petroquímico, composto de estireno, tolueno, etilbenzeno e benzeno, e um gás, composto de metano, etano e eteno. A **determinação da unidade funcional** foi realizada adotando a metodologia de expansão do sistema, como explicado para o Estudo 1. Assim, a unidade funcional refere-se assim à produção/disposição final de (Miranda, 2016):

- 0,008 kg HIPS (s)
- 0,00365 kg Estireno (l)
- 0,00063 kg Tolueno (l)
- 0,00051 kg Etilbenzeno (l)
- 0,00059 kg Benzeno (l)

- 0,00075 kg metano (g)
- 0,00043 kg etano (g)
- 0,00046 kg eteno (g)

Os fluxos de referência seguem a relação da quantidade de carga suficiente para cumprir a unidade funcional.

Tabela 4.14 - Relação dos objetos do Estudo 02.

Função	Produzir um óleo petroquímico, que contenha estireno, tolueno, etilbenzeno e benzeno, e um gás, que contenha metano, etano e eteno.			
Unidade Funcional	8,00 E-03 kg HIPS (s) 3,65 E-03 kg Estireno (l) 0,63 E-03 kg Tolueno (l) 0,51 E-03 kg Etilbenzeno (l) 0,59 E-03 kg Benzeno (l)		0,75 E-03 kg Metano(g) 0,43 E-03 kg Etano (g) 0,46 E-03 kg Eteno (g)	
Fluxo de referência (kg)		Pirólise Térmica	Pirólise Catalítica	Aterro sanitário
	HIPS	8,0 E-03	8,0 E-03	8,0 E-03
	Estireno	0	3,26 E-03	3,65 E-03
	Tolueno	2,95 E-04	-	0,63 E-03
	EtilBenzeno	5,9 E-04	-	0,51 E-03
	Benzeno	2,05 E-04	-	0,59E-03
	Metano	7,03 E-04	-	0,75E-03
	Etano	4,25 E-04	-	0,43E-03
	Eteno	4,07 E-04 kg	-	0,46E-03

Os sistemas de produto e as fronteiras dos sistemas de pirólise térmica e catalítica foram definidos no Estudo 1 na Figura 4.8. Para o aterro sanitário, os impactos da produção do poliestireno de alto impacto, seu descarte e coleta até a destinação no aterro são considerados, como o esquema representativo proposto é apresentado na Figura 4.15.

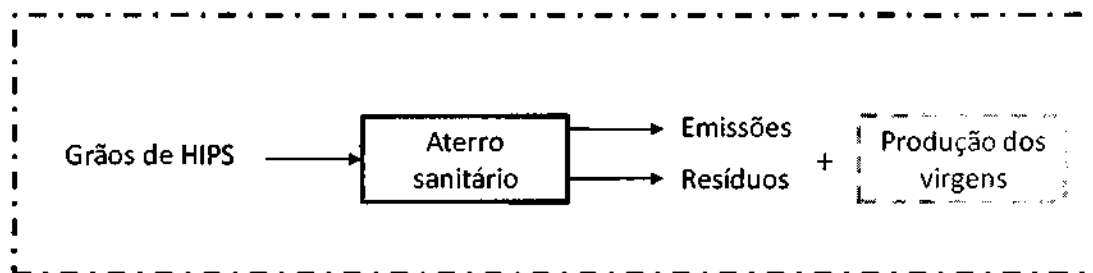


Figura 4.15 - Esquema representativo do sistema de produto do aterro sanitário (Estudo 02).

Da mesma forma que realizado no Estudo 1, foram adotadas a mesma técnica de expansão do sistema e os mesmos métodos e categorias de impacto.

3) Suposições, Limitações e Hipóteses

Às suposições, limitações e hipóteses citadas para o Estudo 1, acrescentam-se:

- i. A opção do aterro foi considerada como implementada do banco de dados da Ecoinvent v3.1 com o modelo "Waste Polystyrene {RoW}|treatment of waste polystyrene, sanitary landfill", que considera a disposição de resíduos de Poliestireno em aterro sanitário, com a tecnologia desenvolvida na Suíça no ano de 2000, a qual inclui selagem da base, sistema de coleta e tratamento de lixiviado em uma planta de tratamento de resíduos. O modelo considera emissões a curto prazo para o ar e para o solo e emissões a longo prazo do aterro para lençóis freáticos profundos;
- ii. A fim de expandir o sistema e igualar as saídas de produtos, foi considerada a produção de material virgem no sistema de produto do aterro sanitário. Esta expansão se deu considerando os dados da Tabela 4.16.
- iii. Não será considerado aqui o reaproveitamento dos gases provenientes do aterro sanitário. Sabe-se que existem aterros que utilizam o biogás gerado para a produção de energia elétrica ou para encaminhamento à refinaria. No entanto, isto não será considerado para este estudo de caso, até porque os gases são gerados principalmente pela matéria orgânica em decomposição e não pelo material plástico.

4) Inventário de Ciclo de Vida

Os dados de processo considerando os sistemas expandidos está apresentado na Tabela 4.15 e a conexão com a base de dados Ecoinvent para os processos de pirólise está apresentado na Tabela 4.16.

Pro
Esti
Tolu
Etil
Ben
Met
Etan
Eten

Ent
Nitro
Estir
Tolu
Etil
Ben
Met
Etan
Eten
Eletr
Resi
Ater
HIPS

5)

usada
respe
para
de in
relativ

Tabela 4.15 - Dados de processo de produtos líquidos e gasosos na expansão do sistema

Produto	Expansão do sistema	Pirólise térmica		Pirólise catalítica		Aterro sanitário
		Produto evitado	Produção de virgem	Produto evitado	Produção de virgem	Produção de virgem
Estireno	3,65E-03	3,65E-03	0	3,95E-04	3,26E-03	3,65E-03
Tolueno	6,33E-04	3,38E-04	2,95E-04	6,33E-04	0	6,33E-04
Etilbenzeno	5,10E-04	3,05E-04	2,05E-04	5,10E-04	0	5,10E-04
Benzeno	5,90E-04	0	5,90E-04	5,90E-04	0	5,90E-04
Metano	7,54E-04	0,51E-04	7,03E-04	7,54E-04	0	7,54E-04
Etano	4,31E-04	0,24E-04	4,07E-04	4,31E-04	0	4,31E-04
Eteno	4,58E-04	0,33E-04	4,25E-04	4,58E-04	0	4,58E-04

Tabela 4.16 – Correlação dos dados com a base de dados Ecoinvent (Estudo 02)

Entradas e Saídas	Ecoinvent
Nitrogênio	Nitrogen, liquid {RoW} air separation, cryogenic
Estireno	Styrene {RoW} production
Tolueno	Toluene, liquid {RoW} production
Etilbenzeno	Ethyl benzene, liquid {RoW} production
Benzeno	Benzene, liquid {RoW} production
Metano	Methane, 96% by volume {RoW} methane production
Etano	Ethane {RoW} natural gas production
Eteno	Ethylene, average {RoW} production
Eletricidade	Electricity, high voltage {BR} production mix
Resíduos sólidos	Hard coal ash {CH} treatment of, sanitary landfill
Aterro sanitário	Waste polystyrene {RoW}, treatment of, sanitary landfill
HIPS	Polystyrene, high impact {RoW} production

5) Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida – Resultados e discussão

É importante ressaltar que as informações fornecidas nesta seção devem ser usadas somente dentro dos limites de contexto e hipóteses deste estudo, considerando-se respectivas limitações como descrito anteriormente. A Figura 4.16 apresenta os resultados para a ACV comparativa em questão, usando os métodos CML e ReCiPe. As categorias de impacto foram colocadas no valor 100% para o cenário com maior impacto, relativizando-se em porcentagem os valores dos outros cenários.

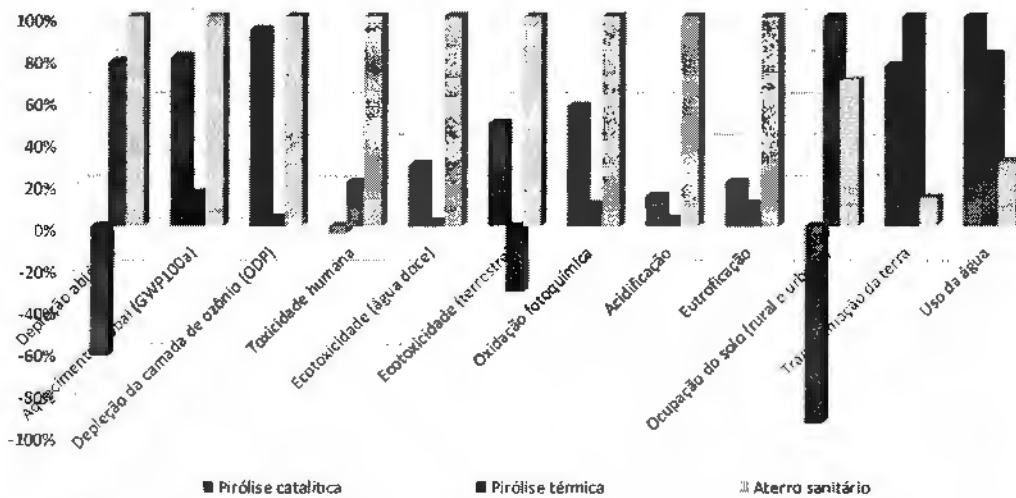


Figura 4.16 – Avaliação comparativa dos impactos ambientais dos cenários 1, 2 e 3 relativizado em porcentagem (CML e ReCiPe)

Pode-se observar que a disposição em aterro sanitário apresenta maior impacto ambiental na enorme maioria das categorias, exceto em relação à ocupação do solo (rural e urbana), transformação da terra e o uso da água. A Tabela 4.17 apresenta os perfis ambientais dos cenários do Estudo 2 com todas as categorias de impacto avaliadas.

Tabela 4.17 – Perfis ambientais dos sistemas de pirólises térmica e catalítica e aterro sanitário do HIPS

Categoria de impacto	Unidade	Pirólise catalítica	Pirólise térmica	Aterro sanitário
Depleção abiótica	kg Sb eq	-1,517 E-06	1,918 E-06	2,441 E-06
Aquecimento global (GWP100a)*	kg CO2 eq	3,709 E+00	7,230 E-01	4,584 E+00
Depleção da camada de ozônio (ODP)	kg CFC-11 eq	6,321 E-08	2,602 E-09	6,734 E-08
Toxicidade humana*	kg 1,4-DB eq	1,070 E-01	4,522 E-01	1,553 E+00
Ecotoxicidade (água doce)*	kg 1,4-DB eq	5,475 E-01	1,208 E-01	1,628 E+00
Ecotoxicidade (terrestre)*		-2,503 E-04	2,377 E-03	3,673 E-03
Oxidação fotoquímica	kg C2H4 eq	8,889 E-04	6,999 E-05	1,389 E-03
Acidificação	kg SO2 eq	1,157 E-02	6,934 E-03	1,599 E-02
Eutrofização	kg PO4 ⁻⁻⁻ eq	1,687 E-03	8,687 E-04	8,111 E-03
Ocupação do solo (rural e urbana)	m2a	-1,050 E+00	1,112 E+00	7,771 E-01
Transformação da terra	m2	1,289 E-04	1,679 E-04	2,308 E-05
Uso da água*	m3	2,021 E-01	1,662 E-01	6,263 E-02

*impactos mais importantes

O gráfico radar da ACV comparativa entre os processos térmico, catalítico e aterro sanitário de HIPS está apresentado na Figura 4.17.

Análise Comparativa de Impactos

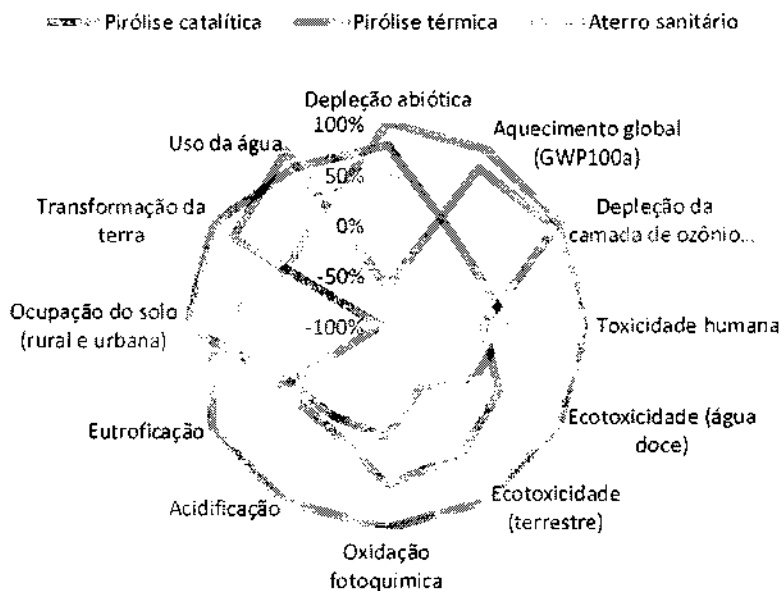


Figura 4.17 – Avaliação de impactos comparativa dos impactos ambientais para os cenários 1, 2 e 3 relativizado em porcentagem (CML e ReCiPe)

Considerando as premissas apresentadas ao longo do presente estudo, chegou-se ao resultado do perfil ambiental apresentado na Tabela 4.17. Busca-se confrontar os sistemas de produção de cada produto, a fim de estabelecer relações de causa e consequência entre os efeitos observados nos diversos processos e tecnologias de tratamento de rejeitos considerados. A comparação será discutida para cada uma das categorias de impacto analisadas.

Aquecimento Global

Foi visto em detalhes nos resultados do Estudo 01 as razões da elevada contribuição da pirólise catalítica para o Aquecimento Global. No Estudo 02 pode-se observar o impacto ainda maior da destinação para aterro sanitário (cenário 3) sobre o aquecimento global. O impacto total do aterro sanitário nesta categoria foi de 4,58 kg

CO₂ eq., contra 3,71 kg CO₂ eq. do processo catalítico e 0,723 do processo térmico. A elevada contribuição do aterro sanitário para o aquecimento global é dada, principalmente, pelas emissões de CO₂ fóssil, representando 80% das emissões de CO₂ equivalente, e CH₄ fóssil, com 20 % das emissões. Essas emissões estão associadas à produção das matérias primas e exploração mais intensa dos recursos fósseis. Em particular, a produção de estireno virgem, para igualar os sistemas de produto, representou 50% do impacto total para o cenário 3. Outros processos laterais como tratamento de resíduo perigoso para incineração e produção de benzeno e tolueno, contribuíram em menor quantidade para o impacto do aterro na categoria aquecimento global.

Depleção abiótica

O aterro sanitário também apresentou maior impacto na categoria Depleção Abiótica: 2,44 E-06 kg Sb eq., contra 1,92 E-06 kg de Sb eq. do processo térmico e -1,52 E-06 kg de Sb eq. do catalítico. Da mesma forma que para a pirólise térmica, a extração de zinco, cobre e chumbo de depósitos sulfídicos tiveram uma representação significativa no potencial de impacto para o aterro nesta categoria: 62,5%. Como já explicado, esses compostos são usados como catalisadores e aditivos durante a produção dos compostos virgens. Deve-se ressaltar ainda o consumo adicional de matéria prima fóssil.

Depleção da camada de ozônio

O aterro sanitário também apresentou maior impacto na categoria depleção da camada de ozônio: 6,73 E-08 kg CFC-11 eq., contra 0,27 E-08 kg de CFC-11 eq. do processo térmico e 6,32 E-08 kg CFC-11 eq. do catalítico. A produção de hidróxido de sódio a partir de membrana e de diafragma juntos contribuíram com 39% dos impactos, seguido da produção *onshore* de petróleo e gás. As principais substâncias que contribuem para essa categoria no cenário 3 são: Tetraclorometano (CFC-10), com 55% dos impactos, e bromotrifluormetano (Halon 1301), com 29%. Como já explicado, esses impactos estão muito associados aos sistemas de refrigeração e uso de materiais halogenados, sendo pouco importantes na análise em questão.

Toxicidade Humana

A disposição dos resíduos em aterro sanitário causou impacto significativamente maior para a categoria Toxicidade Humana, quando comparado aos cenários 1 e 2. Enquanto o processo catalítico levou à emissão de 0,107 kg 1,4-DB eq., o processo térmico contribuiu com 0,452 kg 1,4-DB eq. e o aterro sanitário com 1,55 kg 1,4-DB eq. A própria disposição final do HIPS em aterro sanitário foi o processo que representou maior contribuição nesta categoria (0,533 kg 1,4-DB eq.), seguido das produções de etilbenzeno (0,43 kg 1,4-DB eq.) e estireno (0,113 kg 1,4-DB eq.). Portanto, não é apenas a produção de material virgem que impacta a toxicidade mas a própria operação do aterro. A disposição em aterro sanitário também pode causar elevadas emissões de benzeno em ar e em água, que juntos com a emissão de vanádio em água, representaram 55% dos impactos para a categoria toxicidade humana.

Ecotoxicidade (água doce e terrestre)

A disposição dos resíduos em aterro sanitário levou à maior impacto potencial na categoria Ecotoxicidade em água doce: 1,63 kg 1,4-DB eq., contra 0,121 kg 1,4-DB eq e 0,547 kg 1,4-DB eq. dos cenários 1 e 2 respectivamente. A própria disposição final de HIPS em aterro sanitário foi o processo que representou maior contribuição nesta categoria (1,22 kg 1,4-DB eq.). Lançamento de vanádio (49%), cobalto (12%), níquel (11,5%) e cobre (11,1%) em água foram as substâncias emitidas que representaram maior impacto para o cenário 3. As emissões na categoria ecotoxicidade terrestre são relativamente bastante inferiores às de água doce, respectivamente, 0,00367 kg 1,4-DB eq., 0,00238 kg 1,4-DB eq. e -0,00025 kg 1,4-DB eq, para o aterro sanitário, pirólise térmico e pirólise catalítica. O impacto nesse caso é surpreendentemente alto e muito associado à produção de matérias-primas e lixiviação do resíduo plástico no aterro.

Oxidação Fotoquímica

A disposição em aterro sanitário apresentou maior impacto do que as pirólises térmica e catalítica para a categoria de oxidação fotoquímica: 0,00139 kg C₂H₄ eq., contra 0,00007 kg C₂H₄ eq. e 0,000889 kg C₂H₄ eq., respectivamente. Tal resultado é fortemente embasado no fato de que o processo térmico é aquele que mais evita a produção de

estireno virgem, enquanto o processo catalítico e o aterro precisam produzir estireno virgem para expandir a fronteira de seus sistemas.

Acidificação

Observou-se no Estudo 01 que a produção do estireno virgem era o processo que mais contribuía tanto para o impacto potencial do processo catalítico, quanto para o impacto evitado do processo térmico. Pode-se, portanto, imaginar que o cenário 3 também apresentará impacto potencial superior aos demais cenários uma vez que precisa produzir estireno virgem para expandir o sistema de produto. A contribuição total do aterro na categoria acidificação é de 0,016 kg SO₂ eq., dos quais 0,00451 kg SO₂ eq. são provenientes da produção de estireno virgem. A produção de etano e benzeno também contribuem, em menor proporção, 10% e 6,7%, respectivamente. Assim como ocorreu para os cenários 1 e 2, o dióxido de enxofre é a substância que mais contribui para a categoria de acidificação, com quase 80% do total dos impactos.

Eutrofização

A disposição de resíduos em aterro sanitário resultou em apresentou impacto significativamente maior para a categoria Eutrofização, quando comparado aos cenários 1 e 2. Enquanto o processo catalítico contribuiu com 0,00169 kg PO₄-3 eq., o processo térmico contribuiu com 0,000869 kg PO₄-3 eq. e o aterro sanitário com 0,00811 kg PO₄-3 eq. A própria disposição final dos resíduos de HIPS em aterro sanitário foi o processo que uma vez mais representou maior contribuição nesta categoria, 69%. Além dos fosfatos e óxidos de nitrogênio que foram significativos para os impactos do cenário 1, a demanda química de oxigênio (DQO) foi o parâmetro de destaque para o cenário 3, com 0,00542 kg PO₄-3 eq., que correspondem a 71,2% do total dos impactos. Ou seja, a própria operação do aterro sanitário é muito importante em vários aspectos.

Ocupação do solo (rural e urbano)

O impacto da disposição de resíduos em aterro sanitário foi inferior ao impacto da pirólise térmica, 0,763 contra 1,1 m²a. Os processos foram bastante similares, com as contribuições do processo térmico sempre superiores às do aterro. Este resultado parece

não fazer sentido. Como já explicado, isso pode resultar de problemas de modelagem do uso de energia ou de uso de banco de dados de outras regiões.

Transformação da terra

Na categoria transformação da terra, o cenário 1 apresentou impacto maior do que os cenários 2 e 3, $1,68 \text{ E-}04 \text{ m}^2$ contra $1,29 \text{ E-}04 \text{ m}^2$ e $2,3 \text{ E-}05 \text{ m}^2$, respectivamente, o qual foi representado majoritariamente pela transformação intensiva de florestas. Os processos de produção *onshore* e *offshore* de óleo e gás representaram impacto significativo para todos os cenários deste estudo. Contudo além do impacto ser pouco significativo, pode ser muito afetado pela modelagem do processo de produção de energia.

Uso da água

O consumo de água associado à pirólise catalítica foi de $0,202 \text{ m}^3$, de $0,166 \text{ m}^3$ à pirólise térmica e de $0,0626 \text{ m}^3$ à disposição em aterro sanitário. O consumo de nitrogênio como gás inerte foi o grande responsável pelo impacto nos cenários 1 e 2 e a produção de estireno, benzeno e tolueno virgens foram os grandes responsáveis pelos impactos do cenário 3. O consumo de água em turbinas representou a maior contribuição para os aterros sanitários. Esse resultado mostra que o uso de nitrogênio como utilidade deve ser evitado como já discutido.

6) Conclusão do Estudo 02

O estudo comparativo dos impactos ambientais da pirólise térmica, pirólise catalítica e aterro sanitário do HIPS mostrou que a opção de disposição em aterros sanitários não é de forma alguma favorável e resulta no pior desempenho ambiental, quando comparado à pirólise, tanto térmica quanto catalítica. Pode-se afirmar que um dos grandes responsáveis pelo elevado impacto da disposição em aterro sanitário, quando comparado às opções de recuperação por degradação térmica e catalítica é a produção de matéria prima virgem, as quais são evitadas pelos processos térmico e catalítico. Esse resultado confirma outros estudos publicados na literatura, que comparam a reciclagem química com a disposição em aterro.

Apesar de ser ainda a forma de disposição final de resíduos mais utilizada no Brasil, os aterros sanitários conferem grande passivo ambiental, além de resultar em emissões para o solo (chorume) e ar (emissões atmosféricas do biogás), devendo ser evitados. Ademais, aterros sanitários ocupam uma área significativa, representando também custo elevado, principalmente em regiões em que a terra é escassa, como nos países da Europa.

4.4.3. Estudo 03: Comparação entre os desempenhos ambientais da pirólise térmica e co-pirólise térmica dos resíduos da carcaça preta de computador (Cenários 4 e 5)

1) Objetivo

O principal objetivo desta análise é modelar e comparar os impactos dos processos de pirólise térmica e co-pirólise térmica dos resíduos da carcaça preta de computador. É importante salientar que as carcaças de eletroeletrônicos são frequentemente produzidas a partir de HIPS e polímeros similares, de maneira que o estudo trata da reciclagem de resíduo eletroeletrônico baseada em estirênicos (como o HIPS) (Miranda, 2016). Particularmente, visa-se avaliar os efeitos da presença de compostos oxigenados e ricos em água na pirólise dos resíduos plásticos. Vale ressaltar que o estudo do co-processamento envolvendo polímero e biomassa constitui uma estratégia promissora para a gestão de resíduos, de modo que a adição de biomassa, rica em compostos oxigenados e água (Miranda, 2016) torna possível simular um resíduo real e contaminado, uma vez que grande parte dos plásticos gerados é descartado incorretamente em meio a materiais orgânicos. Dessa forma, pode-se evidenciar também como objetivo do estudo a avaliação da necessidade de realizar a separação prévia dos resíduos estirênicos de mistura. Caso a influência da presença da carga orgânica seja pouco significativa ou positiva em termos de impacto, a etapa de separação pode ser evitada, aumentando ainda mais a viabilidade do processo.

A razão para conduzir o estudo é conhecer de maneira mais aprofundada e comparativa os potenciais impactos dos sistemas de produto avaliados para o Brasil no ano base de 2016. Pretende-se usar os resultados para avaliações comparativas, cujo

público a
a avaliaç
i. P
ii. C
li
2) E
A
citados.
petroquím
gás, com
funciona
para os e
(Miranda
- 0,008
- 0,001
- 0,000
- 0,000
- 9,491
- 0,001
- 0,000
- 0,000
- 0,000
- 7,56
O
cumprir

público alvo é representado pelos consumidores finais. Os resultados da ACV objetivam a avaliação comparativa dos dois sistemas de produto descritos a seguir:

- i. Pirólise térmica de resíduos de carcaça preta de computadores (Cenário 4) e
- ii. Co-pirólise térmica de resíduos de carcaça preta de computadores com bagaço de laranja (Cenário 5)

2) Escopo

A forma como a avaliação foi concebida envolve os dois sistemas de produto citados. A **função** do sistema em estudo é dispor resíduos, produzir um óleo petroquímico, composto de estireno, tolueno, etilbenzeno, benzeno e bisfenol A, e um gás, composto de metano, etano, eteno e hidrogênio. A determinação da **unidade funcional** foi realizada adotando a metodologia de expansão do sistema, como explicado para os estudos de caso anteriores. A unidade funcional refere-se assim à produção de (Miranda, 2016):

- 0,008 kg carcaça de computador pós-consumo (s)
- 0,00180 kg Estireno (l)
- 0,000326 kg Tolueno (l)
- 0,000396 kg Etilbenzeno (l)
- 9,49 E-06 kg Benzeno (l)
- 0,00107 kg Bisfenol A (l)
- 0,000463 kg metano (g)
- 0,000221 kg etano (g)
- 0,000377 kg eteno (g)
- 7,56 E-06 kg H₂ (g)

Os **fluxos de referência** seguem a relação da quantidade de carga suficiente para cumprir a unidade funcional.

Tabela 4.19 - Relação dos objetos do Estudo 03.

Dados objeto do estudo			
Função	Produzir um óleo petroquímico, que contenha estireno, tolueno, etilbenzeno e benzeno, e um gás, que contenha metano, etano, eteno e hidrogênio.		
Unidade Funcional	8,00 E-03 kg carcaça computador 1,80 E-03 kg Estireno (l) 0,33 E-03 kg Tolueno (l) 0,40 E-03 kg Etilbenzeno (l) 9,49 E-06 kg Benzeno (l) 1,07 kg E-03 Bisfenol A	0,46 E-03 kg Metano (g) 0,22 E-03 kg Etano (g) 0,38 E-03 kg Eteno (g) 7,56 E-06 kg H ₂ (g)	
Fluxo de referencia (kg)		Pirólise Termica (kg)	Co-pirólise térmica (kg)
	Carcaça	8,00 E-03	8,00 E-03
	Estireno	0	3,56 E-04
	Tolueno	0	1,72 E-04
	Benzeno	0	9,49 E-04
	Bisfenol A	6,34 E-04	0
	Etilbenzeno	0	2,35 E-04
	Metano	2,93 E-04	0
	Etano	1,40 E-04	0
	Eteno	2,38 E-04	0
Hidrogênio	4,79 E-06	0	

Os sistemas de produto e as fronteiras do sistema englobam os impactos da produção do poliestireno de alto impacto, seu descarte e coleta até sua destinação, como proposto no esquema representativo apresentado na Figura 4.18.

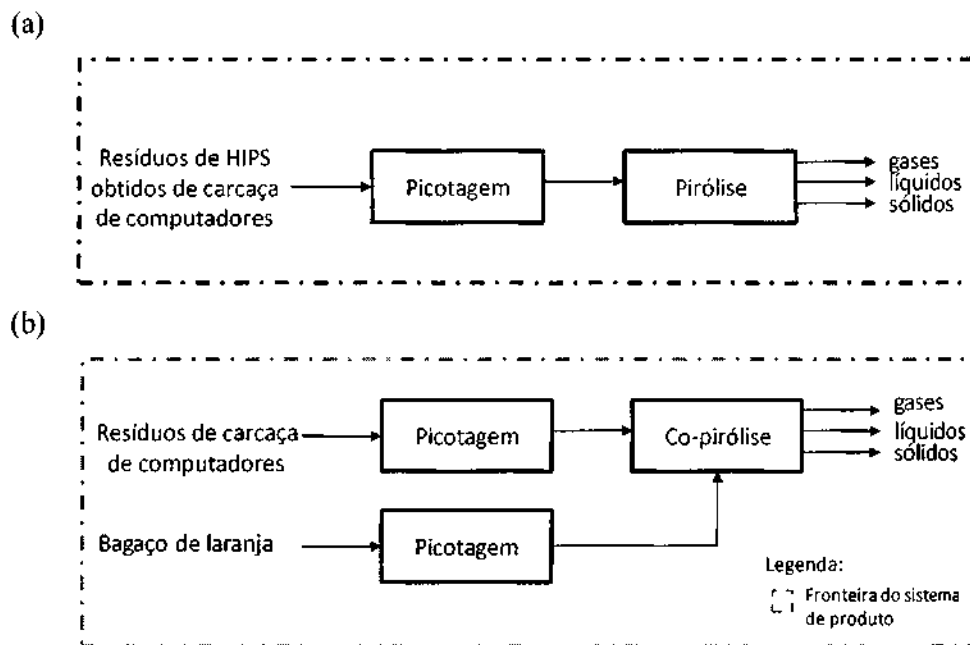


Figura 4.18 - Esquema representativo do sistema de produto da reciclagem de carcaça de computador pós-consumo: (a) pirólise e (b) co-pirólise térmica.

Da mesma forma que foi conduzida para o Estudo 1, adotaram-se a mesma técnica de expansão do sistema e os mesmos métodos e categorias de impacto já descritos.

3) Suposições, Limitações e Hipóteses

Às suposições, limitações e hipóteses gerais acrescentam-se:

- i. O valor da capacidade calorífica do bagaço de laranja utilizado como carga orgânica nas reações de co-pirólise térmica foi obtido da literatura (Cavichiolo, et al., 2014). Os autores definiram o C_p na faixa de 0,015 a 0,52 kJ/kg.°C. Portanto, para o presente estudo será adotada uma média entre esses valores, definindo esse parâmetro como 0,2675 kJ/kg.°C. Para a mistura a ser pirolisada (bagaço + carcaça de computador), o C_p foi definido como uma média, considerando a proporção mássica entre eles de 1:1 (Miranda, 2016). Dessa forma, a C_p médio da mistura é de 0,96875 kJ/kg°C.
- ii. A temperatura de degradação para o estudo de comparação entre o processo de pirólise térmica e co-pirólise térmica das carcaças de computador foi de 600 °C (Miranda, 2016);
- iii. Foi considerado o reaproveitamento do hidrogênio gasoso emitido na corrente gasosa;
- iv. A análise da composição da corrente gasosa não foi determinada durante o estudo. Portanto, os dados foram obtidos da literatura (Cipriotti, et al., 2016) com $0,5 \pm 0,1\%v$ H₂; $3,9 \pm 0,1\%v$ CO; $30,6 \pm 0,6\%v$ CH₄; $25,8 \pm 0,2\%v$ CO₂; $24,9 \pm 0,1\%v$ C₂H₄; e $14,3 \pm 0,2\%v$ C₂H₆;
- v. Para o calor de reação para a co-pirólise, foi considerado o mesmo valor da pirólise térmica do HIPS, 1,084 kJ/kg de carga.

4) Inventário de Ciclo de Vida

Os dados de processo obtidos experimentalmente estão apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Dados de processo da pirólise e co-pirólise térmica da carcaça de computador pós-consumo (Estudo 03)

Condições:		Co-pirólise térmica	Pirólise térmica
Dados de entrada	Nitrogênio		
	vazão de N ₂ [ml] ¹	80	80
	tempo total de consumo de N ₂ [min] ¹	90	90
	Densidade N ₂ @20°C, 1atm [kg/m ³] ²	1,25	1,25
	m _{N2} [kg]	0,009	0,009
	Calor		
	Temperatura de aquecimento [°C] ¹	600	600
	ΔT [°C] ¹	575	575
	Cp polímero [kJ/kg°C] ³	1,67	1,67
	Cp bagaço de laranja [kJ/kg°C] ⁴	0,2675	-
	Cp médio mistura bagaço + polímero (1:1) [kJ/kg°C] ⁵	0,96875	
	Calor sensível [kJ]	4,456	7,682
	Calor de reação [kJ/g] ⁶	1,083	1,083
	Calor consumido total [KJ]	13,125	13,125
	Resíduo plástico		
	m _{polímero} [kg] ¹	0,008	0,008
	Dados de saída	Gás	
m _{gas} [kg] ¹		1,51E-03	5,55E-04
Composição do gás [kg] ⁷			
M _{H2}		7,56E-06	2,78E-06
M _{CO2}		3,90E-04	1,43E-04
M _{CO}		5,90E-05	2,17E-05
M _{CH4}		4,63E-04	1,70E-04
M _{C2H4}		3,77E-04	1,38E-04
M _{C2H6}		2,21E-04	8,11E-05
Sólidos			
m _{sólidos} [kg] ¹		0,0007688	0,0010512
Líquidos			
m _{líquidos} [kg] ¹		4,53E-03	5,58E-03
Composição dos líquidos [kg] ¹			
Estireno		1,44E-03	1,80E-03
Tolueno		1,55E-04	3,26E-04
Etilbenzeno		1,60E-04	3,96E-04
Benzeno	0,00E+00	9,49E-06	
Bisphenol A (ou Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis)	1,07E-03	4,36E-04	
Outros	2,77E-03	3,06E-03	
Perdas	1,1864E-03	8,13E-04	

¹(Miranda, 2016)

² <https://brainly.com.br/tarefa/1406854>

³ <http://www.nadp.ufc.br>

⁴ Média do Cp calculado obtido de (Martini, 2009)

⁵ Cp da mistura calculado com base na razão de 1:1 (bagaço:resíduo plástico)

⁶ (Kishore K. & Vernek V., 1976)

⁷ (Cipriotti et al., 2016)

A produção dos materiais virgens, após a expansão do sistema dos produtos, foi determinada de acordo com a Tabela 4.21 e a conexão com a base de dados Ecoinvent para os processos de pirólise estão apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.21 - Dados de processo de produtos líquidos e gasosos na expansão do sistema (Estudo 03)

Produto	Expansão do sistema	Pirólise térmica		Co-Pirólise térmica	
		Produto evitado	Produção de virgem	Produto evitado	Produção de virgem
Estireno	1,80E-03	1,80E-03	0	1,44E-03	3,56E-04
Tolueno	3,26E-04	3,26E-04	0	1,55E-04	1,72E-04
Etilbenzeno	3,96E-04	3,96E-04	0	1,60E-04	2,35E-04
Benzeno	9,49E-06	9,49E-06	0	0	9,49E-06
Bisphenol A	1,07E-03	4,36E-04	6,34E-04	1,07E-03	0
Metano	7,54E-04	1,70E-04	2,93E-04	4,63E-04	0
Etano	4,31E-04	8,11E-05	1,40E-04	2,21E-04	0
Eteno	4,58E-04	1,38E-04	2,38E-04	3,77E-04	0
Hidrogênio	7,56E-06	2,78E-06	4,79E-06	7,56E-06	0

Tabela 4.22 – Correlação dos dados com a base de dados Ecoinvent (Estudo 03).

Entradas e Saídas	Ecoinvent
Nitrogênio	Nitrogen, liquid {RoW} air separation, cryogenic
Estireno	Styrene {RoW} production
Tolueno	Toluene, liquid {RoW} production
Etilbenzeno	Ethyl benzene, liquid {RoW} production
Benzeno	Benzene, liquid {RoW} production
Bisfenol A	Bisphenol A, poder {RoW} production
Metano	Methane, 96% by volume {RoW} methane production
Etano	Ethane {RoW} natural gas production
Eteno	Ethylene, average {RoW} production
Hidrogênio	Hydrogen gas, from membrane technology, at plant/RER Mass
HIPS	Polystyrene, high impact {RoW} production
Eletricidade	Electricity, high voltage {BR} Production mix
Resíduos sólidos para tratamento	
Resíduos sólidos	Hard coal ash {CH} treatment of, sanitary landfill
Emissões	
Gás carbonico	Carbon dioxide
Monóxido de carbono	Carbon monoxide, fossil

5) Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida – Resultados e discussão

É importante ressaltar que as informações fornecidas nesta seção devem ser usadas somente dentro dos limites de contexto e hipóteses deste estudo, considerando-se as respectivas limitações, como descrito anteriormente. A Figura 4.19 apresenta os resultados para a ACV comparativa em questão usando os métodos CML e ReCiPe.

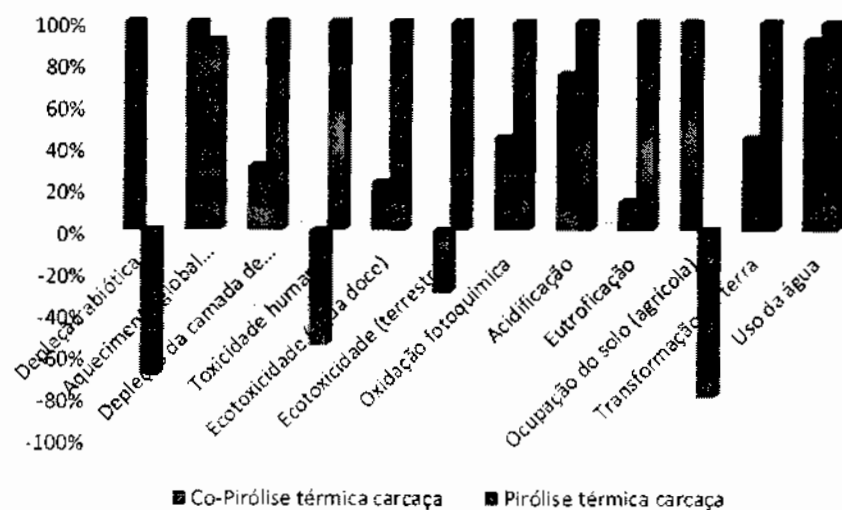


Figura 4.19 – Avaliação de impactos da pirólise térmica e co-pirólise térmica da carcaça de computador pós-consumo utilizando o método CML e ReCiPe

Pode-se observar que a pirólise térmica causa em geral maior impacto ambiental em todas as categorias, exceto aquecimento global, depleção abiótica e ocupação do solo. A Tabela 4.23 apresenta os perfis ambientais dos sistemas estudados com todas as categorias de impacto avaliadas.

Tabela 4.23– Perfis ambientais dos sistemas da pirólise e co-pirólise térmica da carcaça de computadores pós-consumo (Estudo 03)

Categoria de Impacto	Unidade	Co-pirólise térmica	Pirólise térmica
Depleção abiótica	kg Sb eq	-2,694 E-06	1,884 E-06
Aquecimento global (GWP100a)*	kg CO2 eq	1,835 E+00	1,668 E+00
Depleção da camada de ozônio (ODP)	kg CFC-11 eq	9,447 E-09	3,072 E-08
Toxicidade humana *	kg 1,4-DB eq	-7,713 E-01	1,399 E+00
Ecotoxicidade em água doce*	kg 1,4-DB eq	2,113 E-01	9,270 E-01
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DB eq	-5,605 E-04	1,871 E-03
Oxidação fotoquímica	kg C2H4 eq	2,472 E-04	5,559 E-04
Acidificação	kg SO2 eq	6,442 E-03	8,586 E-03
Eutroficação	kg PO ₄ ⁻³ eq	2,215 E-04	1,583 E-03
Ocupação do solo*	m ² a	-6,463 E-01	5,181 E-01
Transformação da terra	m ²	7,744 E-05	1,744 E-04
Uso da água*	m ³	1,689 E-01	1,840 E-01

*Impactos mais importantes

O gráfico radar da ACV comparativa entre os processos de pirólise térmica e co-pirólise térmica dos resíduos de carcaça de computador está apresentado na Figura 4.20.

Análise Comparativa de Impactos

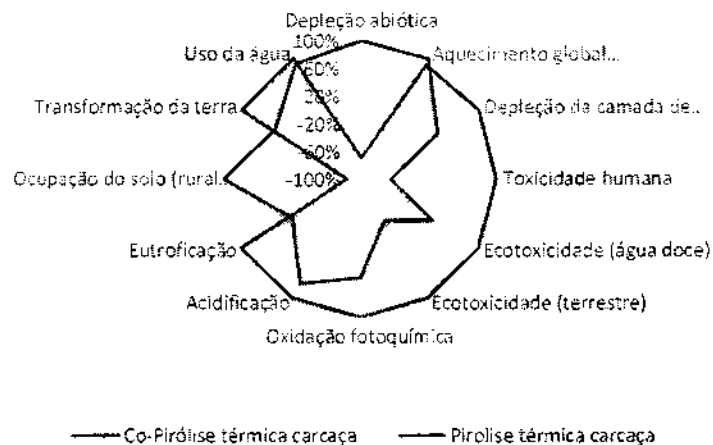


Figura 4.20 – Análise comparativa de impactos ambientais da pirólise e co-pirólise térmica da carcaça de computadores pós-consumo (CML e ReCiPe)

Considerando as premissas apresentadas ao longo do presente estudo, chegou-se ao resultado do perfil ambiental apresentado na Tabela 4.23. A comparação será feita em termos de cada uma das categorias de impacto analisadas.

Aquecimento Global

Esta foi uma das categorias em que a co-pirólise resultou em maior impacto do que a pirólise. Este resultado ocorreu principalmente por conta da necessária produção adicional de estireno na co-pirólise, causando a emissão de 1,84 kg CO₂ eq. para a atmosfera. Além da produção de estireno, outro processo que representou importância para ambos os cenários foi o consumo de eletricidade, resultando em emissões de 0,05 kg CO₂ eq. para o cenário 4 e 0,06 kg CO₂ eq. para o cenário 5. Esse resultado decorre do fato de que a mistura com a carga orgânica provoca a conversão de parte do estireno em outros produtos oxigenados complexos, que não encontram uso imediato no mercado petroquímico (Miranda, 2016).

Depleção abiótica

A pirólise térmica dos resíduos de carcaça emitiu potencialmente 1,88 E-06 kg de Sb equivalente, enquanto o processo de co-pirólise evitou 2,69 E-06 kg de Sb eq., ambos na categoria depleção abiótica. Os processos que mais contribuíram para o elevado potencial de impacto do processo de degradação térmica na categoria de depleção abiótica foram a extração de zinco e cobre de depósitos sulfídicos, representando juntos 67% do total das emissões. Para a co-pirólise, enquanto as produções de estireno e tolueno virgens emitiram juntas 1,60 E-08 kg de Sb eq., enquanto os processos de extração de zinco e cobre de depósitos sulfídicos representaram a maior contribuição de impacto negativo para este cenário. Esses efeitos decorrem de produção de gases leves úteis para a queima e a geração de energia, além de contribuírem com a menor extração do petróleo. Como nos outros casos, esse efeito é pouco significativo.

Depleção da camada de ozônio

Para a categoria de Depleção da Camada de Ozônio, o processo de produção de gás natural a alta pressão proveniente de óleo e gás on-shore confere significativa emissão de CFC-11 eq., tanto para o processo de co-pirólise, 2,27 E-09 kg CFC-11 eq., quanto térmico, 5,4 E-09 kg CFC-11 eq. A principal substância que contribuem para essa categoria é o bromotrifluormetano (Halon 1301) para ambos os cenários, representando

66% das emissões para a co-pirólise e 70% para a pirólise. Como nos demais casos, esse efeito também não é muito significativo.

Toxicidade Humana

A categoria Toxicidade Humana resultou em -0,77 kg 1,4-DB eq. para a co-pirólise e 1,40 kg 1,4-DB eq. para a pirólise. O tratamento dos resíduos sólidos e as produções de estireno e etilbenzeno virgem foram os processos que mais contribuíram para a toxicidade humana na co-pirólise de resíduo de carcaça com bagaço de laranja. As produções de cumeno, que representaram maior contribuição para os impactos do processo térmico (67,5% do total), foram os processos que conferiram impacto evitado para a co-pirólise. Além disso, o consumo de resíduo orgânico e transformação em produtos úteis reduz a toxicidade de cargas orgânicas eventualmente disponíveis.

As emissões de benzeno e tálcio em água foram as mais representativas para a degradação térmica, enquanto as emissões de tálcio e bário foram as mais representativas para a co-pirólise térmica, em função dos processos necessários para a produção dos insumos químicos. No entanto, mais uma vez, os impactos evitados conferiram grande vantagem para o processo de co-pirólise, sendo as emissões evitadas de benzeno em ar e em água as que mais contribuíram para os impactos evitados nesta categoria.

Ecotoxicidade (água doce e terrestre)

Na categoria Ecotoxicidade em água doce, a co-pirólise resultou em emissão de 0,211 kg 1,4-DB eq., enquanto a pirólise resultou em impacto de 0,927 kg 1,4-DB eq. O processo de tratamento dos resíduos sólidos representou impacto significativo para ambos os processos em estudo. A produção de Bisfenol A conferiu impacto particularmente positivo para a pirólise térmica (0,169 kg 1,4-DB eq.), que teve que produzir este composto para a expansão da fronteira do sistema, conferiu impacto negativo para a co-pirólise (-0,285 kg 1,4-DB eq.), que evitou a produção deste composto. Lançamentos de berílio, vanádio e níquel em água foram as substâncias emitidas que representaram maior impacto para o processo térmico, respectivamente, iguais a 31%, 17% e 14%, e para a co-pirólise respectivamente 42%, 24% e 15%. Novamente, esse resultado pode estar associado à maior produção de gases úteis. Na categoria Ecotoxicidade terrestre, da

mesma forma, a co-pirólise evitou impacto (-0,000561 kg 1,4-DB eq.) e a pirólise causou impacto (0,00187 kg 1,4-DB eq.).

Oxidação Fotoquímica

Para a categoria de Oxidação Fotoquímica, o processo térmico causou emissão de 0,000556 kg C₂H₄ eq., enquanto a co-pirólise causou emissão de 0,000247 kg C₂H₄ eq. para o meio ambiente. A recuperação do cumeno e fenol foram os processos que representaram maior impacto para o processo térmico (83%). Uma vez mais, os resultados estão fortemente embasados na produção de gases úteis.

Acidificação

A categoria Acidificação resultou em impacto de 0,00644 kg SO₂ eq para o a co-pirólise, em que o consumo de energia consiste no processo que apresenta maior contribuição, respectivamente, 49%. No caso da pirólise, por sua vez, também ocorre impacto positivo para esta categoria, com a emissão de 0,00859 kg SO₂ eq., cujos maiores contribuintes são o consumo de eletricidade e a necessidade de produção de estireno virgem. A substância que mais contribui para a categoria de acidificação é o dióxido de enxofre: com 79% das emissões para a co-pirólise e 78% para a pirólise. Novamente, a produção de gases úteis é importante para o balanço.

Eutrofização

Na categoria eutrofização, a pirólise térmica apresentou 0,00158 kg PO₄⁻³ eq. de emissão, dos quais 28% são referentes ao tratamento dos resíduos em aterro sanitário. A co-pirólise, por sua vez, causou a emissão de 0,000222 kg PO₄⁻³ eq. na categoria eutrofização, referente primordialmente aos impactos dos resíduos da carcaça de computador. Os impactos evitados das etapas de tratamento de água residual de processo e à recuperação de Bisfenol A favorecem o processo da co-pirólise nesta categoria, mostrando que a produção de bisfenol é impactante nessa análise, por ser um material muito poluente e perigoso. As substâncias que apresentaram maior contribuição para a eutrofização foram fosfatos (84%) e monóxido de dinitrogênio (4%) no caso da co-pirólise e fosfatos (34%), óxidos de nitrogênio (30%) e nitratos (16%) no caso da pirólise.

Ocupação do solo (rural e urbana)

Na categoria ocupação do solo, a pirólise térmica apresentou impacto maior do que a co-pirólise 0,518 m²a contra -0,646 m²a, ou seja, a co-pirólise evitou impacto de ocupação do solo. Como já explicado, esse resultado pode derivar de problemas de modelagem na geração de energia, mas também está associado à geração de gases úteis na co-pirólise.

Transformação da terra

Na categoria transformação da terra, a pirólise causou impacto maior do que o a co-pirólise, respectivamente, 1,74 E-04 m² e 7,74 E-05 m², os quais foram representados significativamente pela produção de energia elétrica do grid brasileiro e pelos processos de produção *onshore* e *offshore* de óleo e gás.

Uso da água

O consumo de água pelo processo térmico foi de 0,184 m³ e para a co-pirólise foi de 0,169 m³. O consumo de nitrogênio como gás inerte foi o grande responsável pelo impacto em ambos os cenários, seguido da produção de energia elétrica do grid brasileiro. A recuperação do monômero estireno, de tolueno e etilbenzeno na degradação térmica amenizaram um pouco o impacto de consumo de água. Os maiores consumos de água em ambos os cenários foram para resfriamento e em turbinas.

6) Conclusão do Estudo 03

Os resultados do estudo da avaliação de impactos dos processos da pirólise e co-pirólise térmica mostram que a presença da carga orgânica não prejudica ambientalmente a avaliação de impactos; pelo contrário, exerce influência muito positiva, diminuindo os impactos ao transformar matéria orgânica em gases úteis para a indústria química e a geração de energia, a despeito da redução do teor de estireno no produto final. De acordo com o gráfico radar apresentado na Figura 4.20, a área representada pelos impactos do processo pirolítico é significativamente maior do que da co-pirólise, mostrando que não há a necessidade de remover este material antes da pirólise da mistura residual de plásticos. A ideia de que o material orgânico pode ser prejudicial para a pirólise parece não fazer muito sentido quando se avaliam os impactos ambientais do sistema. Portanto,

a necessidade de separação prévia, uma das etapas que mais preocupam pesquisadores da área, deve ser descartada se possível, tornando o processo ainda mais viável técnica e economicamente.

Obviamente, essa análise admite que a carga orgânica não introduz problemas técnicos severos no processo. Uma questão que precisa ser considerada, no entanto, é que o Estudo 03 usa como base a mesma quantidade de resíduo plástico. Portanto, a carga orgânica processada acaba gerando maior quantidade de gases e produtos úteis, o que ajuda a explicar os resultados obtidos. Caso a unidade de comparação fosse a carga misturada ao invés do resíduo plástico, metade do resíduo plástico oriundo do pós-consumo não seria reciclado, gerando os problemas ambientais discutidos na seção anterior, quando os rejeitos foram destinados a aterros sanitários. Nesse cenário, os benefícios da co-pirólise seriam parcial ou completamente anulados pela destinação equivocada a aterro sanitário, o que depende certamente de quantidade de carga orgânica de mistura. Sendo assim, é importante assegurar que a carga orgânica adicional não comprometa o tratamento térmico do resíduo plástico original, permitindo o processamento do resíduo orgânico sem limitação do processamento do resíduo plástico.

4.4.4. Estudo 04: Comparação entre os desempenhos ambientais da pirólise térmica e pirólise catalítica dos resíduos de PEAD (Cenários 6 e 7)

1) Objetivo

O principal objetivo desta análise foi modelar e comparar os impactos dos processos de pirólise térmica e catalítica dos resíduos de PEAD. Particularmente, visa-se avaliar os diferentes *blends* de produtos obtidos em cada processo e seus respectivos impactos, assim como avaliar as vantagens (ou desvantagens) de se usar catalisador na reação de pirólise do PEAD. A razão para conduzir o estudo é conhecer de maneira mais aprofundada os potenciais impactos dos sistemas de produto avaliados comparativamente, para o Brasil no ano base de 2016. Pretende-se usar os resultados de forma comparativa, com público alvo representado por consumidores finais. Os resultados da ACV objetivam a avaliação comparativa dos dois sistemas de produto, descritos a seguir:

- i. Pirólise térmica de resíduos de PEAD (Cenário 6) e
- ii. Pirólise catalítica de resíduos de PEAD (Cenário 7).

2) Escopo

A forma como a avaliação foi concebida considera os dois sistemas de produto citados. A **função** do sistema em estudo é dispor resíduos, produzir um óleo petroquímico, composto de parafinas, olefinas, naftenos, oxigenados e nitrogenados, e um gás, composto de metano, etano e eteno, propano, butano, pentano, hexano e heptano. A determinação da **unidade funcional** foi realizada adotando a metodologia de expansão do sistema, como explicado para os estudos de caso anteriores. A unidade funcional refere-se assim à produção de (Oliveira, 2016):

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| - 1,40E-03 kg Parafina (l) | - 1,84 E-04 kg eteno (g) |
| - 1,86E-03 kg Olefina (l) | - 2,74 E-04 kg propano (g) |
| - 1,14E-03 kg Naftenos (l) | - 1,83 E-03 kg butano (g) |
| - 9,01 E-04 kg Oxigenados (l) | - 0,50 E-04 kg pentano (g) |
| - 8,96 E-04 kg Nitrogenados (l) | - 0,29 E-04 kg hexano (g) |
| - 1,12 E-04 kg metano (g) | - 0,46 E-04 kg heptano (g) |
| - 0,21 E-04 kg etano (g) | |

Os **fluxos de referência** seguem a relação da quantidade de carga suficiente para cumprir a unidade funcional.

Tabela 4.24 - Relação dos objetos do Estudo 04.

Função	Produzir um óleo petroquímico, que contenha parafina, olefina, naftenos, oxigenados, nitrogenados e um gás, que contenha metano, etano, eteno, propano, butano, pentano, hexano e heptano		
Unidade Funcional	6,00E-03 kg PEAD (s) 1,40E-03 kg Parafina (l) 1,86E-03 kg Olefina (l) 1,14E-03 kg Naftenos (l) 9,01 E-04 kg Oxigenados (l) 8,96 E-04 kg Nitrogenados (l) 1,12 E-04 kg Metano (g)	0,21 E-04 kg Etano (g) 1,84 E-04 kg Eteno (g) 2,74 E-04 kg Propano (g) 1,83 E-03 kg Butano (g) 0,50 E-04 kg Pentano (g) 0,29 E-04 kg Hexano (g) 0,46 E-04 kg Heptano (g)	
Fluxo de referência (kg)		Pirólise Térmica	Pirólise Catalítica
	Resíduos de PEAD	6,0 E-03	6,0 E-03
	Parafina	0	6,75 E-04
	Olefina	0	81,0 E-04
	Naftenos	0	2,98 E-04
	Oxigenados	0	3,83 E-04
	Nitrogenados	8,96 E-04	0
	Metano	1,63 E-05	0
	Etano	1,48 E-05	0
	Eteno	6,85 E-05	0
	Propano	16,20 E-05	0
	Butano	13,70 E-05	0
	Pentano	2,14 E-04	0
	Hexano	2,09	0
Heptano	3,79	0	

Os sistemas de produto e as suas fronteiras englobam os impactos desde a produção de PEAD passando pelo descarte e coleta até o seu reaproveitamento, isto é, do berço ao túmulo. A Figura 4.21 apresenta este esquema.

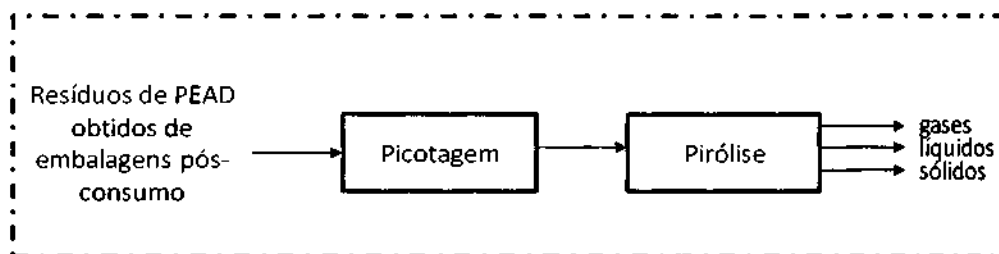


Figura 4.21 - Esquema representativo do sistema de produto da reciclagem de PEAD pós-consumo (Estudo 04).

Da mesma forma que para o estudo da ACV conduzido para a pirólise térmica e catalítica do HIPS, adotou-se a técnica de expansão do sistema, a fim de evitar a alocação. Os experimentos de degradação, as análises de TGA e as análises de GC-MS foram realizados, respectivamente, no NUCAT e EngePol, da COPPE/UFRJ (Oliveira, 2016; Miranda, 2016). Os estudos de avaliação de impacto foram realizados com o mesmo *software* e utilizando a mesma base de dados, mesmos métodos e categorias de impacto, descritos no Estudo 1.

3) Suposições, Limitações e Hipóteses

Com o intuito de proporcionar transparência às avaliações em discussão, foram realizadas suposições, limitações e hipóteses, de forma similar à conduzida para o Estudo 01. As mesmas suposições, limitações e hipóteses devem ser consideradas, com exceção da consideração (ix), que define a composição da corrente gasosa proveniente da degradação do resíduo polimérico. Essa hipótese ganha nova forma:

ix. Como não foi realizada análise da composição do gás da degradação de resíduos de PEAD, os dados usados para a corrente gasosa foram obtidos da literatura, (Walendziewski, et al., 2001). Os dados da corrente gasosa estão apresentados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Composição da corrente gasosa da degradação de resíduos de PEAD no Estudo 04.

Componente	Pirólise térmica (%)	Pirólise catalítica (%)
Metano	22,7	12,4
Etano	27,4	20,4
Eteno	1,4	2,3
C ₃	26,6	30,4
C ₄	11	20,3
C ₅	6,9	5,6
C ₆	2,1	3,3
C ₇ e maior	1,9	5,1

4) Inventário de Ciclo de Vida

Os dados de processo de degradações dos resíduos de PEAD estão apresentados na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 – Dados de processo do Estudo 04

Condições:	Pirólise catalítica	Pirólise térmica	
Dados de entrada	Nitrogênio		
	vazão de N ₂ [ml] ¹	80	80
	tempo total de consumo de N ₂ [min] ¹	60	60
	Densidade N ₂ @20°C, 1atm [kg/m ³] ²	1,25	1,25
	m _{N2} [kg]	0,009	0,009
	Calor		
	Temperatura de aquecimento [°C] ¹	500	500
	ΔT [°C] ¹	475	475
	Cp polímero [kJ/kg°C] ³	0,7	0,7
	Calor sensível [kJ]	1,995	1,995
	Calor de reação [KJ/g] ⁴	3,815	3,815
	Calor consumido total (KJ)	24,884	24,884
	Resíduo plástico e Catalisador		
	m _{polímero} [kg] ¹	0,006	0,008
Catalisador ¹	SO ₄ /SnO ₂	-	
m _{cat} ¹	0,002	-	
Dados de saída	Gás		
	m _{gas} [kg] ¹	9,00 E-04	4,20E-04
	Composição do gás [kg] ⁵		
	m _{CH4}	1,12E-04	9,53E-05
	m _{C2H4}	1,84E-04	1,15E-04
	m _{C2H6}	2,07E-05	5,88E-06
	m _{C3}	2,74E-04	1,12E-04
	m _{C4}	1,83E-04	4,62E-05
	m _{C5}	5,04E-05	2,90E-05
	m _{C6}	2,97E-05	8,82E-06
	m _{C7}	4,59E-05	7,98E-06
	Sólidos		
	m _{sólidos} [kg] ¹	0	6,0 E-05
	Líquidos		
	m _{líquidos} [kg] ¹	5,10 E-03	5,52 E-03
	Composição dos líquidos [kg] ¹		
	Parafina	7,25E-04	1,40E-03
	Olefina	1,77E-03	1,86E-03
	Naftenos	8,44E-04	1,14E-03
	Oxigenados	5,18E-04	9,01E-04
Nitrogenados	8,96E-04	0	
Outros	3,43E-04	1,66E-03	

¹(Oliveira, 2016)²<https://brainly.com.br/tarefa/1406854>³<http://www>⁴(Kishore)⁵(Walendz)

O
produção
para cada
conexão

Tabela 4.

Tabela

Produto

Parafina

Olefina

Naftenos

Oxigena

Nitrogen

Metano

Etano

Eteno

C3

C4

C5

C6

>C7

Ta

Entrada

Nitrogênio

Olefina

Parafina

Metano

Etano

Eteno

C3

C4

C5

C6

>C7

Eletrecida

Resíduos

PEAD

³<http://www.mspc.eng.br/ciemat/cmat310.shtml>

⁴(Kishore K. & Vernek V., 1976)

⁵(Walendzieswky, J. & Steininger, M. 2001)

Os dados de produtos obtidos foram igualados utilizando como referência a produção do material virgem. A Tabela 4.27, portanto, apresenta as quantidades mássicas para cada produto líquido e gasoso, usando a metodologia de expansão do sistema. A conexão com a base de dados Ecoinvent para os processos de pirólise está apresentado na Tabela 4.28.

Tabela 4.27 – Dados de processo de produtos líquidos e gasosos após a expansão do sistema no Estudo 04

Produto	Expansão do sistema (kg)	Pirólise térmica (kg)		Pirólise catalítica (kg)	
		Produto evitado	Produção de virgem	Produto evitado	Produção de virgem
Parafina	1,40E-03	1,40E-03	0	7,25E-04	6,75E-04
Olefina	1,86E-03	1,86E-03	0	1,77E-03	8,10E-05
Naftenos	1,14E-03	1,14E-03	0	8,44E-04	5,10E-04
Oxigenados	9,01E-04	9,01E-04	0	5,18E-04	3,83 E-04
Nitrogenados	8,96 E-04	0	8,96 E-04	8,96 E-04	0
Metano	1,12E-04	9,53E-05	1,63E-04	1,12E-04	0
Etano	2,07E-05	5,88E-06	1,48E-05	2,07E-05	0
Eteno	1,84E-04	1,15E-04	0,69 E-04	1,84E-04	0
C3	2,07E-05	1,12E-04	1,619E-04	2,07E-05	0
C4	2,74E-04	4,62E-05	1,365E-04	2,74E-04	0
C5	1,83E-04	2,90E-05	2,142E-05	1,83E-04	0
C6	5,04E-05	8,82E-06	2,088E-05	5,04E-05	0
>C7	2,97E-05	7,98E-06	3,792E-05	2,97E-05	0

Tabela 4.28 – Correlação dos dados com a base de dados Ecoinvent no Estudo 04

Entradas e Saídas	Ecoinvent
Nitrogênio	Nitrogen, liquid {RoW} air separation, cryogenic
Olefina	N-olefins {RoW} production
Parafina	Paraffin {RoW} production
Metano	Methane, 96% by volume {RoW} methane production
Etano	Ethane {RoW} natural gas production
Eteno	Ethylene, average {RoW} production
C3	Propane {RoW} naural gas production
C4	Butane {GLO} extraction, from natural gas liquids
C5	Pentane {RoW} production
C6	Hexane {RoW} molecular sieve separation of naphtha
>C7	Heptane {RoW} molecular sieve separation of naphtha
Eletricidade	Electricity, high voltage {BR} production mix
Resíduos sólidos	Hard coal ash {CH} treatment of, sanitary landfill
PEAD	Polyethylene, high density, granulate {RoW} production

As classes de compostos oxigenados e nitrogenados constituem diversos compostos e não foi possível encontrá-los na base de dados da Ecoinvent. Foram realizadas aproximações. Como a maior parte dos compostos oxigenados resultantes da degradação térmica do PEAD é constituída de cetonas, considerou-se o composto "metil etil cetona" como oxigenado produzido tanto na pirólise térmica quanto catalítica. Esta aproximação não é tão absurda uma vez que a metil etil cetona (ou butanona) é utilizada como intermediária na síntese do peróxido de metietil cetona, usado em catálise de algumas reações de polimerização.

Na classe dos nitrogenados, os quais somente foram encontrados na pirólise catalítica, a maior parte foi associada à 13-docosenamida, cuja fórmula é $C_{22}H_{43}NO$. No entanto, a maior amida encontrada na base de dados da Ecoinvent foi a Napropamida, cuja fórmula é $C_{17}H_{21}NO_2$. Porém, esta amida é um herbicida seletivo sistêmico, utilizado em plantações com tendo diversos vegetais e frutas, além de tabaco, menta e outras. Neste caso, portanto, não faz sentido usar a napropamida como substituinte da docosenamida no estudo de avaliação de impacto. Os compostos nitrogenados, portanto, não serão considerados neste estudo.

Em um primeiro momento, portanto, foi realizada a análise sem os compostos oxigenados e, posteriormente, uma análise de sensibilidade levando-os em consideração é realizada a fim de avaliar a influência na avaliação de impactos comparativa entre os processos catalítico e térmico dos resíduos de PEAD. A Tabela 4.29 a seguir mostra a origem dos dados dos compostos oxigenados.

Tabela 4.29 – Compostos oxigenados no Estudo 04

Oxigenados	Methyl ethyl ketone {RoW} production
------------	--------------------------------------

5) Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida – Resultados e discussão

É importante ressaltar que as informações fornecidas nesta seção devem ser usadas somente dentro dos limites de contexto e hipóteses deste estudo, considerando-se respectivas limitações, como descrito anteriormente. A Figura 4.22 apresenta os impactos para os processos de pirólise térmica e catalítica utilizando as categorias indicadas dos métodos CML e ReCiPe, respectivamente, sem considerar os compostos oxigenados e nitrogenados como produtos dos processos.

Figura

impacto
resultad
os perfis
(Cenário

Catego
Depleçã
Aqueci
Depleçã
Toxicid
Ecotoxi
Ecotoxi
Oxidaçã
Acidific
Eutrofic
Ocupaçã
Transfo
Uso da

*impactos

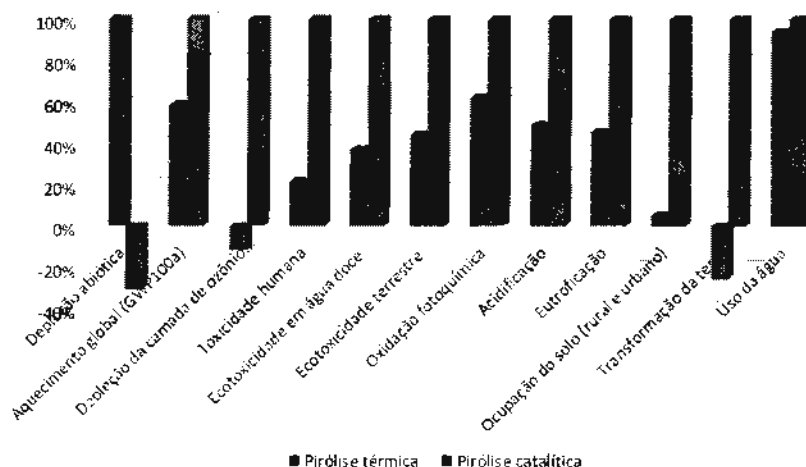


Figura 4.22 – Avaliação comparativa de impactos ambientais dos processos de pirólise térmica e catalítica dos resíduos de PEAD no Estudo 04

Pode-se observar que a pirólise catalítica dos resíduos de PEAD apresenta maior impacto ambiental potencial em todas as categorias de impacto, confirmando os resultados obtidos para a reciclagem química dos grãos de HIPS. A Tabela 4.30 apresenta os perfis ambientais dos sistemas pirólise térmica e catalítica dos resíduos de PEAD (Cenários 6 e 7) com todas as categorias de impacto avaliadas (métodos CML e ReCiPe).

Tabela 4.30 – Perfis ambientais dos processos de pirólise térmica e catalítica dos resíduos de PEAD

Categoria de impacto	Unidade	Pirólise térmica PEAD	Pirólise catalítica PEAD
Depleção abiótica	kg Sb eq	-4,395 E-06	1,350 E-06
Aquecimento global (GWP100a)*	kg CO2 eq	1,352 E+00	2,306 E+00
Depleção da camada de ozônio (ODP)	kg CFC-11 eq	-1,446 E-08	1,243 E-07
Toxicidade humana*	kg 1,4-DB eq	8,594 E-02	3,949 E-01
Ecotoxicidade em água doce*	kg 1,4-DB eq	1,164 E-01	3,124 E-01
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DB eq	8,372 E-04	1,888 E-03
Oxidação fotoquímica	kg C2H4 eq	3,963 E-04	6,357 E-04
Acidificação	kg SO2 eq	5,471 E-03	1,121 E-02
Eutroficação	kg PO4--- eq	9,515 E-04	2,074 E-03
Ocupação do solo (rural e urbana)*	m2a	2,657 E-03	4,972 E-02
Transformação da terra	m2	-5,341 E-05	2,082 E-04
Uso da água*	m3	2,876 E-01	3,053 E-01

*impactos mais importantes

O gráfico radar da ACV comparativa entre os processos térmico e catalítico dos resíduos de PEAD está apresentado na Figura 4.23.

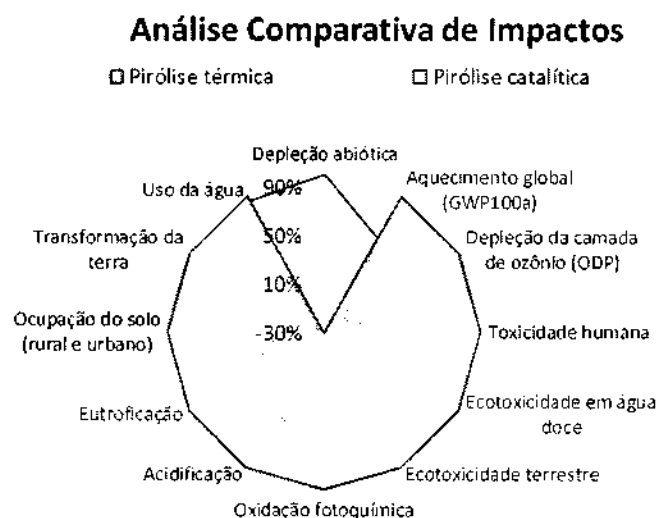


Figura 4.23 – Análise comparativa de impactos dos processos de pirólise térmica e catalítica dos resíduos de PEAD no Estudo 04

Considerando as premissas apresentadas ao longo do presente estudo, chegou-se ao resultado do perfil ambiental apresentado na Tabela 4.30. Busca-se confrontar os sistemas de produção de cada produto, a fim de estabelecer relações de causa e consequência entre os efeitos observados para os diversos processos e tecnologias de tratamento de rejeitos analisados. A comparação será discutida para cada uma das categorias de impacto analisadas.

Aquecimento Global

É interessante ressaltar, novamente, o elevado impacto ambiental da pirólise catalítica na categoria Aquecimento Global que, como já citado, tem significativa importância, no cenário atual, dada a preocupação com o aumento da intensidade do efeito estufa. A elevada contribuição da pirólise catalítica para o aquecimento global é dada, principalmente, pelas emissões de CO₂ fóssil, representando 88,3% das emissões de CO₂ equivalente, e CH₄ fóssil, com 10,7% das emissões. Já para o processo térmico as emissões do CO₂ fóssil contribuem com 85,2% do total. A recuperação de parafina e olefinas, dentre outros processos, representou para a pirólise térmica emissões evitadas

potenciais, enquanto, ao mesmo tempo, conferiu impactos negativos para o processo catalítico. Portanto, a transformação das correntes de hidrocarbonetos líquido em gases, promovida pelo catalisador é potencialmente deletéria do ponto de vista das emissões de CO₂. Isso decorre da maior disponibilidade de gases e da necessidade de aumentar a produção de combustíveis fósseis para compensar a redução do teor de líquidos.

Depleção Abiótica

A pirólise térmica do PEAD evitou 4,4 E-06 kg de Sb equivalente, enquanto o processo catalítico emitiu potencialmente 1,35 E-06 kg de Sb eq., ambos na categoria Depleção Abiótica. Os processos que mais contribuíram para o elevado potencial de impacto do processo de degradação catalítica dos resíduos de PEAD na categoria de depleção abiótica foram a extração de zinco e chumbo de depósitos sulfídicos. Para a degradação térmica, a operação de minas de urânio representou a maior contribuição em termos de impacto de depleção abiótica. Embora pouco significativo, esses resultados são associados ao consumo de metais nos processos químicos e de urânio na matriz energética mundial.

Depleção da Camada de Ozônio

Para a categoria de Depleção da Camada de Ozônio, o processo produção de gás natural a alta pressão proveniente de óleo e gás on-shore confere significativa emissão de CFC-11 eq. para o processo catalítico, igual a 1,24 E-07 kg CFC-11 eq. O processo térmico, por outro lado, evita a emissão de 1,45 E-08 kg CFC-11 principalmente pela produção *onshore* de petróleo. Portanto, o fator crítico é a redução relativa do consumo de petróleo no caso da produção de maior quantidade de produtos líquidos.

Toxicidade Humana

A categoria Toxicidade Humana apresentou impacto de 0,395 kg 1,4-DB eq. pirólise catalítica e 0,0859 kg 1,4-DB eq. para a pirólise térmica. O tratamento dos resíduos de minas de carvão representou a maior contribuição, para ambos os cenários, indicando o controle de produção de energia nesse parâmetro, o que pode ser afetado pelo modelo de geração.

Ecotoxicidade (água doce e terrestre)

Na categoria Ecotoxicidade em água doce, a pirólise térmica apresentou emissão de 0,116 kg 1,4-DB eq., enquanto a pirólise catalítica 0,312 kg 1,4-DB eq. O processo de tratamento dos resíduos da operação de minas de carvão representou impacto significativo tanto para a degradação térmica (72%) quanto catalítica (40%), reforçando o impacto da matriz energética. Lançamentos de níquel e berílio em água foram as substâncias emitidas que representaram maior impacto para ambos os processos, representando juntos 75% das emissões no processo térmico e 55% das emissões no processo catalítico. Na categoria Ecotoxicidade Terrestre, os impactos emitidos pela pirólise catalítica somaram 0,00189 kg 1,4-DB eq., significativamente superiores aos impactos emitidos pela pirólise térmica, que somaram 0,000837 kg 1,4-DB eq. A maior parte desses impactos para os dois processos foi oriundo da transmissão de energia elétrica na rede, indicando novamente o impacto da matriz energética nesta categoria.

Oxidação Fotoquímica

Para a categoria de Oxidação Fotoquímica, o processo catalítico contribuiu com 6,3 E-04 kg C₂H₄ eq., enquanto o processo térmico apresentou um impacto de 3,93 E-04 kg C₂H₄ eq. Os impactos oriundos dos resíduos de PEAD indicaram a maior contribuição para ambos os cenários, seguido da produção de eletricidade a partir do carvão e da produção de gás natural a alta pressão. Dióxido de enxofre em ar foi a substância com maior potencial de emissão para ambos os cenários, representando 55,8% das emissões do processo catalítico e 44,6% das emissões do processo térmico.

Acidificação

A categoria Acidificação apresentou 0,00547 kg SO₂ eq para a pirólise térmica e 0,0112 kg SO₂ eq. para a pirólise catalítica. Os impactos oriundos dos resíduos de PEAD indicaram a maior contribuição para ambos os cenários, seguido da produção de eletricidade a partir do carvão e da produção de gás natural a alta pressão. As substâncias que contribuíram para as as emissões na categoria de acidificação foram dióxido de enxofre (81% para a pirólise térmica e 79% para a pirólise catalítica), óxidos de nitrogênio

(19% para a pirólise térmica e 20% para a pirólise catalítica) e em quantidades bem inferiores, amônia, trióxido de enxofre e ácido sulfúrico.

Eutrofização

Na categoria Eutrofização, a pirólise catalítica apresentou impacto maior do que a pirólise térmica, de 0,0021 kg PO_4^{3-} eq. contra 0,00095 kg PO_4^{3-} eq. Tal fato se deveu, principalmente, ao tratamento de resíduos da operação de minas de carvão, com 56% para a pirólise térmica e 40% para a pirólise catalítica, indicando uma vez mais a questão energética. Fosfatos em água foram as substâncias que apresentaram maior emissão tanto para a pirólise térmica (60%) quanto a pirólise catalítica (56%).

Ocupação do solo (rural e urbana)

Na categoria Ocupação do Solo, a pirólise catalítica apresentou impacto significativamente maior do que a pirólise térmica, de 0,049 m^2a contra 0,0026 m^2a , justificado principalmente pela operação de minas de carvão e pela produção de madeira, para cogeração, reforçando as mesmas questões já descritas.

Transformação da terra

Na categoria Transformação da Terra, a pirólise catalítica causou a emissão de 2,1 E-04 m^2 , enquanto a pirólise térmica evitou 5,3 E-05 m^2 . O impacto referente à pirólise catalítica se deu, majoritariamente, pelos processos de produção onshore e offshore de óleo e gás e construção da rede de distribuição de gás natural.

Uso da água

O consumo de água pelo processo catalítico foi de 0,305 m^3 e pelo o processo térmico 0,288 m^3 . O consumo de nitrogênio como gás inerte foi o grande responsável pelo impacto em ambos os cenários, representando quase a totalidade do consumo de água. Como já afirmado, isso reforça a necessidade de reduzir o consumo de utilidades.

6) Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade foi realizada com o intuito de avaliar a influência da presença de compostos oxigenados na avaliação comparativa de impactos dos dois processos. Dessa forma, como indicado na Tabela 4.26, os compostos oxigenados foram representados por metiletilcetona da base de dados Ecoinvent. Os resultados estão indicados na Tabela 4.31 e nas Figuras 4.24 e 4.25.

Tabela 4.31 – Perfis ambientais dos processos de pirólise térmica e catalítica dos resíduos de PEAD com oxigenados no Estudo 04

Categoria de impacto	Unidade	Pirólise térmica PEAD	Pirólise catalítica PEAD
Depleção abiótica	kg Sb eq	-5,080 E-06	1,641 E-06
Aquecimento global (GWP100a)	kg CO2 eq	1,086 E+00	2,419 E+00
Depleção da camada de ozônio (ODP)	kg CFC-11 eq	-1,883 E-08	1,262 E-07
Toxicidade humana	kg 1,4-DB eq	3,358 E-02	4,171 E-01
Ecotoxicidade (terrestre)	kg 1,4-DB eq	8,179 E-02	3,271 E-01
Ecotoxicidade (água doce)	kg 1,4-DB eq	6,890 E-04	1,951 E-03
Oxidação fotoquímica	kg C2H4 eq	3,455 E-04	6,573 E-04
Acidificação	kg SO2 eq	4,566 E-03	1,160 E-02
Eutroficação	kg PO4--- eq	7,462 E-04	2,162 E-03
Ocupação do solo	m ² a	-1,401 E-03	5,145 E-02
Transformação da terra	m ²	-6,268 E-05	2,121 E-04
Uso da água	m ³	2,838 E-01	3,070 E-01

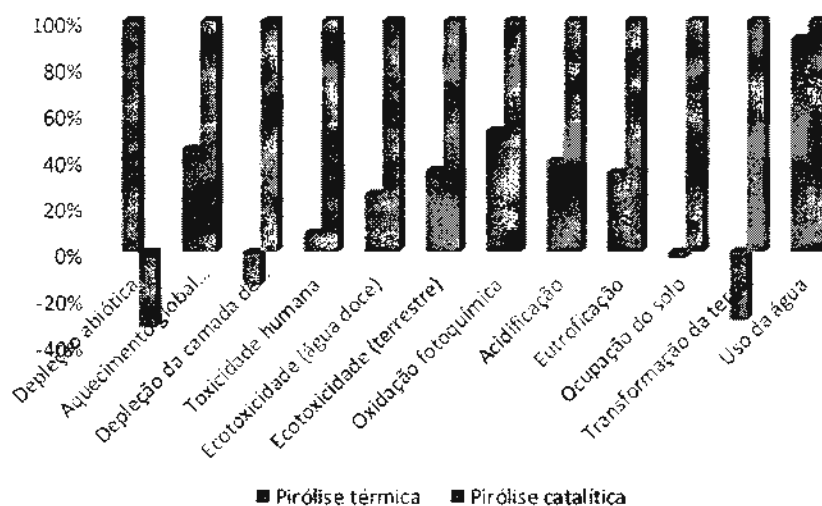


Figura 4.24 – Avaliação comparativa dos impactos ambientais das pirólises térmica e catalítica dos resíduos de PEAD considerando os compostos oxigenados no Estudo 04.

Análise Comparativa de Impactos



Figura 4.25 – Gráfico Radar da avaliação comparativa dos impactos ambientais das pirólises térmica e catalítica dos resíduos de PEAD considerando os compostos oxigenados no Estudo 04.

Pode-se observar que a inclusão dos compostos oxigenados na avaliação de impactos não exerceu influência significativa no estudo, de forma que os impactos do processo térmico continuassem inferiores aos do processo catalítico. Mais uma vez, deve-se ressaltar que os impactos ambientais são fortemente dependentes do *blend* de produtos obtidos e que o benefício do uso do catalisador deve ser, portanto, analisado para cada sistema em particular.

7) Conclusão do Estudo 04

Os impactos ambientais dos processos de pirólise térmica e catalítica dos resíduos de PEAD foram avaliados e comparados. Os resultados mostraram que, mais uma vez, o uso do catalisador em processos de pirólise de materiais poliméricos pode não ser vantajoso, conferindo mais impacto em termos ambientais do que o processo somente térmico. No caso particular do PEAD, a transformação das correntes de hidrocarbonetos líquidos em gases promovida por catalisadores é ambientalmente desvantajosa, por aumentar o consumo de petróleo, o consumo de energia e por conta de maior disponibilidade de gases oriundos, por exemplo, da biomassa. A consideração da presença de compostos oxigenados na avaliação de impactos não alterou os resultados anteriores,

de forma que o processo catalítico continuou apresentando maiores impactos ambientais em todas as categorias, exceto depleção abiótica. Portanto, pode-se afirmar que cada sistema deve ser individualmente avaliado, embora a ideia de que o uso de um catalisador seja indubitavelmente vantajoso não esteja correta, sendo que os benefícios da aplicação de catalisadores devem ser investigados. Além disso, pode-se afirmar que a avaliação de impactos da pirólise de resíduos plásticos é totalmente dependente do *blend* de produtos formados na reação e, portanto, leva a resultados individuais e particulares para cada grupo de estudos.

4.4.5. Estudo 05: Comparação entre os desempenhos ambientais da Reciclagem Mecânica, Reciclagem Energética, Reciclagem Química e Aterro Sanitário de uma amostra de RSUs (Cenários 8, 9, 10, 11 e 12)

1) Objetivo

O principal objetivo desta análise é modelar e comparar os impactos dos diversos processos de tratamento e destinação de uma mistura de resíduos sólidos urbanos: reciclagem química, reciclagem mecânica, reciclagem energética e aterro sanitário. Particularmente, visa-se avaliar os produtos obtidos para cada tecnologia com seus respectivos impactos, buscando encontrar uma solução tecnológica para o problema de tratamento e disposição final dos materiais sólidos pós-consumo. A razão para conduzir o estudo é conhecer de maneira mais aprofundada e comparativa os potenciais impactos dos sistemas de produto avaliados para o Brasil no ano base de 2017. Pretende-se usar os resultados para estabelecer visões comparativas, cujo público alvo é representado por consumidores finais. Os resultados da ACV objetivam a avaliação comparativa dos seguintes sistemas de produto de recuperação de resíduos sólidos:

- Sistema de Produto 01: Reciclagem Mecânica de uma mistura de RSU
- Sistema de Produto 02: Reciclagem Energética de uma mistura de RSU
- Sistema de Produto 03: Reciclagem Química de uma mistura de RSU
- Sistema de Produto 04: Aterro sanitário de uma mistura de RSU

Os seguintes cenários foram construídos a partir dos sistemas de produto supracitados.

- Cenário 8: Reciclagem Mecânica de uma mistura de RSUs
- Cenário 9: Reciclagem Energética sem coleta seletiva de uma mistura de RSUs
- Cenário 10: Reciclagem Energética com coleta seletiva de uma mistura de RSUs
- Cenário 11: Reciclagem Química de uma mistura de RSUs
- Cenário 12: Aterro sanitário de uma mistura de RSUs

O objetivo de se considerar a análise para uma mistura de resíduos sólidos urbanos é possibilitar a extensão do modelo para um espectro de resíduos muito mais amplo, mostrando também a importância das tecnologias dentro do contexto da gestão de resíduos sólidos no Brasil. Os cenários estão detalhadamente descritos a seguir.

a. Cenário 8: Reciclagem Mecânica de uma mistura de RSUs

Descrição

Neste cenário, uma mistura de RSUs com composição definida na Tabela 4.32 deve ser encaminhada para coleta seletiva, em que uma mistura de resíduos plásticos contendo PP, PE, PVC, PET e PS é separada e enviada para a reciclagem mecânica. A mistura remanescente, assim como perdas do processo de reciclagem mecânica, é encaminhada para aterro sanitário. A mistura de plásticos, denominada aqui MPW (*municipal plastic waste*) passa por uma bateria de separadores de materiais poliméricos baseados nas técnicas de NIR. Nessa triagem, cada tipo de material polimérico é separado e encaminhado para a respectiva reciclagem mecânica, produzindo, dessa forma, PP, PE, PET e PVC reciclados

Fluxograma

O fluxograma que representa o cenário 8 está indicado na Figura 4.26.

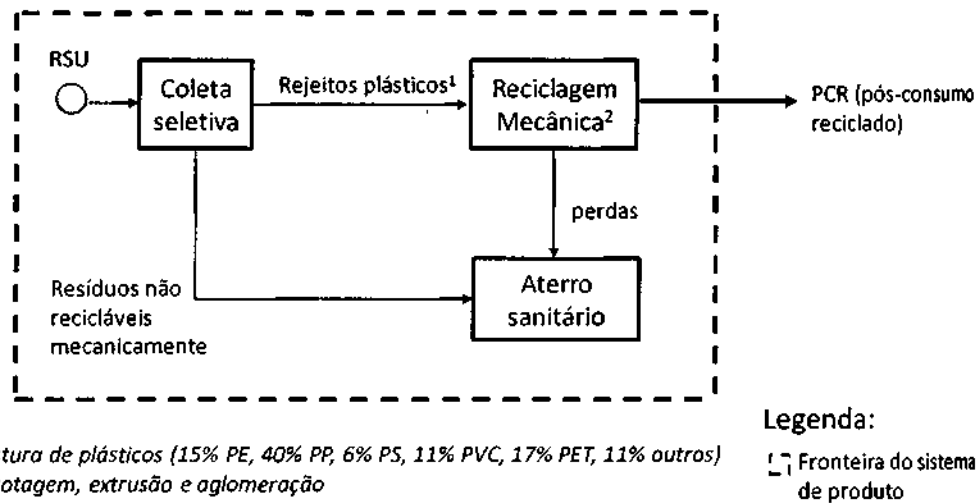


Figura 4.26 – Fluxograma da reciclagem mecânica de RSUs (Cenário 8) no Estudo 05.

Vale ressaltar que não são todos os tipos de resíduos que são passíveis de serem reciclados mecanicamente, como visto no Capítulo II. A composição da mistura de resíduos plásticos que segue para a reciclagem mecânica foi obtida do estudo do Instituto Britânico WRAP (WRAP, 2008), em que a composição padrão foi definida como 15% PE, 40% PP, 6% PS, 11% PVC, 17% PET e 11% outros, os quais incluem alumínio, papel e papelão, aço, entre outros. Ademais, perdas do processo mecânico são também direcionadas para o aterro sanitário.

Suposições, Limitações e Hipóteses

- i. Os resíduos sólidos urbanos geralmente são constituídos de resíduos úmidos (materiais orgânicos, como restos de alimentos e podas de árvores) e secos (vidro, papel, metal, plástico, entre outros). A composição gravimétrica desses resíduos pode variar significativamente, dependendo da região onde se encontra e das características econômicas, sociais e culturais da população que vive ali. Para o presente estudo será considerada a composição gravimétrica da mistura de RSUs, obtida do estudo da Comlurb (Companhia Municipal de Limpeza Urbana), representando a média para uma região metropolitana de 2007 a 2011, com algumas pequenas modificações, conforme definido e apresentado no relatório da Braskem (Braskem, 2016). Esta composição está definida na Tabela 4.32.

Tabela 4.32 – Composição gravimétrica da mistura de RSUs (Braskem, 2016).

Componentes	Composição média (%)
Papel, papelão	16,0
Plástico	18,9
Vidro	2,9
Metal	1,6
Matéria orgânica	56,7
Material inerte	3,7
Resíduos eletroeletrônicos (REE)	0,2
Total	100
PCI ¹	11,84 MJ/kg

¹poder calorífico inferior

- ii. Com base na composição gravimétrica do RSU definida na Tabela 4.32, toda a corrente de resíduos plásticos foi considerada como sendo direcionada para reciclagem mecânica, enquanto os demais resíduos foram encaminhados diretamente para aterro sanitário após a coleta seletiva;
- iii. A mistura de resíduos plásticos que segue para a reciclagem mecânica passa por uma bateria de separadores em que frações específicas são segregadas e direcionadas, separadamente, para o tratamento mecânico. A técnica de separação considerada neste estudo foi baseada no Infravermelho Próximo (NIR) e os dados dos separadores e a eficiência da separação foram retirados do relatório do instituto WRAP (WRAP, 2008);
- iv. As eficiências dos processos de reciclagem mecânica para cada tipo de material polimérico também foram obtidas do estudo do WRAP (WRAP, 2008) e estão indicadas na Tabela 4.33.

Tabela 4.33 – Eficiência dos processos de reciclagem mecânica dos materiais poliméricos no Estudo 05 (WRAP, 2008).

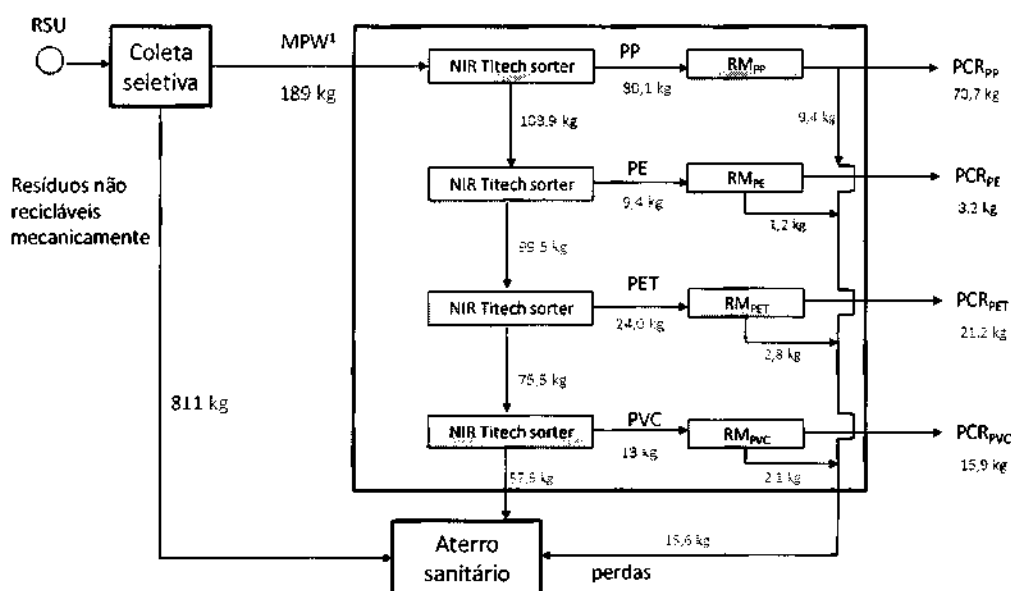
Material reciclado mecanicamente	Eficiência de reciclagem mecânica (%)
Polipropileno	88,2
Polietileno	87,11
Polietileno tereftalato	88,3
Cloreto de polivinila	88,3

- v. As frações não recicladas por vias mecânicas, assim como as perdas dos processos, são encaminhadas para aterro sanitário.

Suposições e hipóteses relacionadas à modelagem no software SimaPro são definidas mais adiante.

Balanco de Massa

O balanço de massa referente ao cenário 8 foi calculado considerando as premissas aqui descritas e os dados do estudo do WRAP. As eficiências dos separadores de NIR foram obtidas do estudo do WRAP, assim como as eficiências das reciclagens mecânicas de cada polímero, como citado anteriormente. As massas de PCR (pós-consumo reciclado) foram calculadas com base nessas eficiências e estão indicadas no balanço de massa. A Figura 4.27 apresenta o fluxograma com o balanço de massa das correntes indicadas.



¹mistura de plásticos (15% PE, 40% PP, 6% PS, 11% PVC, 17% PET, 11% outros)

Figura 4.27 – Balanço de massa para o Cenário 8 no Estudo 05.

A Figura 4.27 apresenta as reciclagens mecânicas de cada fração de polímero separadamente. Para este estudo, portanto, foram considerados os impactos de 4 (quatro) separadores de NIR. Foram obtidos deste processo, 70,7 kg de PP, 8,2 kg de PE, 21,2 kg de PET e 15,9 kg de PVC. Frações não recicladas e perdas dos processos foram encaminhadas para aterro sanitário, totalizando 884,1 kg.

Modelagem no SimaPro

Em seguida, os dados foram modelados no simulador SimaPro (SimaPro, 2017). Os processos elementares “MPW 50%_pósCS” e “RSU 50%_pósCS” foram criados com o objetivo de computar os impactos referentes aos materiais de origem do RSU e dos processos de separação da corrente de mistura de resíduos plásticos (MPW) e RSU sem plástico, provenientes do RSU de origem. Como esses processos são provenientes de outro ciclo de vida, foi considerada aqui a alocação 50/50 para dividir os impactos nos dois ciclos de vida (ciclo de vida 1, para geração do material residual, e ciclo de vida 2, para tratamento e recuperação do resíduo) de forma justa.

Foram criados também os processos elementares “PCRpp”, “PCRpe”, “PCRpet” e “PCRpvc” com o intuito de computar os impactos referentes à separação de cada fração pelo separador de NIR e às etapas da reciclagem mecânica de cada fração separadamente (picotagem, extrusão e aglomeração de cada fração polimérica), com a produção do respectivo material polimérico.

Por fim, o sistema de produto “Reciclagem Mecânica” foi criado e consiste em uma unidade “p” que trata de dispor 1 ton de resíduo sólido urbano e produzir um pós-consumo reciclado. São contemplados os processos elementares anteriormente citados: MPW 50%_pósCS, PCRpp, PCRpe, PCRpet e PCRpvc e o processo elementar “Aterro”, em que foram considerados todas as correntes encaminhadas para o aterro sanitário (“RSU 50%_pósCS” e as perdas do processo mecânico). Algumas considerações realizadas para esta modelagem foram:

- i. A abordagem de alocação 50%/50% foi considerada para a destinação dos resíduos sólidos urbanos e para a mistura de resíduos plásticos (MPW), ou seja, tanto as correntes RSU e MPW que entram no cenário de reciclagem mecânica dividem seus impactos com o ciclo de vida do qual procedem. Esta abordagem está baseada na divisão de créditos e pesos ambientais da reciclagem de produtos pós-consumo, em que são igualmente divididos entre o produto principal e o novo produto a partir da reciclagem. O procedimento é considerado como uma divisão justa entre dois sistemas interligados e tem como finalidade também evitar a dupla contagem, especialmente dos impactos positivos da reciclagem (Braskem, 2015);

- ii. Os dados de correlação da corrente RSU e MPW na base de dados estão apresentados na Tabela 4.34.

Tabela 4.34 – Correlação dos dados das correntes RSU e MPW

Material	Correlação no SimaPro
Papel e papelão	Paper and paper products
Vidro	Glass, mineral wool and ceramic goods, virgin
Metal	Metals basic, virgin
Plástico	Plastics basic, virgin
Matéria orgânica	Biowaste {RoW} treatment of, composting
Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos	Electronic component, active, unspecified {GLO}
Inertes	Process-specific burdens, inert material landfill {GLO} market for Alloc Def, U
MPW (PP)	Polypropylene (PP4 copo Braskem), granulate, in bulk {BR} production
MPW (PE)	Packaging film, low density polyethylene {RoW} production
MPW (PET)	Polyethylene terephthalate, granulate, bottle grade {RoW} production
MPW (PVC)	Polyvinylchloride, suspension polymerised {RoW} polyvinylchloride production
MPW (PS)	Polystyrene, general purpose {RoW} production

- iii. O transporte da coleta seletiva foi realizado por um caminhão de 21 toneladas métricas, o qual realiza a função de coleta municipal de resíduos. Na base de dados do Ecoinvent, denomina-se “Municipal waste collection service by 21 metric ton lorry {RoW}”. Na ausência de informação referente ao transporte de resíduos sólidos durante a coleta seletiva foi utilizada a distância de 1,67 E-02 tkm, atribuída para o transporte de resíduos sólidos em (Braskem, 2016);
- iv. Para o consumo de energia elétrica foi considerado o modelo da base de dados da Ecoinvent que considera os dados da matriz energética brasileira “Electricity, high voltage {BR}| production mix”;
- v. Os dados de consumo de energia do processo de reciclagem mecânica foram obtidos do estudo do WRAP (WRAP, 2008). Os valores estão indicados na Tabela 4.35.

Tabela 4.35 – Consumo de eletricidade das etapas da reciclagem mecânica no Cenário 8 do Estudo 05.

Etapa	Consumo (kWh/ton resíduo)
Picotagem	24
Extrusão	270
Aglomerção	175

- vi. Foi considerado que existe mercado para os plásticos pós-consumo reciclados obtidos e que a qualidade desses reciclados é elevada, de forma que são capazes de substituir diretamente os plásticos virgens na proporção de 1:1.
- vii. Com base na suposição (vi), pode-se colocar que os processos elementares PCRpp, PCRpe, PCRpet e PCRpvc consideram a produção de reciclados evitando assim a produção de virgens de PP, PE, PET e PVC, respectivamente. Assim, foram considerados os seguintes modelos da base de dados do Ecoinvent:

Tabela 4.36 – Origem dos dados da produção de reciclados

Material	Correlação no SimaPro
PP	Polypropylene, granulate {RoW} production
PE	Polyethylene, low density, granulate {RoW} production
PET	Polyethylene terephthalate, granulate, amorphous {RoW} production
PVC	Polyvinylchloride, suspension polymerised {RoW} polyvinylchloride production

b. Cenário 9: Reciclagem Energética sem coleta seletiva de uma mistura de RSUs

Descrição

Neste cenário, a mistura de RSUs com composição e PCI definidos na Tabela 4.32 é encaminhada para a reciclagem energética, a qual é constituída de um ou mais incineradores, uma caldeira de combustão e um turbo gerador para geração de energia elétrica. A mistura de RSUs, sem qualquer tipo de segregação e pré-tratamento, é encaminhada ao forno para ser incinerado com excesso de oxigênio (combustão). Os gases gerados no incinerador são encaminhados ao sistema de geração de energia elétrica, composto por uma caldeira de combustão, na qual cedem calor e geram vapor de alta pressão, e para um turbo gerador, em que os vapores de alta pressão geram energia

elétrica. Os gases provenientes do sistema de geração de energia elétrica são tratados antes de serem liberados para a atmosfera. Material particulado e compostos poluentes precisam ser removidos e a técnica adotada para este estudo foi a redução catalítica seletiva (*selective catalytic reduction, SCR*), na qual amônia (NH_3) é injetada de forma controlada no gás de combustão antes da entrada do gás no conversor catalítico, local onde se converte seletivamente NO_x em nitrogênio e água. Existem sistemas de SCR que são combinados para remover simultaneamente monóxido de carbono também. Pentóxido de vanádio (V_2O_5) e o óxido de titânio (TiO_2) são alguns dos possíveis catalisadores utilizados neste processo (Braskem, 2016).

O PCI indica a quantidade de energia útil que pode ser liberada durante a queima, permitindo calcular a quantidade de eletricidade que será produzida no turbo gerador e conectada à rede de eletricidade local. A seguir são apresentados o fluxograma do processo, o balanço de massa/energia e as premissas, limitações e suposições do estudo. Em seguida, descreve-se a modelagem realizada no SimaPro para o cálculo dos impactos na abordagem comparativa.

Fluxograma

O fluxograma que representa o cenário 9 está indicado na Figura 4.28.

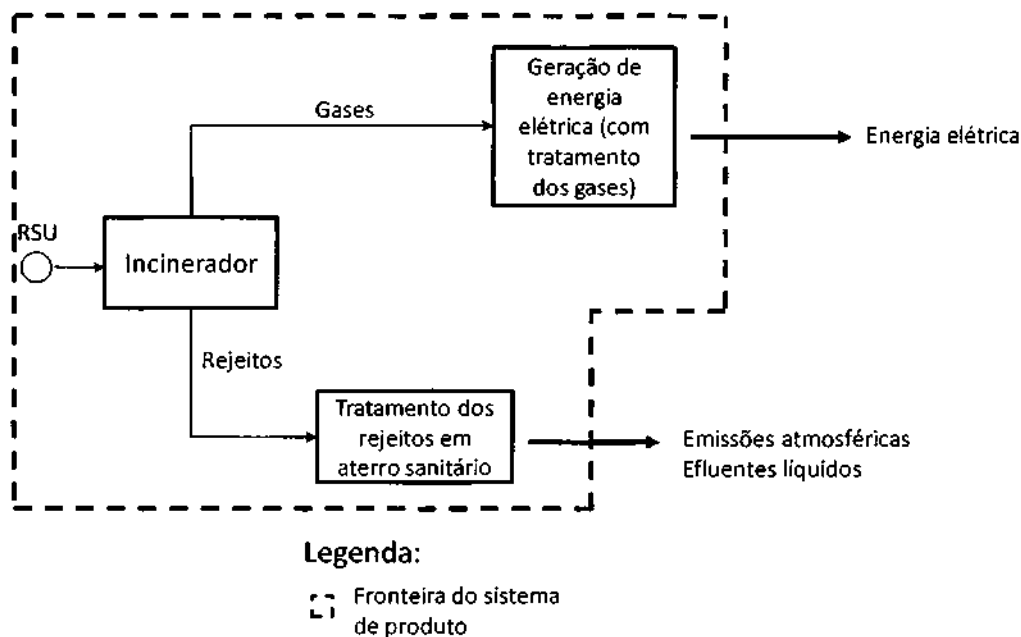


Figura 4.28 – Fluxograma do sistema de produto da reciclagem energética sem coleta seletiva (Cenário 9) no Estudo 05.

Cálculo e considerações da energia gerada no incinerador

De acordo com referências da literatura, observou-se que a capacidade dos incineradores pode variar de 10.000 a 700.000 t/a de rejeitos tratados (Braskem, 2016). O modelo utilizado para a incineração com geração de energia neste estudo foi o ICV “Municipal solid waste {RoW}| treatment of, incineration|Alloc Def, U” cujo inventário representa a disposição municipal de rejeitos em um incinerador médio com tecnologia suíça de 2010. Este modelo considera as emissões a curto prazo do processo de lixiviação para a água e as emissões a longo prazo do aterro para as águas profundas (Braskem, 2016).

Parte da energia bruta produzida na queima dos gases é necessária para fazer o incinerador funcionar. Este consumo de energia interna, na forma de calor e eletricidade é deduzido da energia bruta produzida pela queima de resíduos, resultando numa quantidade líquida de energia produzida. DOKA (2013) cita as principais fontes de consumo de energia interna do MSWI (Municipal solid waste incinerator). O modelo adotado neste estudo para geração de energia elétrica consiste em uma caldeira de combustão de 100 bar a 525 °C e um turbo gerador de condensação que utiliza vapor (Braskem, 2016). A quantidade de energia produzida na incineração com geração de energia sem coleta seletiva foi obtida de Braskem (2016) e foi calculada como 448,9 kWh por tonelada de resíduo.

Suposições, Limitações e Hipóteses

- i. Os dados secundários do incinerador foram obtidos do estudo da Braskem, em que o incinerador apresenta capacidade de 46,9 milhões de toneladas (alimentação de 700.000 ton/ano) e vida útil de 30 anos (Braskem, 2016);
- ii. As emissões específicas da incineração para o ar e para água, o consumo de materiais auxiliares para o tratamento do Flue Gas, as emissões para a água do rio a curto prazo e a demanda energética para a incineração de resíduos urbanos foram considerados;
- iii. Considerou-se que a energia elétrica produzida é conectada diretamente ao *grid* para distribuição e uso;
- iv. A energia elétrica contemplou a demanda necessária para consumo interno, como descrito anteriormente;

- v. Para o consumo de energia elétrica foi considerado o modelo da base de dados da Ecoinvent que considera os dados da matriz energética brasileira “Electricity, high voltage {BR}| production mix”;
- vi. O transporte dos resíduos até a planta de incineração foi realizado por um caminhão de 21 toneladas métricas, o qual realiza a função de coleta municipal de resíduos. Na base de dados do Ecoinvent, denomina-se “Municipal waste collection service by 21 metric ton lorry {RoW}”. Na ausência de informação referente ao transporte de resíduos sólidos neste percurso foi utilizada a distância de 1,67 E-02 tkm, atribuída para o transporte de resíduos sólidos em (Braskem, 2016). Este modelo considera o consumo de diesel, as emissões atmosféricas devido ao consumo de combustível, o desgaste dos pneus e dos freios, o desgaste da rodovia e a poeira re-suspensa da rodovia;
- vii. Não foram considerados impactos referentes ao transporte dos resíduos da planta até ao aterro para disposição dos resíduos sólidos provenientes da incineração, uma vez que estes já estão contemplados no modelo “Municipal solid waste {RoW}|treatment of, incineration”;
- viii. Os impactos da construção da planta de incineração e da unidade de disposição dos resíduos sólidos provenientes da incineração são contabilizados no modelo adotado;
- ix. O teor de carbono biogênico no resíduo (adotado do Ecoinvent) foi admitido como igual a 60,4%. Este parâmetro é utilizado como padrão analítico para garantir que estes combustíveis alternativos emitem menos dióxido de carbono fóssil durante a combustão. O método é conhecido como ASTM D6866. Mais detalhes sobre este parâmetro está descrito em (WTERT, 2010).

Balanco de massa e energia

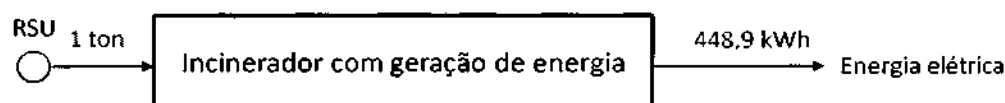


Figura 4.29 – Balanço de massa e energia da Incineração com geração de energia elétrica a partir de RSU (Cenário 9) no Estudo 05.

Modelagem no SimaPro

Os dados foram modelados no SimaPro, computando entradas e saídas referentes ao processo de incineração com geração de energia e sem coleta seletiva. O processo elementar “RSU origem” foi criado com o objetivo de computar os impactos referentes aos materiais que entram no sistema. Como não existe nenhum tipo de separação dos resíduos, não há impactos referentes a esta operação. Foi considerada aqui a alocação 50/50 para dividir os impactos nos dois ciclos de vida (ciclo de vida 1, para geração do material residual, e ciclo de vida 2, para tratamento e recuperação do resíduo) de forma justa uma vez que esses processos são provenientes de outro ciclo de vida.

O sistema de produto “Incineração s/ CS” foi criado no SimaPro e contempla a geração de energia elétrica pela incineração de resíduos sólidos urbanos, o transporte dos resíduos até a planta de incineração e os impactos do material residual que chega na unidade. Este sistema de produto consiste em uma unidade “p” que trata de dispor 1 ton de resíduo sólido urbano e gerar 448,9 kWh de energia elétrica. O modelo adotado para o sistema de produto Incineração s/ CS foi o “Municipal solid waste {RoW} treatment of, incineration”, ajustado conforme dados de (Braskem, 2016), cujo inventário representa a disposição municipal de rejeitos em um incinerador médio com tecnologia suíça de 2010. Os dados da geração de energia elétrica se referem a geração de 448,9 kWh, que entra como produto evitado no sistema de produto.

Algumas considerações realizadas para esta modelagem foram:

- i. Da mesma forma que para o cenário 8, a abordagem de alocação 50/50 foi considerada para a destinação dos resíduos sólidos urbanos, ou seja, a corrente de RSU que entra no cenário de reciclagem energética divide seus impactos com o ciclo de vida do qual procedem;
- ii. Os dados de correlação da corrente RSU foram dispostos na Tabela 4.34;
- iii. O transporte dos resíduos até a planta de incineração foi realizado por um caminhão de 21 toneladas métricas, o qual realiza a função de coleta municipal de resíduos. Na base de dados do Ecoinvent, denomina-se “Municipal waste collection service by 21 metric ton lorry {RoW}”. Na ausência de informação referente ao transporte de resíduos sólidos durante a coleta seletiva foi utilizada a distância de 1,67 E-02 tkm, utilizada no relatório da Braskem (Braskem, 2016). Este modelo considera o consumo de diesel, as

- emissões atmosféricas devido ao consumo de combustível, o desgaste dos pneus e dos freios, o desgaste da rodovia e a poeira re-suspensa da rodovia;
- iv. Para o consumo de energia elétrica foi considerado o modelo da base de dados da Ecoinvent que considera os dados da matriz energética brasileira “Electricity, high voltage {BR}| production mix”;
 - ii. Foi considerado que a energia elétrica produzida na incineração dos resíduos sólidos será diretamente e integralmente conectada a rede de distribuição de energia local.

c. Cenário 10: Reciclagem Energética com coleta seletiva de uma mistura de RSUs

Descrição

O cenário 10 consiste na incineração de uma amostra de RSUs para geração de energia elétrica, de forma similar a definida no cenário 9, porém considerando uma etapa de coleta seletiva, em que frações de papel, papelão e plástico são separadas e direcionadas para reciclagem mecânica. Assim como ocorre no cenário 9, a incineração energética é constituída de um ou mais incineradores, uma caldeira de combustão e um turbo gerador para geração de energia elétrica. A mistura de RSUs, após segregação de frações de papel, papelão e plástico, é encaminhada ao forno para ser incinerado com excesso de oxigênio (combustão). Os gases gerados no incinerador são encaminhados ao sistema de geração de energia elétrica, composto por uma caldeira de combustão, na qual cedem calor e geram vapor de alta pressão, e por um turbo gerador, em que os vapores de alta pressão geram a energia elétrica. Os gases provenientes do sistema de geração de energia elétrica são tratados antes de serem liberados para a atmosfera. Material particulado e compostos poluentes precisam ser removidos e a técnica adotada para este estudo foi a redução catalítica seletiva (selective catalytic reduction, SCR). As frações de plástico, papel e papelão são direcionadas à reciclagem mecânica para recuperação do material de origem (Braskem, 2016).

Fluxograma

O fluxograma que representa o cenário de reciclagem energética com coleta seletiva está apresentado na Figura 4.30.

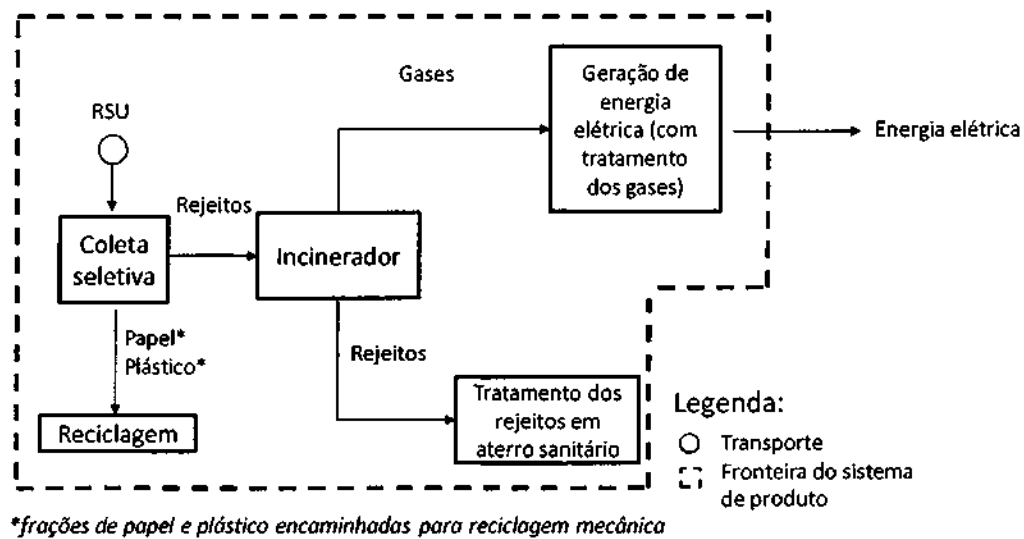


Figura 4.30 – Fluxograma do sistema de produto Incineração com coleta seletiva (Cenário 10) no Estudo 05.

Cálculo e considerações da energia gerada no incinerador

A energia gerada no incinerador foi calculada da mesma forma similar à realizada para o cenário 9. No entanto, como a mistura que entra no incinerador apresenta composição diferente, o valor do poder calorífico inferior também é diferente e, portanto, a energia gerada muda. A energia gerada neste caso foi de 384,4 kWh por tonelada de resíduo.

Suposições, Limitações e Hipóteses

As mesmas suposições, limitações e hipóteses colocadas para o cenário 9 devem ser consideradas para o cenário 10. Adicionam-se a elas o seguinte:

- A composição da mistura de RSU se altera após a separação de 20,9% de plástico e 45,7% de papel e papelão, conforme apresentado na Tabela 4.37. Dessa forma, o cálculo da energia elétrica foi proporcional à alteração do PCI, que por sua vez é proporcional à porcentagem de produtos na nova composição dos rejeitos;
- O transporte dos resíduos até o centro de coleta seletiva também foi realizado por um caminhão de 21 toneladas métricas, cujo modelo do Ecoinvent utilizado foi “Municipal waste collection service by 21 metric ton lorry {RoW}”. Na ausência de informação referente ao transporte de resíduos sólidos durante a coleta seletiva foi utilizada a distância de 1,67 E-02 tkm, utilizada no relatório da Braskem (Braskem, 2016). Este

modelo considera o consumo de diesel, as emissões atmosféricas devido ao consumo de combustível, o desgaste dos pneus e dos freios, o desgaste da rodovia e a poeira re-suspensa da rodovia;

Balanco de massa e energia

As frações de papel e papelão e plástico que foram direcionadas para a reciclagem mecânica foram, respectivamente, 45,7% (papel e papelão) e 20,9% (plástico). Esses percentuais correspondem aos índices de reciclagem destes materiais no Brasil, respectivamente. Assim, a composição da carga após a separação dessas frações, está indicada na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 – Composição da mistura de RSUs após a separação das frações de plástico e papel e papelão para reciclagem mecânica no Estudo 05.

Componentes (%)	Composição média (%)
Papel, papelão	9,79
Plástico	16,85
Vidro	3,27
Metal	1,8
Matéria orgânica	63,9
Material inerte	4,17
Resíduos eletroeletrônicos (REE)	0,23
Total	100
PCI	10,57 MJ/kg

Dessa forma, o balanço de massa e energia foi calculado e está indicado na Figura 4.31.

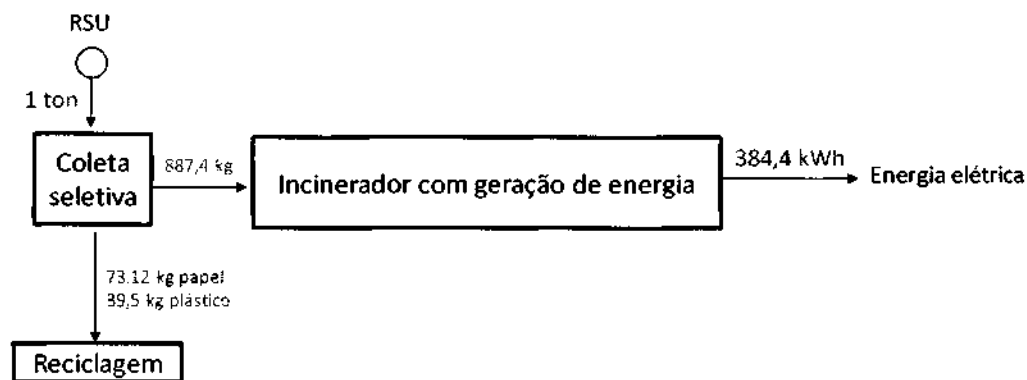


Figura 4.31 – Balanço de massa e energia da Incineração com geração de energia elétrica a partir de RSU (Cenário 10) no Estudo 05.

Modelagem no simapro

Os dados foram modelados no SimaPro, computando entradas e saídas referentes ao processo de incineração com geração de energia e com coleta seletiva. Da mesma forma que realizado para o cenário 9, foi criado no SimaPro o sistema de produto “Incineração c/ CS”, indicando a incineração com a etapa de coleta seletiva para plástico e papel. O processo elementar “RSU separado para inc” foi criado com o objetivo de computar os impactos referentes aos materiais que entram no sistema. Foi considerada aqui a alocação 50/50 para dividir os impactos nos dois ciclos de vida (ciclo de vida 1, para geração do material residual, e ciclo de vida 2, para tratamento e recuperação do resíduo) de forma justa uma vez que esses processos são provenientes de outro ciclo de vida (Braskem, 2016).

O sistema de produto “Incineração c/ CS” foi criado no SimaPro e contempla a geração de energia elétrica pela incineração de resíduos sólidos urbanos, o transporte dos resíduos até a planta de incineração e os impactos do material residual que chega na unidade. consiste em uma unidade “p” que trata de dispor 1 ton de resíduo sólido urbano e gerar 384,4 kWh de energia elétrica. O modelo adotado para o sistema de produto Incineração foi o “Municipal solid waste {RoW} treatment of, incineration”, ajustado conforme dados de (Braskem, 2016), cujo inventário representa a disposição municipal de rejeitos em um incinerador médio com tecnologia suíça de 2010. Os dados da geração de energia elétrica se referem a geração de 384,4 kWh, que entra como produto evitado no sistema de produto.

d. Cenário 11: Reciclagem Química de uma mistura de RSUs

Descrição

Neste cenário, a mistura de RSUs é encaminhada diretamente, sem nenhuma segregação ou pré-tratamento, a fornos de pirólise térmica, em que ocorre a reciclagem química do material. Sabe-se que os produtos obtidos nos processos de pirólise de resíduos dependem principalmente da carga introduzida no reator. De acordo com a lei de conservação da massa, produtos líquidos, gases e sólidos possuem os mesmos elementos do material de entrada, preservando as quantidades relativas do mesmo. Como mostrado por Arimatéia (Arimatéia Jr, 2017), as frações dos produtos obtidos dependem

dos compostos presentes na carga de alimentação na reciclagem química de resíduos plásticos. Arimatéia também mostrou, no entanto, que a reciclagem química do PET não é indicada. Como o tratamento deste composto já se encontra consolidado através da técnica de reciclagem mecânica, para fins deste cenário será considerada a separação prévia do PET e o seu encaminhamento para a reciclagem mecânica. Portanto, será considerado que a mistura de RSUs entra integralmente no reator de pirólise térmica e que o produto obtido de interesse é um óleo similar a uma nafta, denominada aqui neste estudo de “nafta de resíduo”. Os demais produtos e co-produtos são encaminhados para aterro sanitário.

Fluxograma

O fluxograma que representa do cenário de reciclagem química dos resíduos sólidos urbanos está apresentado na Figura 4.32.

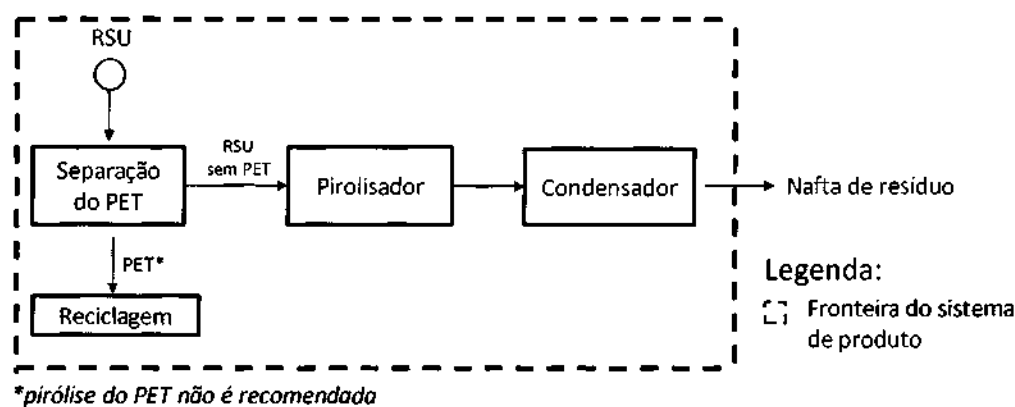


Figura 4.32 – Fluxograma do processo de reciclagem química de resíduos sólidos urbanos (Cenário 11) no Estudo 05.

Balanço de massa

Como explicado anteriormente, PET deve ser separado da mistura de RSU original, seguindo para a reciclagem mecânica, enquanto a corrente “RSU sem PET” é direcionada para a pirólise térmica. O percentual de PET na mistura de plásticos presente no RSU é de 17%, o que corresponde a 32,1 kg de PET. A nova composição da mistura de RSU está apresentada na Tabela 4.38.

Tabela 4.38 – Composição gravimétrica da mistura de RSUs após a separação do PET (“RSU sem PET”)

Componentes (%)	Composição média	
	(%)	(kg)
Papel, papelão	16,5	160
Plástico (sem PET)	16,2	156,9
Vidro	3,0	29
Metal	1,65	16
Matéria orgânica	58,5	567
Material inerte	3,8	37
Resíduos eletroeletrônicos (REE)	0,2	2
Total	100	967,9

As premissas do modelo estão descritas a seguir:

- i. O RSU coletado é encaminhado ao separador de NIR da empresa Titech (NIR Titech sorter) para separação dos resíduos de PET. A quantidade de PET presente na mistura de RSU é de 32,1 kg (17% da fração de plásticos do RSU, conforme apresentado no Cenário 8, de acordo com (WRAP, 2008)). A eficiência deste separador é de 77,1% para o PET (WRAP, 2008);
- ii. A quantidade de PET que foi separada no NIR foi de 24,75 kg, os quais seguem para a reciclagem mecânica, para as etapas de picotagem, extrusão e aglomeração;
- iii. A eficiência da reciclagem mecânica para o PET é de 88,3% (WRAP, 2008) acarretando a produção de 21,85 kg de PET reciclado. Considerou-se neste estudo que o plástico reciclado obtido do processo de reciclagem é de alta qualidade e substitui diretamente o plástico virgem na base de 1:1;
- iv. A mistura de RSU sem PET (967,9 kg) segue para reciclagem química, sendo diretamente inserida no reator de pirólise térmica. Foi considerada aqui, como aproximação, a pirólise térmica de uma mistura de resíduos plásticos, mais especificamente, PP, PVC e PE na proporção 1:1:1. Esta aproximação pode ser considerada pertinente, pois, como mostrado por Arimateia Jr. (2017) não foi observada evidência estatística de que interações entre os componentes da mistura possam afetar os rendimentos em líquidos, sendo, portanto, possível afirmar que os produtos podem ser interpretados como misturas dos rendimentos individuais de cada polímero. Arimateia (2017) usou o mesmo procedimento proposto por Miranda (2016) e Oliveira (2016) e realizou a pirólise térmica de uma mistura de PP, PE e PVC em um reator como mostrado na Figura 4.7 a 600 °C. ARIMATEIA (2017), no entanto, não mediu a

composição da corrente gasosa e uma aproximação da corrente foi obtida da literatura (Kaminsky, et al., 2000) para uma mistura 60% PE/ 40% PP. A composição da corrente gasosa está apresentada na Tabela 4.39. Na presença de PVC, pode ocorrer a produção considerável de HCl.

- v. A eficiência deste processo de reciclagem química é de 95,7% com relação à fração de material plástico da mistura de RSU. Este dado foi obtido da literatura (Arimatéia Jr, 2017) e será considerada neste estudo para este processo;
- vi. São obtidos, dessa forma, 150,15 kg de uma mistura similar à nafta, denominada “nafta de resíduo”, cuja composição percentual está apresentada na Tabela 4.33.

Tabela 4.33 – Composição gravimétrica da nafta de resíduo obtida da reciclagem química de uma mistura de RSUs no Estudo 05 (Arimatéia Jr, 2017).

Produtos	Composição média (%)
Líquidos	70,17
Parafina	17
Olefina	42
Cetonas	2
Ésteres	7
Alcoois	6
Cicloalcanos	16
Dienos	4
Benzeno	6
Gases	25,52
H ₂	0,27
Metano	7,1
Etano	13,1
Eteno	11,1
Propano	10,2
Propeno	39,9
Butano	3,5
Buteno	14,2
Butadieno	0,62
Sólidos	2,26
Perdas	2,05
Total	100

- vii. As perdas e não aproveitamentos dos processos mencionados anteriormente são coletados e encaminhados para aterro sanitário. Esta corrente soma 828 kg e consiste de uma mistura de resíduos sólidos urbanos.

Dessa forma, o balanço de massa foi calculado e está indicado na Figura 4.33.

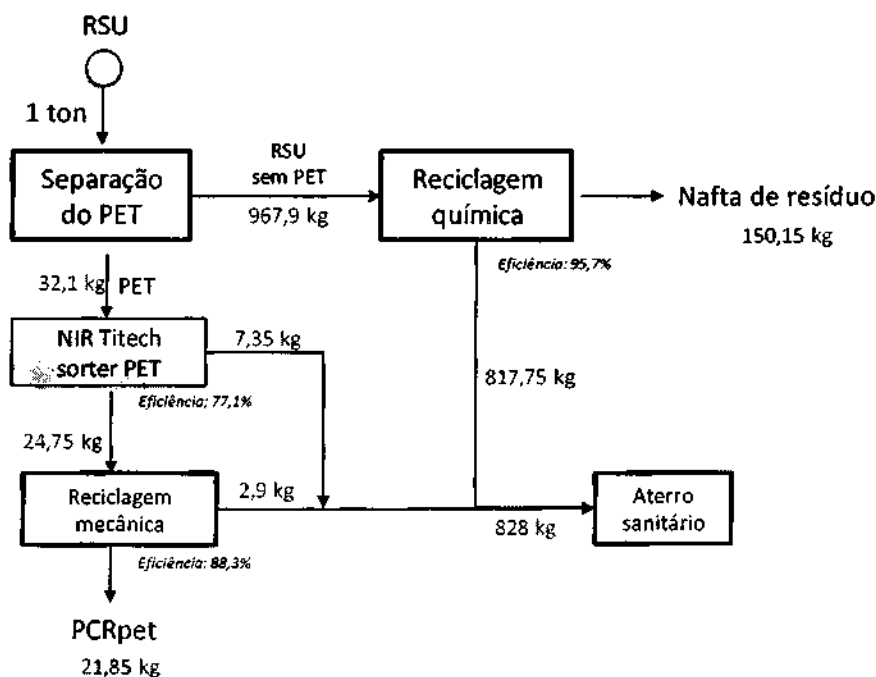


Figura 4.33 – Balanço de massa do processo de reciclagem química de resíduos sólidos urbanos (Cenário 11) no Estudo 05.

Modelagem no Simapro

Os dados foram modelados no SimaPro, computando entradas e saídas referentes ao processo de reciclagem química de resíduos sólidos urbanos. Foi criado no SimaPro o sistema de produto “Reciclagem Química”, indicando a pirólise térmica de uma mistura de RSU. Este sistema de produto contempla os processos elementares da separação e reciclagem mecânica dos resíduos de PET e produção da “nafta de resíduo” a partir de uma mistura de RSU. O sistema de produto “Reciclagem Química” consiste em uma unidade “p” que trata de dispor 1 ton de resíduo sólido urbano e gerar 150,15 kg de um óleo similar à nafta de petróleo.

e. Cenário 12: Aterro Sanitário

Descrição

O cenário 12 consiste em encaminhar toda a mistura de RSU para aterro sanitário, sem qualquer etapa de segregação ou pré-tratamento. O sistema de produto criado foi

“Aterro”, cujo modelo adotado foi “Municipal Solid waste {RoW} treatment of, sanitary landfill”

Fluxograma

O fluxograma do sistema de produto aterro sanitário está apresentado na Figura 4.34.

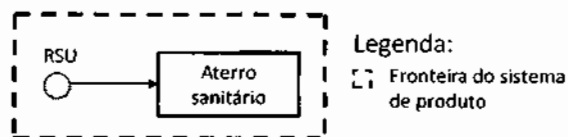


Figura 4.34 – Fluxograma do sistema de produto do aterro sanitário (Cenário 12) no Estudo 05.

2) Escopo

A forma como a avaliação foi concebida inclui os cinco sistemas de produto citados. A **função** do sistema em estudo é dispor 1 ton de resíduo sólido urbano, cuja composição é conhecida, e gerar um PCR, uma nafta de resíduo e eletricidade. A **unidade funcional** refere-se assim à:

- Disposição de 1 ton de RSU;
- Produção de 116 kg de PCR;
- Geração de 448,9 kWh de eletricidade
- Produção de 150,15 kg de nafta de resíduo.

Os fluxos de referência seguem a relação da quantidade de carga suficiente para cumprir a unidade funcional.

Os sistemas de produto e as fronteiras do sistema englobam os processos tratamento propriamente dito, desde o momento em que o resíduo chega a unidade até a obtenção dos produtos, e a etapa de picotagem. A Figura 4.35 apresenta o esquema do sistema de produto e as fronteiras.

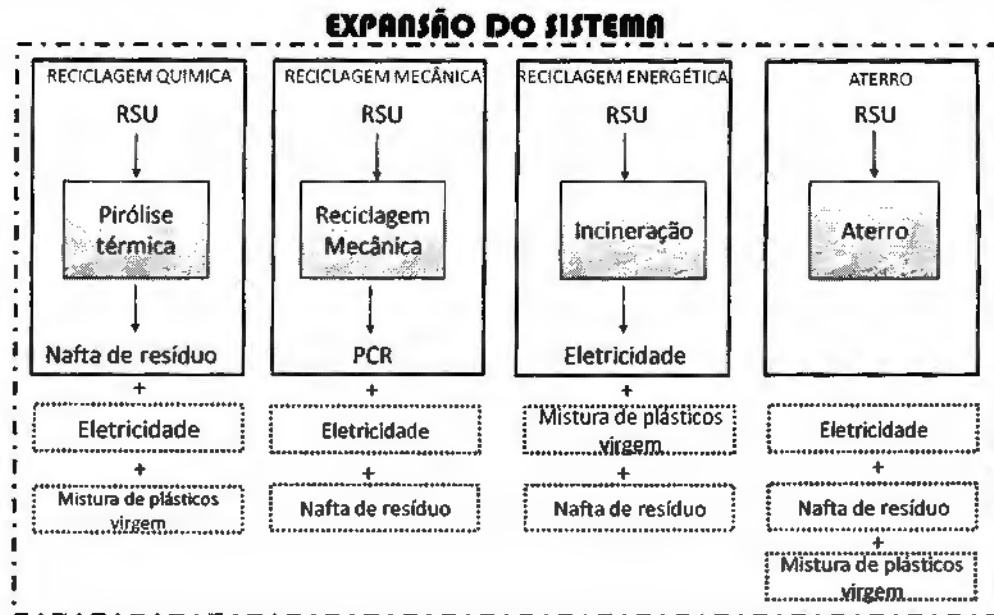


Figura 4.35 - Esquema representativo dos sistemas de produto da ACV comparativa para recuperação e tratamento de mistura de RSU no Estudo 05

Portanto, a fim de igualar e expandir o sistema, o seguinte procedimento foi realizado:

- para o sistema de produto Reciclagem Mecânica, foram adicionadas a produção de energia elétrica da rede e a produção de nafta de petróleo;
- para o sistema de produto Reciclagem Energética sem Coleta Seletiva foram adicionadas a produção de mistura de plástico virgem e a produção de nafta de petróleo;
- para o sistema de produto Reciclagem Energética com Coleta Seletiva foram adicionadas a produção de mistura de plástico virgem, a produção de nafta de petróleo e a produção de parte da energia elétrica da rede;

- para o sistema de produto Reciclagem Química, foram adicionadas a produção de mistura de plástico virgem e a produção de energia elétrica da rede;
- para o sistema de produto Aterro Sanitário foram adicionados a produção de mistura de plástico virgem, a produção de nafta de petróleo e a produção de energia elétrica da rede.

Da mesma forma que foram realizados os estudos anteriores, adotou-se no estudo 5 a técnica de expansão do sistema a fim de evitar a alocação. Os estudos de avaliação de impacto foram realizados no mesmo *software* e utilizando a mesma base de dados, mesmo métodos e categorias de impacto, descritos para o Estudo 1.

Os fluxos de referência, a unidade funcional e a função deste estudo de caso estão apresentadas na Tabela 4.34.

Tabela 4.34 - Relação dos objetos do Estudo 5

Função	Disponer 1 ton de resíduo sólido urbano, gerar um PCR, gerar uma nafta de resíduo e produzir eletricidade					
Unidade Funcional	- Disposição de 1 ton de RSU; - Produção de 116 kg de PCR; - Geração de 448,9 kWh de eletricidade; - Produção de 150,15 kg de nafta de resíduo.					
Fluxo de referência		Reciclagem Mecânica	Reciclagem energética s/ CS	Reciclagem Energética c/CS	Reciclagem Química	Aterro
	Disposição de RSU (ton)	1	1	1	1	1
	Geração de energia elétrica (kWh)	448,9	0	64,5	448,9	448,9
	Produção de PCR (kg)	0	116	116	116	116
	Geração de nafta de resíduo (kg)	150,15	150,15	150,15	0	150,15

3) Suposição, Hipóteses e Limitações

Com o intuito de proporcionar transparência às avaliações em discussão, destacam-se as seguintes suposições, limitações e hipóteses, lembrando que em cada cenário foram realizadas considerações específicas de cada caso que não serão apresentadas novamente aqui, mas devem ser levadas em consideração nesta ACV comparativa. Suposições, hipóteses e limitações gerais foram apresentadas no item 4.3.8 e devem ser consideradas para o Estudo 05 também.

4) Inventário de Ciclo de Vida

A produção dos materiais virgens e de energia correspondentes à expansão do sistema dos produtos foi determinada e está apresentada na Tabela 4.35.

Tabela 4.35 - Dados de processo dos sistemas de produtos na expansão do sistema

Produto	Expansão do sistema	Reciclagem Mecânica		Reciclagem Energética s/ CS		Reciclagem Energética c/ CS		Reciclagem Química		Aterro sanitário	
		produz	A produzir	produz	A produzir	produz	A produzir	produz	A produzir	produz	A produzir
Disponibilizar RSU (ton)	1	1		1		1		1		1	
Gerar energia elétrica (kWh)	448,9	0	448,9	448,9	0	384,4	64,5	0	448,9	0	448,9
Produzir PCR ou plástico virgem (kg)	116	116	0	0	116	0		0	116	0	116
Gerar nafta de resíduo ou de petróleo (kg)	150,15	0	150,15	0	150,15	0		150,15	0	0	150,15

5) Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida – Resultados e discussão

É importante ressaltar que as informações fornecidas nesta seção devem ser usadas somente dentro dos limites de contexto e hipóteses deste estudo, considerando-se respectivas limitações como descrito anteriormente. A Figura 4.36 apresenta os resultados para a ACV comparativa em questão usando os métodos CML e ReCiPe.

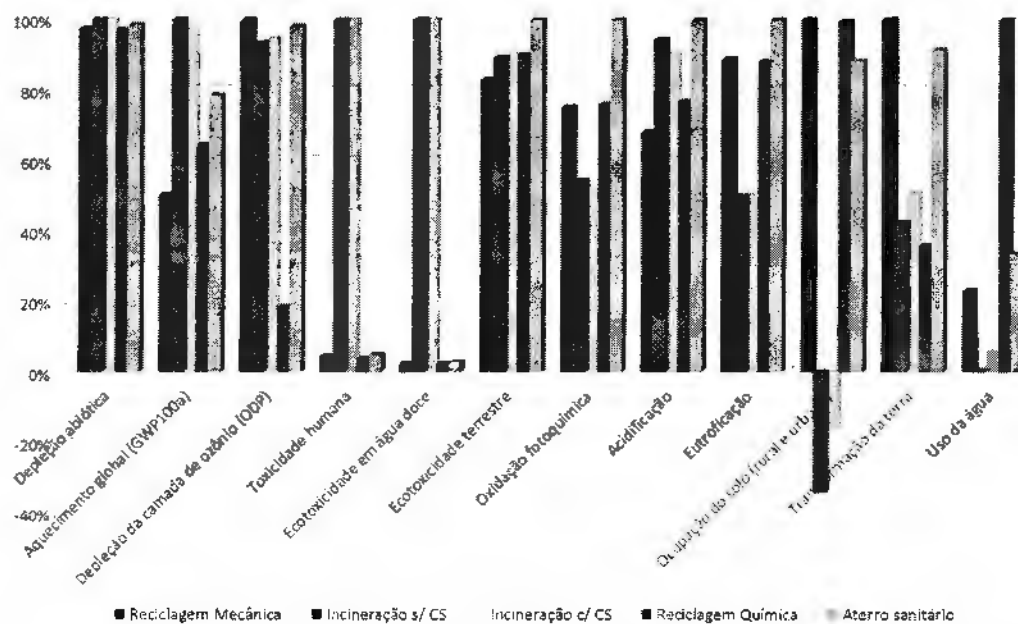


Figura 4.36 – Avaliação de Impactos comparativa dos cenários de tratamento e recuperação de uma amostra de RSU no Estudo 05

Pode-se observar pelas avaliações de impacto das figuras anteriores que na categoria depleção abiótica, ecotoxicidade terrestre, oxidação fotoquímica, acidificação, eutroficação e ocupação da terra urbana a disposição em aterro sanitário apresentou pior desempenho ambiental comparado aos demais processos. As formas de tratamento de incineração com geração de energia com e sem coleta seletiva geraram maiores impactos ambientais nas categorias aquecimento global, toxicidade humana e ecotoxicidade em água doce. A reciclagem mecânica, por sua vez, apresentou pior desempenho ambiental nas categorias depleção da camada de ozônio, ocupação da terra agrícola e transformação da terra. Finalmente, a única categoria em que a reciclagem química apresentou maior impacto ambiental do que as demais foi no uso da água.

A Tabela 4.36 apresenta os perfis ambientais dos sistemas de produto deste estudo de caso (cenários 8, 9, 10, 11 e 12) com todas as categorias de impacto avaliadas (métodos CML e ReCiPe).

Tabela 4.36 – Perfis ambientais dos processos de tratamento e recuperação de resíduos sólidos urbanos

Categoria de impacto	Unidade	Reciclagem mecânica	Incineração s/CS	Incineração c/CS	Reciclagem Química	Aterro
Depleção abiótica	kg Sb eq	0,036	0,037	0,037	0,036	0,037

Aquecimento global (GWP100a)	kg CO ₂ eq	969,087	1922,564	1864,407	1240,753	1511,205
Depleção da camada de ozônio	kg CFC-11 eq	0,000126	0,000117	0,000119	0,000023	0,000123
Toxicidade humana	kg 1,4-DB eq	611,129	13472,337	13479,155	503,935	668,170
Ecotoxicidade em água doce	kg 1,4-DB eq	2025,490	83140,347	83145,838	1929,307	2269,914
Ecotoxicidade terrestre	Kg 1,4-DB eq	2,258	2,421	2,444	2,440	2,716
Oxidação fotoquímica	kg C ₂ H ₄ eq	0,332	0,240	0,228	0,335	0,441
Acidificação	kg SO ₂ eq	3,498	4,839	4,613	3,938	5,122
Eutroficação	kg PO ⁻³ ₄ eq	3,824	2,159	2,165	3,793	4,306
Ocupação do solo	m ² a	73,568	-25,409	-12,412	73,220	64,935
Transformação da terra	m ²	0,298	0,126	0,151	0,107	0,273
Uso da água	m ³	13,740	0,192	3,329	59,609	20,002

O gráfico radar da ACV comparativa entre os processos reciclagem mecânica, reciclagem energética com e sem coleta seletiva, reciclagem química e aterro sanitário na Figura 4.37.

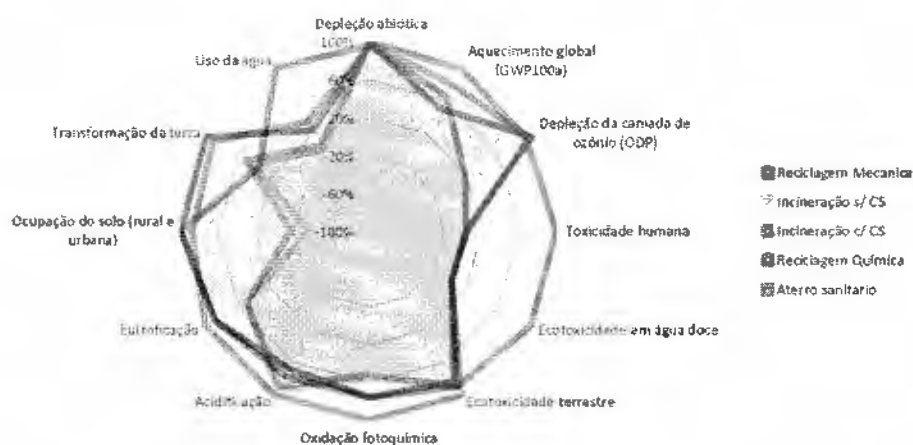


Figura 4.37 – Análise comparativa de impactos dos processos de recuperação e tratamento de resíduos sólidos urbanos no Estudo 05.

Considerando as premissas apresentadas ao longo do presente estudo, chegou-se ao resultado do perfil ambiental apresentado na Tabela 4.36. Busca-se confrontar os sistemas de produção de cada produto, a fim de estabelecer relações de causa e

consequência entre os diversos processos associados e a cada tecnologia proposta para tratamento dos rejeitos plásticos. A comparação é proposta para cada uma das categorias de impacto analisadas.

Aquecimento Global

Todas as formas de tratamento e/ou disposição final apresentaram impacto ambiental positivo na categoria aquecimento global. O processo que liderou as emissões foi a incineração sem coleta seletiva, contribuindo com 1,92 E03 kg CO₂ eq., seguido da incineração com coleta seletiva com 1,86 E03 kg CO₂ eq., aterro sanitário com 1,51 E03 kg CO₂ eq. e reciclagem química com 1,24 E03 kg CO₂ eq. A reciclagem mecânica, por sua vez, apresentou o menor potencial de impacto nesta categoria com 0,97 E03 kg CO₂ eq. A substância que apresentou maior contribuição foi o próprio dióxido de carbono fóssil para todos os processos. O metano biogênico representou impacto significativo também para os processos de reciclagem química, mecânica e aterro, enquanto o monóxido de dinitrogênio foi o segundo maior contribuinte para as incinerações com e sem coleta seletiva. A etapa de disposição de RSU em aterro sanitário contribuiu com a maior parte dos impactos para a reciclagem mecânica, reciclagem química e aterro sanitário. A etapa de incineração de resíduos sólidos contribuiu com a maior parte dos impactos para a incineração com e sem coleta seletiva.

Depleção abiótica

Os impactos na categoria Depleção Abiótica foram muito similares para todos os cenários. A incineração de resíduos com e sem coleta seletiva causaram emissões iguais a 0,0372 kg Sb eq. Os processos de reciclagem mecânica e química emitiram, respectivamente, 0,0363 kg Sb eq. e 0,0361 kg Sb eq., um pouco menos do que o aterro sanitário que causou a emissão de 0,0366 kg Sb eq. A maior parte dos impactos para todos os processos ocorreu nas emissões relacionadas às matérias primas dos metais presentes na mistura de RSU, principalmente a produção de ouro. Metade dos impactos foi procedentes do primeiro ciclo de vida dos metais de acordo com a metodologia de alocação 50/50 adotada para esta corrente. As substâncias que mais contribuíram para o elevado potencial de impacto de todos os cenários na categoria de depleção abiótica foi o níquel e o chumbo. O cobre, por sua vez, foi a substância mais evitada por todos os cenários também.

Depleção da Camada de Ozônio

Na categoria de Depleção da Camada de Ozônio, os processos de reciclagem mecânica, aterro sanitário, incineração sem coleta e incineração com coleta tiveram impactos muito similares iguais a respectivamente 0,000126 kg CFC-11 eq., 0,000121 kg CFC-11 eq., 0,000117 kg CFC-11 eq. e 0,000119 kg CFC-11 eq. A reciclagem química, por sua vez, foi o processo que causou menor emissão de impactos nesta categoria, contribuindo com apenas 2,32 E-05 kg CFC-11 eq. O processo que mais causou impacto foi a produção de petróleo e gás onshore para todos os cenários. O bromotrifluormetano (Halon 1301) contribuiu com 95% das emissões para a reciclagem mecânica, com 94% das emissões para o aterro sanitário, com 92% das emissões para a incineração sem coleta, com 91,6% das emissões para incineração com coleta e com 61% das emissões para a reciclagem química.

Toxicidade Humana

Na categoria toxicidade humana os dois processos de incineração estudados apresentaram impacto abruptamente maior do que os demais processos, causando a emissão de 1,35 E04 kg 1,4-DB eq. cada um. A disposição dos resíduos em uma planta de incineração de RSU foi o processo que mais gerou emissão de impacto nesta categoria. O processo de reciclagem mecânica causou a emissão de 611 kg 1,4-DB eq., a reciclagem química de 504 kg 1,4-DB eq. e o aterro sanitário causou a emissão de 668 kg 1,4-DB eq.

Ecotoxicidade (água doce e terrestre)

Na categoria Ecotoxicidade em água doce, os processos de incineração com e sem coleta emitiram 8,31 E04 kg 1,4-DB eq. cada. Esta quantidade foi maior do que as emissões para os demais processos nesta categoria. O aterro sanitário causou a emissão de 2,27 E03 kg 1,4-DB eq., a reciclagem mecânica causou a emissão de 2,03 E03 kg 1,4-DB eq. e a reciclagem química contribuiu com 1,97 kg 1,4-DB eq. Na categoria Ecotoxicidade Terrestre, todos os processos causaram impactos muito similares: 2,26 E03 kg 1,4-DB eq. para a reciclagem mecânica, 2,42 E03 kg 1,4-DB eq. para a incineração sem coleta, 2,44 E03 kg 1,4-DB eq. para a reciclagem química e para a incineração com coleta e 2,72 E03 kg 1,4-DB eq. para o aterro sanitário.

Oxidação Fotoquímica

Para a categoria de oxidação fotoquímica, todos os processos apresentaram impacto ambiental positivo. O aterro sanitário foi o cenário que apresentou maior impacto com 0,441 kg C₂H₄ eq, seguido da reciclagem química com 0,335 kg C₂H₄ eq. e da reciclagem mecânica com 0,332 kg C₂H₄ eq. e o tratamento do RSU em aterro sanitário foi o processo que apresentou a maior contribuição em termos de impacto ambiental. Os processos de incineração com e sem coleta seletiva contribuíram com, respectivamente, 0,228 kg C₂H₄ eq. e 0,240 kg C₂H₄ eq. As emissões de dióxido de enxofre no ar tiveram maiores contribuições para os cenários 9 e 10, respectivamente; enquanto nos cenários 8, 11 e 12, a emissão de metano biogênico no ar foi o maior contribuinte.

Acidificação

Na categoria Acidificação a disposição em aterro sanitário causou maiores impactos potenciais, iguais a 5,12 kg SO₂ eq. Os processos de incineração com e sem coleta seletiva emitiram, respectivamente, 4,61 kg Sb eq. e 4,84 kg Sb eq. A reciclagem química contribuiu com a emissão de 3,94 kg Sb eq., enquanto a reciclagem mecânica foi o processo que menos contribuiu nessa categoria, emitindo 3,5 kg SO₂ eq.

Eutrofização

Na categoria Eutrofização, o aterro sanitário foi o processo que apresentou maior impacto potencial, 4,31 kg PO₄⁻³ eq., seguido da reciclagem mecânica com 3,82 kg PO₄⁻³ eq. e da reciclagem química, com 3,79 kg PO₄⁻³ eq. A incineração, tanto com coleta seletiva quanto sem coleta seletiva, foram os processos que contribuíram com a menor emissão, iguais a, respectivamente, 2,17 kg PO₄⁻³ eq. e 2,16 kg PO₄⁻³ eq.

Ocupação do solo (rural e urbana)

Na categoria Ocupação do Solo, os processos de incineração causaram os menores impactos, ocupando - 25 m²a (incineração sem coleta seletiva) e -12 m²a (incineração com coleta seletiva); isto é, os dois processos evitaram impactos de ocupação do solo. Estes resultados eram esperados, pois as plantas de incineração são geralmente compactas, conferindo redução do espaço. Os processos de reciclagem mecânica e química apresentaram os maiores impactos ambientais dentre todos os processos: 73,5 m²a e 73,2 m²a, respectivamente. A disposição final em aterro sanitário causou impacto de 63 m²a, inferior aos demais. Este resultado, como já explicado, pode resultar de problemas de modelagem o que

Transformação da terra

Na categoria Transformação da Terra, o processo de reciclagem mecânica causou 0,298 m². O aterro sanitário foi o segundo pior cenário, causando impacto de 0,273 m². A incineração com coleta seletiva e a incineração sem coleta seletiva contribuíram, respectivamente, com 0,151 m² e 126 m². O cenário que apresentou o melhor desempenho ambiental em termos de impacto foi, por tanto, a reciclagem química, causando apenas 0,107 m² na categoria Transformação da Terra.

Uso da água

A reciclagem química foi o processo que apresentou maior consumo de água 59,6 m³. Os demais cenários consumiram 13,7 (cenário 8), 0,192 m³ (cenário 9), 3,33 m³ (cenário 10) e 20 m³ (cenário 12). Este valor significativamente maior da reciclagem química está relacionado ao consumo de energia (em torno de 3,2 MJ por kg de resíduo) que, no caso da matriz energética brasileira, a fonte hidrelétrica é a que representa a maior parcela de contribuição. Como os processos de incineração geram energia elétrica e esta é conectada ao *grid* de distribuição, o impacto para estes processos é bem menor do que para os demais. Ademais, em vista da metodologia de expansão do sistema, os cenários 8, 11 e 12 precisam gerar energia elétrica para expandir suas fronteiras e serem comparáveis aos demais processos.

6) Potencial de Aquecimento Global por cenário

Outro resultado importante é com relação a quantidade de CO₂ equivalente emitido em cada cenário. A Figura 4.37 a seguir apresenta esses números.

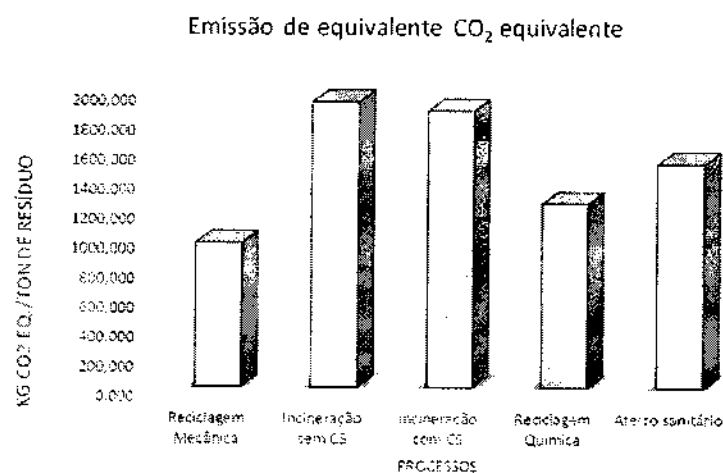


Figura 4.37 – Contribuição de cada cenário para o aquecimento global

Pode-se observar que os processos de incineração causaram maiores emissões de CO₂ eq. por tonelada de resíduo sólido do que os demais processos. A reciclagem mecânica contribuiu com apenas 969,1 kg CO₂ eq./ton resíduo. A disposição em aterro apresentou emissões um pouco inferiores ao processo de incineração sem coleta seletiva, enquanto a reciclagem química causou a emissão de 1240,7 kg de CO₂ equivalente por tonelada de resíduo sólido. A emissão de CO₂ equivalente está relacionada ao aquecimento global e, conseqüentemente, às mudanças climáticas, sendo, portanto, um indicador significativamente importante e bastante utilizado no cenário mundial.

4.5. A contribuição dos estudos de sustentabilidade para o desenvolvimento sustentável

Foram apresentados no item 4.4 os estudos de caso de sustentabilidade que foram selecionados com o objetivo avaliar os impactos ambientais dos processos de reciclagem química de resíduos plásticos, expondo comparativamente os diferentes cenários de tratamento.

Da leitura desta tese, pode-se observar que os plásticos são materiais extremamente versáteis e que, por este motivo, vêm sendo crescentemente produzidos e demandados no mundo todo. A quantidade de resíduos plásticos, no entanto, vem aumentando significativamente e soluções tecnológicas começaram a surgir no início do século 21 com o intuito de viabilizar uma forma de recuperação e tratamento destes

materiais pós-consumo. Muitas pesquisas começaram a ser desenvolvidas em torno das técnicas de reciclagem, porém ainda com muitos questionamentos e dificuldades em diferentes aspectos. Os materiais plásticos apresentam propriedades que variam bastante dependendo do tipo de resina aplicado, tornando as condições e tipos de processo de reciclagem empregados determinantes para a qualidade dos produtos finais obtidos (Mano, et al., 1999).

Dentro desse contexto, os resultados dos estudos apresentados neste trabalho apresentam relevância significativa para o desenvolvimento sustentável de cidades e regiões e também de empresas e instituições. O desenvolvimento sustentável compreende um processo em evolução de melhoria da economia, do meio ambiente e da sociedade para o benefício das gerações atuais e futuras (Sikdar, 2015). Através dele, alcançam-se as necessidades do presente sem comprometer as necessidades do futuro. Práticas desse princípio passam pela otimização de processos para fornecer o melhor resultado para os produtos que geram lucros, ganhos ambientais e sociais e pelo estabelecimento das práticas de 8R's na fabricação de produtos, isto é, Refletir, Reduzir, Reparar, Reutilizar, Recuperar, Reciclar, Respeitar e Repassar (Sikdar, 2015).

Portanto, estudos que mostrem em termos de impactos (ambientais, econômicos e/ou sociais) os diferentes processos de recuperação de resíduos plásticos estão inseridos no contexto do desenvolvimento sustentável e estão buscando aumentar o conhecimento tanto em termos qualitativos quanto quantitativos para auxiliar na tomada de decisão quando a pergunta for o que fazer com o resíduo plástico. Existem ainda, sem dúvida, muitas questões a serem elucidadas; no entanto, o presente trabalho coloca-se como uma importante contribuição para todos aqueles que tem o interesse em agir rumo a uma sociedade mais sustentável.

4.6. Considerações Finais do Capítulo IV

O ciclo de vida do plástico foi apresentado no Capítulo IV descrevendo todas as etapas de produção, desde a extração do petróleo até as etapas de recuperação dos seus resíduos. Em cada etapa, foram identificados possíveis impactos ambientais, econômicos e sociais com o intuito de ilustrar os impactos que toda a cadeia produtiva dos materiais poliméricos exerce. A importância desta descrição teórica está tanto em trazer a informação das etapas de produção, distribuição e reciclagem dos plásticos,

possibilitando uma postura crítica para a modelagem e uso dos dados no software de ACV, quanto em criar o entendimento dos impactos ambientais de todo o ciclo de vida dos plásticos.

Em seguida, a metodologia de avaliação de impactos foi aplicada a diversos estudos de caso de reciclagem de resíduos plásticos. O objetivo foi verificar e confirmar se esta metodologia poderia ser aplicada para a determinação da melhor rota tecnológica de tratamento de resíduos sólidos. A metodologia está baseada na ferramenta de Análise de Ciclo de Vida e compara, com auxílio de impactos ambientais, aquela que seria a rota que apresenta maior potencial de contribuição para o desenvolvimento sustentável. Aspectos importantes da metodologia implementada foram apresentados, ressaltando que um estudo de ACV é bastante dependente desses aspectos metodológicos e norteiam significativamente os resultados obtidos, sem, no entanto, inviabilizar o estudo nem diminuir a relevância do mesmo.

Os casos apresentados neste capítulo apresentam importância elevada dentro do estudo de gestão tanto de resíduos sólidos quanto de resíduos plásticos, uma vez que consideram poliolefinas, que estão presentes em maior quantidade em misturas de RSUs. Eles revelaram algumas conclusões interessantes, como descrito a seguir. O uso do catalisador em processos de craqueamento sempre foi bastante incentivado na literatura buscando ganhos em termos energéticos. No entanto, em reações de degradação de resíduos plásticos, em que os produtos obtidos podem ser reutilizados na cadeia produtiva do plástico ou podem ser utilizados como insumo de outros processos, observou-se que o uso do catalisador pode não ser tão vantajoso assim como a literatura parece sugerir. Foi possível concluir que, dependendo do processo, a reação catalítica leva a um *blend* de produtos com maior impacto ambiental e pode, portanto, ser menos favorável do que o processo térmico. Este fato foi comprovado na degradação do HIPS, cuja pirólise térmica levou à maior recuperação do monômero estireno, produto de elevado valor agregado para o mercado, enquanto a pirólise catalítica levou a reação mais adiante, gerando produtos mais leves e mais tóxicos, como benzeno, etilbenzeno e tolueno. No estudo de comparação das degradações térmica e catalítica do PEAD, também foi possível observar que o uso do catalisador favoreceu a formação de correntes gasosas que levaram a impactos ambientais não desejados, como o maior aquecimento global. Este resultado apresenta elevada importância. Inicialmente, parece contradizer os princípios fundamentais de engenharia, no entanto, quando se analisa cuidadosamente o efeito do uso do catalisador em reações de degradação de resíduos poliméricos, é possível verificar

que fundamentalmente o catalisador continuará exercendo o papel de diminuir a energia de ativação e de favorecer a formação de produtos mais rapidamente. Porém, a questão colocada neste trabalho é a de que os produtos obtidos são diferentes e, dependendo do que é obtido, podem ser produtos menos desejáveis, ou menos vantajosos, ou ainda mais tóxicos e poluentes. O que se deseja afirmar é que a ideia de que o catalisador será sempre melhor pode não ser verdade e cada caso, portanto, deverá ser avaliado separadamente.

O ganho energético realmente existe, no entanto, ele é pouco significativo quando comparado aos impactos globais referentes aos produtos obtidos, como mostrado no estudo de caso 1.1. Este estudo, portanto, avaliou o ganho energético do uso do catalisador em reações de pirólise dos grãos de HIPS, permitindo concluir que o ganho referente à diminuição da temperatura é computado principalmente no calor sensível, representando uma parcela muito pequena do total. Nesse caso, portanto, deve-se refletir se o uso do catalisador é realmente tão vantajoso em termos energéticos para o processo. Parece claro que o desempenho ambiental do processo catalítico está associado ao complexo *blend* de produtos e não ao nível de temperatura.

O segundo estudo de caso apresentou a avaliação da destinação de grãos de HIPS para aterro sanitário e comparou às pirólises térmica e catalítica deste material polimérico. Os estudos mostraram que a opção do aterro sanitário é ambientalmente menos favorável do que o encaminhamento dos resíduos plásticos para a reciclagem química, confirmando outros estudos publicados na literatura, que comparam a reciclagem química com a disposição em aterro. Este estudo apresenta enorme importância, uma vez que o aterro sanitário ainda é a opção mais utilizada no Brasil e em outros países do mundo, como EUA.

No estudo 03 foi mostrado que a carga orgânica misturada com resíduos poliméricos não prejudica as reações de pirólise e, pelo contrário, apresentou melhores respostas em termos de avaliação de impactos. Este resultado, como apresentado, está relacionado a transformação da matéria orgânica em gases úteis à indústria química e a geração de energia. Deve ser ressaltado que este foi um resultado não somente surpreendente, porém também muito satisfatório, uma vez que etapas de separação dos resíduos são bastante desgastantes e muitas vezes limitadoras dos processos de recuperação de resíduos plásticos. Sendo assim, misturas de resíduos plásticos com cargas orgânicas oxigenadas podem ser diretamente encaminhadas para os reatores de pirólise para degradação sem a necessidade de uma etapa prévia de separação.

O estudo comparativo da reciclagem química com outras formas de recuperação e tratamento de resíduos sólidos permitiu avaliar e comparar os impactos ambientais em diversas categorias para os diferentes processos estudados. Os resultados mostraram que, quando comparado aos demais cenários, a disposição em aterro sanitário apresentou pior desempenho ambiental nas categorias ecotoxicidade terrestre, oxidação fotoquímica, acidificação, eutroficação. O processo de incineração sem coleta seletiva também apresentou desempenho ambiental ruim em diversas categorias: depleção abiótica, aquecimento global, toxicidade humana e ecotoxicidade em água doce, que foram as categorias consideradas mais importantes para o estudo, devido ao cenário mundial atual. A reciclagem mecânica, por sua vez, apresentou pior desempenho ambiental nas categorias depleção da camada de ozônio, ocupação da terra e transformação da terra. O processo de reciclagem química apresentou melhor desempenho ambiental em comparação aos demais cenários, mostrando ser uma excelente alternativa de tratamento de resíduos plásticos. O elevado consumo de água no processo pode ser uma melhoria a ser buscada com o projeto de desenvolvimento de uma planta de processo de reciclagem química de forma detalhada.

Foi colocado também os resultados das emissões de CO₂ equivalente de todos os cenários construídos. O "CO₂ equivalente" é uma padronização do potencial de aquecimento global dos gases de efeito estufa tendo como base o potencial de aquecimento global do dióxido de carbono. A sua importância está em quantificar as emissões dos gases do efeito estufa, os quais causam aumento do aquecimento global e diversas mudanças climáticas em consequência disso. Portanto, este é um indicador de elevada importância no cenário global e deve ser colocado em evidência em estudos de sustentabilidade. Os resultados mostraram, portanto, que a reciclagem mecânica é o processo que emite menor quantidade de CO₂ equivalente por tonelada de resíduo tratado. A reciclagem química emitiu 30% de CO₂ equivalente do que a reciclagem mecânica. Os processos de incineração e a disposição em aterro foram os que mais contribuíram para o aquecimento global neste sentido, emitindo as maiores quantidades de CO₂ equivalente.

Por fim, pode-se concluir que a aplicação da metodologia de avaliação de impactos com base na ferramenta de ACV e fazendo uso da expansão do sistema para comparar diversos cenários de reciclagem química de resíduos plásticos entre si e com outras formas de recuperação e destinação foi satisfatória, pois atendeu as necessidades de avaliar comparativamente os processos de recuperação de resíduos plásticos. Os resultados obtidos são extremamente relevantes para a comunidade científica de ACV, de

plásticos e de gestão de resíduos em geral. Pode-se concluir também que na verdade quando se busca uma rota tecnológica ideal para qualquer caso gestão de resíduos, o que na verdade se observa, como mostra este trabalho, é uma nova forma de enxergar as técnicas de recuperação e de avaliar processos. O presente estudo se preocupou, portanto, em ampliar a forma de avaliar e comparar processos, buscando uma metodologia justa e completa para mostrar uma rota mais favorável

Capítulo V

Conclusões, Críticas e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este capítulo tem como objetivo apresentar as conclusões do estudo e realizar uma análise crítica dos principais resultados obtidos. Além disso, algumas sugestões para trabalhos futuros também estão descritas. Nesta tese de doutorado, foi aplicada a ferramenta de Análise de Ciclo de Vida com a metodologia de expansão das fronteiras do sistema na avaliação comparativa de diferentes técnicas de recuperação de resíduos plásticos e a sua contribuição para o desenvolvimento sustentável. Foram utilizadas amostras de plásticos virgem e de resíduos plásticos e resíduos sólidos do estado do Rio de Janeiro.

A reciclagem química de resíduos plásticos vem sendo utilizada em alguns países, principalmente da Europa, porém é uma técnica ainda pouco desenvolvida no Brasil. O interesse por esta técnica vem crescendo, principalmente dentro do contexto de desenvolvimento sustentável, uma vez que ela abrange maior quantidade de resíduos do que as técnicas de reprocessamento e reciclagem mecânica, apresentando soluções para o problema do plástico pós-consumo. As questões ambientais de forma geral estão envolvendo cada vez mais os órgãos institucionais e empresas, assim como toda a sociedade, de forma que as pesquisas que rumam nesta direção vêm sendo intensificadas.

Apesar de ser uma técnica já aplicada, existem ainda muitas questões não abordadas ou pouco aprofundadas, principalmente quando se deseja tomar a decisão de qual rota tecnológica deve ser escolhida quando o interesse é a destinação correta e sustentável dos resíduos sólidos em geral. Existem muitas variáveis envolvidas, inclusive aspectos políticos e sociais, os quais, no entanto, não foram o foco deste trabalho. O estudo apresentado aqui buscou não somente descrever e apresentar as principais técnicas de reciclagem química, mas também aplicar uma metodologia para que fosse possível avaliar os impactos ambientais de diversos processos comparativamente, auxiliando no processo de tomada de decisão.

A descrição das técnicas de reciclagem química permitiu conhecer os principais aspectos de cada processo, verificar as variáveis mais importantes, a influência das diferentes cargas nos produtos finais obtidos e as dificuldades encontradas, além de conhecer os processos e tecnologias existentes. Toda informação adquirida a respeito das técnicas de reciclagem química de resíduos plásticos foi relevante para selecionar os estudos de caso que seriam utilizados para aplicação da metodologia. Além disso, foi possível ampliar todo o nosso conhecimento permitindo entender e analisar criticamente os resultados obtidos.

Com o intuito de utilizar a ferramenta para avaliar os impactos dos processos de reciclagem química entre si e com outras formas de recuperação e destinação, foi apresentada a ferramenta de ACV no Capítulo III. Pôde-se observar que ao mesmo tempo que a ACV consiste de uma ferramenta bastante ampla, ela requer uma série de cuidados em suas definições para que o estudo fique muito bem documentado. A ACV apresenta resultados bastante satisfatórios em avaliação de impactos, mesmo apresentando ainda algumas limitações. Ela vem sendo aplicada a gestão de resíduos há alguns anos, porém, os trabalhos encontrados não fornecem, em geral, informações completas e bem definidas da metodologia implementada e muitas questões ainda não tinham sido colocadas de forma clara. O estudo desta ferramenta e das normas em que se baseia nos permitiu buscar a aplicação da metodologia de expansão do sistema para a comparação de diferentes cenários com múltiplas funções. Nesta metodologia, as entradas e saídas precisam ser equalizadas para que seja possível comparar dois ou mais cenários distintos. Assim, os cenários precisam produzir exatamente o mesmo produto qualitativa e quantitativamente. A expansão do sistema é indicada com o objetivo de se evitar a alocação de dados. Como colocam LAURENT et al. (2014) e como está apresentado na norma ABNT NBR ISO 14044:2009, a metodologia de expansão do sistema parece ser inicialmente bastante complicada e controversa por levar a incertezas diante das inúmeras considerações quando os impactos evitados são estimados. No entanto, a norma ISO 14044:2009 define que ela é preferível à alocação de dados e foi, dessa forma, a metodologia utilizada em nosso estudo.

Os estudos de caso foram selecionados por abrangerem as principais questões relacionadas a resíduos sólidos e resíduos plásticos. Como colocado anteriormente, os as poliolefinas representam a grande parte dos resíduos plásticos encontrados em misturas de RSUs.

O estudo de comparação entre processos térmico e catalítico permitiu observar

que o catalisador pode não ser vantajoso para o processo de degradação em termos de impacto ambiental. Uma vez que a presença do catalisador leva a reação mais adiante, ou seja, ele age sobre os produtos da degradação térmica gerando produtos mais leves, observou-se que, dependendo do *blend* de produtos obtidos, estes podem apresentar maior impacto ambiental ou menor valor de mercado do que produtos apenas da degradação térmica. Dessa forma, uma reação de degradação que seja "interrompida" antes pode ser mais benéfica e gerar produtos mais interessantes, como notou-se para a pirólise do HIPS em que maiores quantidades de estireno foram obtidas no processo térmico, enquanto o catalítico levou a benzeno, tolueno e etilbenzeno. Pode-se concluir, portanto, que o processo deve ser avaliado quanto aos produtos obtidos e aos seus impactos a fim de decidir se o uso do catalisador é benéfico ou não.

Visto que o uso do catalisador é apresentado na literatura como vantajoso, principalmente pelo ganho energético que ele traz, foi proposto um estudo térmico para avaliar os benefícios energéticos do processo catalítico. Os resultados mostraram, no entanto, que o ganho energético devido ao uso do catalisador é bem pequeno comparado ao processo sem catalisador. Este resultado está embasado no fato de que a maior parte do calor necessário para realizar a degradação do polímero é representada pelo calor de reação, o qual contribui com 64% do total, enquanto o calor sensível apenas com 36%. O ganho referente a diminuição da temperatura é computado no calor latente ($m \cdot c_p \cdot \Delta T$), que representa uma parcela muito pequena. Nesse caso, portanto, vale a reflexão se o uso do catalisador é realmente muito vantajoso em termos energéticos para o processo. Assim, apesar da temperatura possuir forte importância nas reações de pirólise, ao contrário do que se era esperado, o ganho da diminuição da temperatura não refletiu em vantagens energéticas significativas, de forma que o *blend* de produtos obtidos e os impactos ambientais referentes a eles foram mais representativos do que os impactos da mudança de temperatura.

Mostrou-se também que a disposição de resíduos poliméricos em aterro sanitário não é favorável quando se compara com processos de reciclagem química. O aterro ainda é a opção mais utilizada em alguns países, incluindo o Brasil, sendo importante, principalmente por este fato, colocar os impactos que esta forma de destinação possui, mostrando também alternativas mais benéficas e sustentáveis.

Foram realizados também estudos de pirólise de materiais poliméricos com resíduos orgânicos putreficados a fim de avaliar a influência da presença de carga orgânica oxigenada nas reações de degradação. Os resultados também foram surpreendentes e

mostraram que a presença da carga orgânica não prejudica ambientalmente a avaliação de impactos, mas que, pelo contrário, exerce influência positiva, diminuindo os impactos. A ideia de que o material orgânico pode ser prejudicial para a pirólise parece não fazer sentido quando se avaliam os impactos ambientais do sistema. Estes resultados, portanto, tornam desnecessária a separação prévia dos materiais orgânicos, uma das etapas que mais preocupantes do sistema de gestão de resíduos, pode ser descartada, tornando o processo ainda mais viável técnica e economicamente.

A pirólise dos resíduos de polietileno de alta densidade foi realizada com e sem catalisador e os impactos ambientais foram avaliados com o uso da ferramenta de ACV aplicando a metodologia de expansão do sistema. Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar para outro tipo de carga o impacto do uso do catalisador em reações de degradação de resíduos plásticos. Resíduos de embalagem de produtos alimentícios e de bebidas e o catalisador SO_4/SnO_2 foram utilizados na reação catalítica. O estudo comparativo mostrou mais uma vez que o uso do catalisador em processos de pirólise de materiais poliméricos pode não ser vantajoso, conferindo maior impacto em termos ambientais quando comparado ao processo somente térmico. No caso da degradação dos resíduos de PEAD, o processo térmico recuperou mais parafinas e olefinas, enquanto o processo catalítico gerou mais gases e nenhum sólido. Além disso, o processo térmico recuperou maior quantidade de naftenos e oxigenados. Pode-se perceber mais uma vez que a presença do catalisador levou a reação de degradação mais adianta, ou seja, craqueou os produtos da pirólise térmica levando a maiores quantidades de mais leves. O blend de produtos foi, portanto, diferente e os impactos ambientais foram maiores para o processo que utilizou catalisador. Mais uma vez, assim, o processo que fez uso do catalisador não foi benéfico em termos de impacto ambiental comparado ao processo sem o uso do mesmo. Este resultado parece contraditório, uma vez que a literatura, de forma geral, coloca o catalisador como sempre vantajoso e benéfico para os processos. No entanto, de forma global, os impactos ambientais dos diferentes produtos obtidos não foi favorável, prevalecendo o processo apenas térmico.

A fim de avaliar a sensibilidade dos resultados obtidos no estudo comparativo das pirólises térmica e catalítica do PEAD, foram inseridos os compostos oxigenados na avaliação de impactos comparativa entre os dois processos. Inicialmente, os compostos oxigenados não foram considerados por não ter sido encontrada uma correlação direta na base de dados do Ecoinvent. Foi realizada, entretanto, uma aproximação, em que o composto metil etil cetona foi utilizado, uma vez que a maioria dos compostos oxigenados

produzidos foram cetonas. Os resultados da análise de sensibilidade, no entanto, foram pouco significativos e não acarretaram em mudanças na avaliação de impactos entre os dois processos. O processo catalítico, portanto, continuou apresentando maior impacto ambiental na maioria das categorias avaliadas.

O estudo 05 foi realizado com o objetivo de comparar o processo de reciclagem química com outras técnicas de reciclagem e de destinação de resíduos sólidos. Existem ainda muitas questões não elucidadas com relação a melhor técnica para recuperar os resíduos e, principalmente, existe falta de informação a respeito de dados brasileiros. Foram comparadas, portanto, as técnicas de reciclagem mecânica, reciclagem energética, reciclagem química e aterro sanitário para uma amostra de resíduos sólidos urbanos do estado do rio de janeiro. A escolha por se utilizar resíduos sólidos urbanos foi feita com o intuito de realizar um estudo mais abrangente e aplicável a realidade de cidades e regiões, tornando os resultados ainda mais significativos. Uma série de considerações precisaram ser realizadas a fim de tornar os cenários comparáveis. Novamente, a metodologia de expansão do sistema foi adotada, equalizando as entradas e saídas de todos os cenários. Estes foram construídos respeitando as características de cada técnica, como por exemplo, a reciclagem mecânica que é viável apenas para alguns tipos de materiais plásticos, enquanto outras frações de resíduos foram destinadas ao aterro sanitário, e a reciclagem química do PET que não é indicada, sendo este resíduo então encaminhado à reciclagem mecânica. Dados da literatura foram considerados, auxiliando a construção dos cenários e o estudo de ACV pôde então ser definido, considerando como função a disposição de 1 ton de RSU e a produção de pós-consumo reciclado (PCR) ou de plástico virgem, de nafta de resíduo ou de nafta de petróleo e de eletricidade. Todos os processos, portanto, tiveram que seguir esta função múltipla. Após a construção dos cenários e as corretas equalizações dos mesmos, a análise de ciclo de vida comparativa foi realizada. Os resultados foram bem interessantes. Como mostrado nos estudos encontrados na literatura, mais uma vez o aterro sanitário não se mostrou como uma opção favorável em termos ambientais e os processos de reciclagem devem, portanto, ter preferência quando possível.

Os dois cenários de reciclagem energética, um em que a coleta seletiva dos resíduos é considerada previamente à queima dos resíduos e o outro em que a mistura de RSUs é encaminhada diretamente ao incinerador sem qualquer separação prévia, apresentaram resultados bastante semelhantes para todas as categorias de impacto. Os resultados para as categorias aquecimento global e toxicidade humana eram esperados

uma vez que estão relacionados às emissões de substâncias tóxicas provenientes da queima de resíduos em fornos de incineração de resíduos sólidos. A exposição à essas substâncias gera riscos à saúde humana e à camada de ozônio que protege a superfície da Terra, causando, portanto, elevado impacto ambiental.

O cenário de reciclagem mecânica apresentou bom desempenho ambiental de forma geral na maioria das categorias de impacto. Este resultado já era esperado uma vez que esta técnica é considerada de baixo impacto ambiental quando comparada a outras técnicas (WRAP, 2008; Yabar, et al., 2007; Rigamonti, et al., 2014). Sabe-se, no entanto, que a reciclagem mecânica não consegue processar todos os tipos de resíduos plásticos, mas apenas em torno de 25 a 30% atualmente no Brasil, sendo, portanto, uma técnica ao mesmo tempo eficiente, porém, limitada. Ela apresentou pior desempenho ambiental nas categorias depleção da camada de ozônio, ocupação do solo e transformação da terra. Quando se avaliaram as emissões de CO₂ equivalente, no entanto, a reciclagem mecânica foi o processo que menos contribuiu para o aquecimento global.

A técnica de reciclagem química também apresentou, de forma geral, bom desempenho na maioria das categorias avaliadas. A única categoria em que o cenário de reciclagem química apresentou o pior desempenho ambiental foi no uso da água. Apesar de ter sido apenas em uma categoria, vale destacar que se viveu no Brasil nos anos de 2014 e 2015 uma crise hídrica bastante preocupante, em que os níveis de diversos reservatórios importantes, principalmente na região Sudeste, abaixaram significativamente. Em 2016, as reservas começaram a normalizar, porém, a água é um recurso que mantém todos sempre alertas quanto a sua escassez. Portanto, deve-se atentar para esta categoria caso ela seja importante para a região em estudo.

Por fim, conclui-se que a reciclagem química de resíduos plásticos consiste em uma técnica excelente para a recuperação de resíduos plásticos, permitindo a obtenção de produtos que possuem valor de reuso e são aplicados em outros processos químicos. A ferramenta de ACV aplicada com a metodologia de expansão do sistema se mostrou bastante eficiente em auxiliar a tomada de decisão quanto às diversas variáveis que o processo possui. A comparação de sistemas distintos com múltiplas funções é um grande desafio ainda e a técnica de expansão do sistema é ainda a mais adequada (ISO, 2009), mesmo parecendo introduzir incertezas nos resultados obtidos. Vale lembrar que a metodologia de expansão do sistema em ACV vem sendo aplicada a estudos de casos na área de gestão de resíduos, no entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que aplicassem a resíduos plásticos no Brasil. Além disso, existe pouca informação com

relação a técnica de reciclagem química no Brasil e um estudo como este apresentado nesta tese de doutorado traz contribuições significativas para pesquisadores, empresas e instituições deste segmento. Sem dúvida existem ainda muitas incertezas e considerações que precisam ser definidas com mais clareza, no entanto, este foi um primeiro passo permitindo que novos estudos sejam realizados, como colocado a seguir.

Para trabalhos futuros, sugere-se realizar mais estudos comparativos com diferentes cargas e condições, ampliando o espectro de avaliação. Pode-se por exemplo, estudar outras faixas de temperaturas para misturas distintas, com diferentes composições e/ou contaminantes. Outra sugestão consiste em obter dados primários de separação de resíduos para a reciclagem mecânica e energética. Estes dados foram obtidos da literatura, alguns de outros países, com características diferentes do que se encontra no Brasil. Esta consideração pode diminuir o grau de incerteza do estudo.

A comparação com aterro sanitário pode ser feita para aterros com geração e reaproveitamento do biogás para geração de eletricidade. Esta consideração pode ser bem interessante, retirando o aterro da posição menos favorável, uma vez também que já existem aterros sanitários que realizam esta função.

Sugere-se também coletar e analisar por GC-MS a corrente gasosa das reações de pirólise térmica e catalítica. Como colocado, estes dados foram obtidos da literatura, pois não foram realizados nos estudos no laboratório da COPPE/UFRJ. No entanto, esta análise é totalmente possível e pode aumentar a confiabilidade dos dados. A caracterização e reaproveitamento dos resíduos sólidos provenientes das pirólises também pode ser realizada, uma vez que podem ser aproveitados na indústria cimenteira, reduzindo ainda mais o impacto ambiental da reciclagem química.

Pode-se utilizar outros catalisadores para avaliar o efeito nas reações de degradação. Sabe-se que diferentes catalisadores possuem características distintas e podem trazer outros resultados para as avaliações de impacto comparativas. Outra sugestão interessante é realizar estudos comparativos com outra técnica de reciclagem química como gaseificação, hidrocraqueamento, solvólise e polimerização *in situ*. Apesar da pirólise ser a técnica mais simples e prática à primeira vista, é de extrema importância registrar os dados de um estudo mais amplo. A gaseificação, por exemplo, permite obter outros tipos de produtos que podem ter um impacto ambiental mais favorável modificando totalmente o estudo de avaliação comparativa. Por fim, foi realizado a avaliação de impactos apenas ambientais. Sabe-se que indicadores econômicos e sociais são extremamente importantes e devem ser levados em consideração quando se deseja

tomar a decisão quanto a uma determinada rota tecnológica. Quando da posse de todos os indicadores, um estudo de otimização pode ser realizado colocando a variável de maior interesse na função objetivo que se deseja minimizar, obtendo assim um estudo mais completo.

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

- ABIPLAST. 2014. Perfil 2013 - Indústria brasileira de transformação de material plástico. s.l. : ABIPLAST, 2014. Relatório Anual.
- ABIPLAST. 2015. *Perfil 2014 - Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*. Abiplast - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. 2015.
- ABRELPE. 2012. *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2012*. Abrelpe. 2012. Panorama anual - Edição especial 10 anos.
- ABRELPE. 2013. *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2013*. Abrelpe. 2013. Panorama anual.
- ACHILIAS, D.S., et al. 2007. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Macromolecular Materials and Engineering*. 2007, Vol. 292, pp. 923-934.
- AGAMATHU, P. 2012. *Waste Management and Recycling Performance Indicators: Priorities and Challenges*. Institute of Biological Sciences, University of Malaya. Kuala Lumpur : s.n., 2012.
- AGUADO, J., SERRANO, D. P. 1999. *Feedstock recycling of plastic wastes*. 1a. s.l. : Royal Society of Chemistry, 1999. p. 206. ISBN-13: 978-0854045310.
- AGUADO, J., et al. 2007. Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. *Journal Anal. of Applied Pyrolysis*. 2007, Vol. 78, pp. 153-161.

- AGUADO, J., et al. 2007. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007, Vol. 79, pp. 415-423.
- AGUADO, J., SERRANO, D. P., ESCOLA, J. M. 2006. Catalytic Upgrading of Plastic Wastes. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- AGUADO, J., SERRANO, D.P., SAN MIGUEL, G. 2007. European Trends in the Feedstock Recycling of Plastic Wastes. *Global Nest Journal*. 2007, pp. 12-19.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P. e Baeyens, J. 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 2009, pp. 2625 - 2643.
- AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. 2014. *Economic Impact of Plastics-to-Oil Facilities in the U.S.* American Chemistry Council. 2014.
- ANTONOPOULUS, I. -S., et al. 2013. Applying waste management scenarios in the Peloponnese region in Greece: a critical analysis in the frame of life cycle assessment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013, Vol. 20, pp. 2499 - 2511.
- APARCANA, S., SALHOFER, S.. 2013. Application of a methodology for the social life cycle assessment of recycling systems in low income countries: three Peruvian case studies. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2013, Vol. 18, 15, pp. 1116 - 1128.
- ARCHIPAVAS, J. N. 2012. Serviços ambientais: corrigindo falhas de mercado. *IPEA*. 2012, Vol. 9, 75.
- ARENA, U., MASTELLONE, M L. 2006. Fluidized Bed Pyrolysis of Plastic Wastes. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic: Converting Waste Plastics into Diesel and other Fuels*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

- ARENA, U., MASTELLONE, M. L. 2009. *Fluidized bed gasification of RDF and PDF*. s.l. : AMRA center, 2009. Scientific Report.
- ARENA. 2005. Fluidized Pyrolysis and Gasification of Solid Wastes. *Processes of Industrial Fluidization South Africa*. 2005, pp. 53-68.
- ARENA, U. 2012. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste management*. 2012, Vol. 32, pp. 625-639.
- ARENA, U., ARDOLINO, F., DI GREGORIO, F. 2015. A life cycle assessment of environmental performances of two combustion- and gasification-based waste-to-energy technologies. 2015, Vol. 41, pp. 60 - 74.
- ARENA. 2015. A life cycle assessment of environmental performances of two combustion- and gasification-based waste-to-energy technologies. 2015, Vol. 41, pp. 60 - 74.
- ARIMATÉIA JR, H. 2017. *Pirólise de misturas plásticas*. Rio de Janeiro : PEQ/COPPE/UFRJ, 2017. p. 126, Dissertação de Mestrado.
- ASADULLAH, M., et al. 2002. Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized-bed reactor. *Journal of Catalysis*. 2002, Vol. 208, pp. 255-259.
- ASSIS, B. B. 2009. *Avaliação do Ciclo de Vida do Produto como ferramenta para o Desenvolvimento Sustentável*. UFJF. Juiz de Fora : s.n., 2009. Monografia.
- ASTRUP, T. F., et al. 2015. Life cycle assessment of thermal Waste-to-Energy technologies: Review and recommendations. *Wste Management*. 2015, Vol. 37, pp. 104 - 115.
- AZAPAGIC, A., CLIFT, R. 1999. The application of life cycle assessment to process optimisation. *Computers and Chemical Engineering*. 1999, Vol. 23, pp. 1509 - 1526.
- AZAPAGIC, A. 1996. *Environmental system analysis: The application of linear programming to Life Cycle Assessment*. University of Surrey. 1996. Ph.D dissertation.

- AZAPAGIC, A. 1999. Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation. *Chemical Engineering Journal*. 1999, Vol. 73, pp. 1 - 21.
- AZNAR, M. P., et al. 2006. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Processing Technology*. 87, 2006, Vol. 5.
- BARE, J. C., et al. 2000. Life cycle impact assessment midpoints vs. endpoints: the sacrifices and the benefits. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2000, Vol. 5, 5.
- BELGIORNO, V. 2003. Energy from gasification of solid wastes. *Waste management*. 2003, Vol. 23, pp. 1-15.
- BELL, S., MORSE, S. 2008. *Sustainability Indicators - Measuring the Immeasurable?* 2nd. Londres : Earthscan, 2008.
- BELTON, V., STEWARD, T. 2002. *Multiple criteria decision analysis: An integrated approach*. Boston : Kluwer, 2002.
- BEZERRA, I. X. B., CARVALHO, R. J. M de. 2011. Construção de um Sistema de Indicadores de Desempenho em Ergonomia de Construção de Edifícios: Um Modelo para Alcançar a Excelência no Desempenho Empresarial. *Revista Eletrônica de Sistemas & Gestão*. 2011, Vol. 6, pp. 312-326.
- BLENGINI, G. A., et al. 2012. Participatory approach, acceptability and transparency of waste management LCAs: case studies of Torino and Cuneo. *Waste management*. 2012, Vol. 32, pp. 1712 - 1721.
- BOCCANFUSO, L. 1993. *Separation of Mixed Plastic Waste using Electrostatics*. Ontario : Ministry of Environmental and Energy, 1993.
- BOSSEL, H. 1999. *Indicators for sustainable development: theory, method, applications*. s.l. : International Institute for Sustainable Development, 1999.

- BOVEA, M. D., POWELL, J. C. 2006. Alternative scenarios to meet the demands of sustainable waste management. *Journal of Environmental Management*. 2006, Vol. 79, pp. 115 - 132.
- BRAAT, L. 1991. The predictive meaning of sustainability indicators. [A. do livro] O. Kulk e H. Verbruggen. *Search of Indicators of Sustainable Development*. s.l. : Kluwer Academic Publishers, 1991.
- BRASKEM. 2015. *Avaliação de Ciclo de Vida - Estudo Comparativo entre copos descartáveis e copos reutilizáveis*. Braskem. 2015.
- BRASKEM. 2016. *Comparação do desempenho ambiental de duas formas de destinação final de Rejeitos com aproveitamento energético, usando ACV: Aterro Sanitário e Incineração*. 2016. p. 95.
- BREMS, A., et al. 2013. Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. *Natural Science*. 2013, Vol. 5, pp. 695-704.
- BROGAARD, L. K., et al. 2014. Evaluation of life cycle inventory data for recycling systems. *Resources, Conservation and Recycling*. 2014, Vol. 87, pp. 30 - 45.
- BROWN, M. T., BURANAKARN, V. 2003. Emergy indices and ratios for sustainable material cycles and recycle options. *Resources, Conservation and Recycling*. 2003, Vol. 38, pp. 1 - 22.
- BUEKENS, A. G., HUANG, H. 1998. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*. 1998, pp. 163-181.
- BUEKENS, A. G. 2006. Introduction to Feedstock Recycling of Plastics. [book auth.] J. Scheirs and W. Kaminsky. *Introduction to Feedstock Recycling of Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Edithvale : John Wiley Sons, Ltd, 2006, p. 792.
- BUEKENS, A. G., CAEVEL, B. D., VOS, M. D. 1999. Waste Plastics as a Source of Petrochemical Processes. *Petrochemical Processes*. 1999.

- BURTRAW, D., STERNER, T. 2009. *Climate Change Abatement: Not "Stern" Enough?* s.l. : Ian Parry, www.rff.org, April de 2009.
- BUTTLER, E., DEVLIN, G., McDONNEL, K. 2011. Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the Art and Recent Laboratory Research. *Waste Biomass Valor.* 2011, pp. 227-255.
- CABEZAS, H., BARE, J. C., MALLICK, S. K. 1999. Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm—full version. *Computers and Chemical Engineering.* 1999, Vol. 23, pp. 623 - 634.
- CABEZAS, H., et al. 2004. Sustainability: Ecological, Social, Economic, Technological, and Systems Perspectives. [A. do livro] S. K. Sikdar, P. Glavic e R. Jain. [ed.] S. K. Sikdar. *Technological Choices of Sustainability.* s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, p. 447.
- CALLADO, A. L. C., FENSTERSEIFER, J. E. 2009. Indicadores de Sustentabilidade. [A. do livro] J. De L. Albuquerque. *Gestão Ambiental e Responsabilidade Social: conceitos, ferramentas e aplicações.* São Paulo : Editora Atlas, 2009, pp. 213 - 234.
- CAMPOS, M. G. 2012. *Abordagem de Ciclo de Vida na Avaliação de Impactos Ambientais no Processamento Primário Offshore.* UFRJ. 2012. Projeto Final.
- CAPEL, C. 2008. Waste sorting - A look at the separation and sorting techniques in today's european market. *Waste management world.* 2008. <https://waste-management-world.com/a/waste-sorting-a-look-at-the-separation-and-sorting-techniques-in-todayrsquos-european-market>.
- CARADINALE, B. J., et al. 2012. Biodiversity Loss and its Impact on Humanity. *Nature.* Junho de 2012, Vol. 486, pp. 59 - 67.
- CAVALETT, O., et al. 2013. Comparative LCA of ethanol versus gasoline in Brazil using different LCIA methods. 2013, Vol. 18, pp. 647 - 658.

- CAVICHIOLO, J. R., BIAGI, J.D., JUNIOR, A. M.. 2014. *Consumo específico de energia térmica de um secador de microondas com circulação de ar quente na secagem de bagaçod e laranja*. s.l. : XLII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 2014.
- CHANG, Y., YEH, C. 2001. Evaluating Airline Competitiveness Using Multiattribute Decision Making. *Omega*. 2001, Vol. 29, pp. 405 - 415.
- CHEHEBE, J. R. 1998. *Análise de Ciclo de Vida de Produtos*. Rio de Janeiro : Qualitymark, 1998.
- CHEN, J. et al. 2014. Kinetics of alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) in sub- and super-critical isooctyl alcohol to produce dioctyl terephthalate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014, Vol. 106, pp. 99-103.
- CHRISTENSEN, T. H., et al. 2007. *Experiences on the use of LCA-modelling (EASEWASTE) in waste management*. Lyngby : Technical University of Denmark, 2007.
- CIPRIOTI, S. V., et al. 2016. Thermal and catalytic pyrolysis of a mixture of plastics from small waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Waste management*. 2016, Vol. 54, pp. 143-152.
- ÇIT, I., et al. 2010. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. 2010, Vol. 64, pp. 817 - 834.
- COELHO, A. M. 2008. *Proposta para um Indicador Global de Avaliação da Sustentabilidade Ambiental de Empreendimentos*. Lisboa : Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, 2008.
- COMISSÃO EUROPEIA. 2009. *Impact Assessment Guidelines*. 2009.
- COMISSÃO EUROPEIA. 2002. *Socio-economic tool for Sustainability Impact Assessment: The Contribution of EU Research to Sustainable Development*. Bruxelas : s.n., 2002. Magazine.

- CONAMA. 1997. *Resolução CONAMA*. 1997. pp. 30841-30843.
- CONSONNI, S., VIGANÒ, F. 2010. A comparative analysis of two waste gasification technologies. *Symposium on Energy from Biomass and Waste*. 3rd, 2010.
- COZZANI, V., et al. 1997. Influence of gas phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1997, Vol. 36, pp. 342-348.
- CUCCHIELLA, F., D'ADAMO, I., GASTALDI, M. 2014. Sustainable management of waste-to-energy facilities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014, Vol. 33, pp. 719 - 728.
- DA SILVA, J. M. C., et al. 2008. *Impactos ambientais da Exploração e Produção de Petróleo na Bacia de Campos*, R.J. UFRJ. Brasília : IV Encontro Nacional da Anppas, 2008.
- DE AQUINO, C. F. 2013. *Produção de Eteno Verde: Substituição do Plástico Convencional*. Faculdade de Tecnologia de Araçatuba. 2013. Curso de Tecnologia de Biocombustíveis.
- DE FEO, G., MALVANO, C. 2009. The use of LCA in selecting the best MSW management system. *Waste Management*. 2009, Vol. 29, pp. 1901 - 1915.
- DE OLIVEIRA, M. C. B. R.. 2012. *Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas da reciclagem no Brasil*. s.l. : PPE/COPPE/UFRJ, 2012. Dissertação de Mestrado.
- DEMIRBAS, A. 2004. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, pp. 97-102.
- DENKSTATT. 2014. *Criteria for eco-efficient (sustainable) plastic recycling and waste management*. Plastic Europe. Viena : s.n., 2014.

- Di Maria, F., MICALE, C. 2014. A holistic life cycle analysis of waste management scenarios at increasing source segregation intensity: The case of an Italian urban area. *Waste Management*. 2014, Vol. 34, pp. 2382 - 2392.
- DIREÇÃO GERAL DO AMBIENTE. 2000. *Proposta para um Sistema de Indicadores de Desenvolvimento Sustentável*. 2000.
- DISPONS, J. 2006. Continuous Thermal Process for Cracking Polyolefin Wastes to Produce Hydrocarbons. [A. do livro] John Scheirs e Walter Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- DREYER, L. C., HAUSCHILD, M. Z., SCHIERBECK, J. 2006. A framework for social life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment*. 2006, Vol. 11, 2, pp. 88 - 97.
- EIK, A., et al. 2002. *Eco-efficiency in Recycling Systems: Evaluation Methods & Case Studies for Plastic Packaging*. Trondheim : NTNU, 2002.
- EKVALL, Tomas e Finnveden, Göran. 2001. Allocation in ISO 14041— a critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2001, Vol. 9, 3, pp. 197 - 208.
- ELCOCK, D. 2007. *Life-Cycle Thinking for the Oil and Gas Exploration and Production Industry*. ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Illinois : ARGONNE NATIONAL LABORATORY, 2007.
- ELPN - Escritório de Licenciamento das Atividades de Petróleo e Nuclear. 2004. *Interferência da Atividade de Petróleo na Pesca: Aspectos do Licenciamento*. ELPN. 2004.
- EPA. 2009. *United States Environmental Protection Agency*. [Online] 2009. www.epa.gov.
- EPA. 1999. *Consideration Of Cumulative Impacts In EPA Review of NEPA Documents*. s.l. : U.S. Environmental Protection Agency, Office of Federal Activities (2252A), 1999.

- EPA. 2015. http://www.epa.gov/nrmrl/std/war/sim_war.htm. s.l. : EPA, 2015.
- EPA. 2006. Life Cycle Impact Assessment. [A. do livro] Scientific Applications International Corporation (SAIC). *Life Cycle Assessment: Principles and Practice*. s.l. : National Risk Management Research Laboratory Office of Reserach and Development (EPA), 2006.
- EPA. 2013. *Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States: Facts and Figures for 2011*. Solid Waste and Emergency Response, United States Environmental Protection Agency. Washington : EPA, 2013.
- ESTALEIROS DO BRASIL S. A. 2011. *Relatório de Impacto Ambiental - RIMA, Estaleiro São José do Norte/RS*. EBR. São José do Norte/RS : s.n., 2011. RIMA.
- EUROSTAT. <http://ec.europa.eu/eurostat/>. [Online] [Citado em: 15 de Julho de 2015.]
- FERMEGLIA, M., LONGO, G., TOMA, L. 2007. A Hierarchical Approach for the Estimation of Environmental Impact of a Chemical Process: from Molecular Modeling to Process Simulation. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2007, Vol. 24, pp. 1199-1204.
- FIGUEIRA, J., MOUSSEAU, V., ROY, B. 2005. Electre Methods. [A. do livro] J. Figueira, S. Greco e M. Ehrgott. *Multiple Criteria Decision Analysis: State of the Art Surveys*. Boston : Springer, 2005.
- FREIRE, L. C. da S. 2008. *Hidrodinâmica e ressuspensão de sedimentos em viveiros de camarão*. COPPE/UFRJ. 2008. Dissertação de MSc.
- FUNK, K., MILFORD, J., SIMPKINS, T. 2013. *Waste Not, Want Not: Analyzing the Economic and Environmental Viability of Waste-to-Energy (WTE) Technology for Site-Specific Optimization of Renewable Energy Options*. Joint Institute for Strategic Energy Analysis, National Renewable Energy Laboratory. Denver : s.n., 2013. Technical Report.
- GALLOPIN, G. 1997. *Indicators and their use: information for decision making*. s.l. : John Wiley & Sons Ltd, 1997.

- GARFORTH, A. A., et al. 2004. Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion Solid State Material Science*. 2004, Vol. 8, pp. 419 - 425.
- GAZEM, K. A. M., et al. 2005. A new method to assess the environmental risk of a chemical process. *Chemical Engineering and Processing*. 2005, Vol. 44, pp. 901 - 909.
- GOEDKOOOP, M., SPRIENSMA, R. 2001. *The eco-indicator 99: a damage oriented method for life cycle impact assessment - Methodology Report*. s.l. : Netherlands Pré Consultants, 2001. p. 132p.
- GOEDKOOOP, M. J., et al. 2009. *ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprise harmonized category*. 2009.
- GOEDKOOOP, M., et al. 2013. *Introduction to LCA with SimaPro*. PRé Consultants. 2013. Manual.
- GOEDKOOOP, M., et al. 2013. *ReCipe 2008 - A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level*. PRé-Consultants. 2013. Characterization.
- GOUZEE, N., MAZIJN, B., BILHARZ, S. 1995. *Indicators of Sustainable Development for Decision-Making*. Report of the Workshop of Ghent. Ghent : UN Commission on Sustainable Development. Federal Planning Office of Belgium. Brussels., 1995.
- GRACE, J. 1986. Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1986, Vol. 64, pp. 353-363.
- GRIMSHAW, A. J., LAGO, A. 2010. *Small Scale Energos Gasification Technology*. Venice : CISA Publisher, 2010. ISBN 978-88-6265-008-3.
- GROSSO, M., et al. 2011. Material and energy recovery in integrated waste management systems. an evaluation absed on life cycle assessment. *Waste Management*. 2011, Vol. 31, pp. 2092 - 2101.

- GUIMARÃES, L. T., MAGRINI, A. 2008. A Proposal of Indicators for Sustainable Development in the Management of River Basins. *Water Resource Management*. 2008, Vol. 22, pp. 1191-1202.
- GUNINÉE, J. B., et al. 2001. *Life Cycle Assessment - An operational guide to the ISO standards*. VROM e CML. 2001.
- GUINÉE, J. 1999. *Danish-Dutch workshop on LCA methods*. CML, Leiden University. Leiden : s.n., 1999. Final Report.
- GUO J., GU F., ZHANG W., SUMMERS P. A., HALL P. 2017. From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on real-world case study. *Science of The Total Environment*. 2017, Vol. 601-602, 1, p. 1192-1207.
- GUNASEKERA, M. Y., EDWARDS, D. W. 2003. Estimating the Environmental Impact of Catastrophic chemical releases to the Atmosphere - An Index Method for Ranking Alternative Chemical Process Routes. *Trans IChemE*. 2003, Vol. 81, p. Part B.
- GURGEL, C. A. V., et al. 2013. Impactos da Extração do petróleo (óleo e gás) no Rio Grande do Norte, na Região do Alto do Rodrigues/RN. *HOLOS*. 2013, Vol. 3, ANO 29.
- HANKALIN, V., Helanti, V. e Isaksson, J. 2011. *High efficiency power production by gasification*. Cagliari : s.n., 2011. ISBN 978-88-6265-000-7.
- HEERMANN, C., SCHWAGER, F. J., WHITING, K. J. 2001. *Pyrolysis & Gasification of Waste. A Worldwide technology & Business Review*. Juniper Consultancy Services Ltd. 2nd, 2001.
- HEGMANN, G., et al. 1999. *Cumulative Effects Assessment Practitioners Guide*. Quebec : Canadian Environmental Assessment Agency, 1999.

- HESTIN, M., FANINGER, T., MILIOS, L. 2015. *Increased EU Plastics Recycling Targets: Environmental, Economic and Social Impact Assessment*. Plastics Recyclers Europe. 2015. Final Report.
- HOORNWEG, D., BHADA-TATA, P.. 2012. *A Global Review of Solid Waste Management*. Washington : The World Bank, 2012.
- HOPEWELL, J., DVORAK, R. e KOSIOR, E. 2009. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical transactions of the royal society B*. 2009, Vol. 364, pp. 2115-2126.
- IAIA. 1999. *Principles of Environmental Impact Assessment Best Practice*. Institute of Environmental Assessment. s.l. : INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR IMPACT ASSESSMENT AND INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ASSESSMENT, 1999.
- IBICT. 2017. *Programa Brasileiro de Avaliação de Ciclo de Vida*. [prod.] Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia. 2017.
- ILCD. 2011. *Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European Context, Handbook*. 2011.
- INCULET, I. I., CASTLE, G. S. P., BROWN, J. D. 1994. *Electrostatic Separation of Mixed Plastic Waste*. US 5289922 1 de Mar de 1994.
- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. 2006. Environmental management — Life cycle assessment - principals and framework. 2a ISO 14040:2006. 2006. Norma NBR ISO 14040.
- IPCC. 2011. Intergovernmental Panel on Climate Change. [Online] 2011. www.ipcc.ch.
- ISFR. 2002. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques*. Ostend, Bélgica : s.n., 2002.
- JOE G. B., SPRINGDALE, A. 1992. *Separation Tank*. US 5100545 31 de Mar de 1992.

JORGE

JRC CO

JUNG,

JURAS

KAMIN

KAMIN

KAMIN

KAMIN

KAY, D

- JORGENSEN, A. et al. 2008. Methodologies for Social Life Cycle Assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2008, Vol. 13, pp. 96 - 103.
- JRC COMISSÃO EUROPEIA. 2012. *Characterisation factors of the ILCD recommended life cycle impact assessment methods. Database and Support information*. First Edition. Luxemburgo. Publication Office of the European Union. 2012.
- JUNG, G. C., FONTANA, A. 2006. Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: converting waste plastics and diesel into other fuels*. s.l. : John & Wiley Sons, Ltd, 2006.
- JURAS, I. A. G. M. 2001. *A questão dos resíduos sólidos na Alemanha, França, na Espanha e no Canadá*. Câmara dos Deputados. 2001. Nota Técnica - Consultoria Legislativa.
- KAMINSKY, W., KIM, J-S. 1999. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999, pp. 127-134.
- KAMINSKY, W., PREDEL, M. 2000. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, Vol. 70, pp. 373-385.
- KAMINSKY, W. 2006. The Hamburg Fluidized-bed Pyrolysis Process to Recycle Polymer Wastes and Tyres. [A. do livro] W. Kaminsky e J. Scheirs. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. s.l. : Wiley Series in polymer Science, 2006.
- KAMINSKY, W., SCHLESSELMANN, B., SIMON, C. 1995. Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995, Vol. 32, pp. 19-27.
- KAY, D., GEISLER, C., STEDMAN, R. C. 2010. *What is Cumulative Impact Assessment and Why Does it Matter?* s.l. : Community & Regional Development Institute, 2010.

- KHANDKER, S. R., KOOLWAL, B. G., SAMAD, H. A. 2010. *Handbook on Impact Evaluation - Quantitative Methods and Practices*. Washington DC : The World Bank, 2010.
- KIKER, G. A., et al. 2005. Application of multicriteria decision analysis in environmental decision making. *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2005, Vol. 1, pp. 95 - 108.
- KIRAN, N., EKINCI, E., SNAPE, C. E. 2000. Recycling of plastic wastes via pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*. 2000, Vol. 29.
- KIRKEBY, J.T.; BIRGISDOTTIR, H., HANSEN, T.L., CHRISTENSEN, T. H., 2006. Environmental assessment of solid waste systems and technologies: EASEWASTE *Waste Management*, Vol. 24, pp.3^a15.
- KISHORE, K., VERNEKER, V. R. Pai. 1976. Correlation between heats of depolymerization and activation energies in the degradation of polymers. *Polymers Letter Edition*. 1976, Vol. 14, pp. 761-765.
- KUMAR, S., PANDA, A. K., SINGH, R. K. 2011. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011, pp. 893-910.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O. 1991. *Fluidization Engineering*. ilustrada, revisada. s.l. : Butterworth-Heinemann, 1991. p. 491.
- LAURENT, A., CLAVREUL, J., BERNSTAD, A., BAKAS, I., NIERO, M., GENTIL, E., CHRISTENSEN, T.H., HAUSCHILD, M. Z., 2014. Review of LCA studies of solid waste management systems - Part II: Methodological guidance for a better practice. *Waste Management* 2014, Vol. 34, 3, pp. 589-606.
- LEE, K-H. 2006. Thermal and Catalytic Degradation of Waste HDPE. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

- LEE, K-H., et al. 2003. Thermal and Catalytic Degradation of Waste High-density Polyethylene (HDPE) using spent FCCCatalyst. *Korean Journal Chem. Eng.* 2003, Vol. 20, pp. 693-697.
- LEONARDO, V. S. 2003. Indicadores de Desempenho como Instrumento de Avaliação da Gestão Ambiental. *Contabilidade Vista & Revista.* 2, 2003, Vol. 14, pp. 29-41.
- LI, Y., et al. 2003. Evaluating waste treatment, recycle and reuse in industrial system: an application of the eMergy approach. *Ecological Modelling.* 2003, Vol. 160, pp. 13 - 21.
- LIAMSANGUAN, C., GHEEWALA, S. H. 2008. The holistic impact of integrated of solid waste management on greenhouse gas emissions in Phuket. *Journal of Clean Production.* 2008, Vol. 16, pp. 1865 - 1871.
- LIFE CYCLE INITIATIVE. 2017. <http://www.lifecycleinitiative.org>. [Online] julho de 2017.
- LÓPEZ, A., et al. 2011. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal.* 2011, pp. 62-71.
- LOPEZ, G., BARBARIAS, I., ARTEXTE, M., ARRERGI, A., BILBAO, J., OLAZAR, M. 2018. Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production. *Energy Conversion and Management.* 2018, v.156, pp. 575-584
- LORA, E. E. S., et al. 2012. Gaseificação e Pirólise para a Conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. [A. do livro] E. E. S. Lora e O. Venturi. *Biocombustíveis.* s.l. : Interciência, 2012, 6.
- LUDLOW-PALAFIX, C., CHASE, H. A. 2006. Microwave Pyrolysis of Plastic Wastes. [A. do livro] John Scheirs e Walter Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Wastes Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels.* s.l. : John Wiley & Sons, Ltd., 2006.

- LUORANEN, M. et al. 2009. Comparison of energy and material recovery of household waste management from the environmental point of view – Case Kaunas, Lithuania. 2009, Vol. 29, pp. 938 - 944.
- LUZ, B. . 2017. Economia circular Holanda: Brasil: da teoria à prática. 1ª edição. Rio de Janeiro: Exchange 4 change Brasil, 2017.
- MA, H-W., HUNG, M-L., CHAO, C-W. 2009. Screening the Life-Cycle Impact Assessment methods and modifying environmental impact model to determine environmental burdens. 2009, Vol. 19, 3, pp. 155-164.
- MACKAY, M. E., FLETCHER, B. L. 1996. A model of plastics recycling: does recycling reduce the amount of waste? *Resources, Conservation and Recycling*. 1996, Vol. 17, pp. 141 - 151.
- MANO, E. B., MENDES, L. C. 1999. *Introdução a polímeros*. 2ª. SãoPaulo : s.n., 1999.
- MANOS, G. 2006. Catalytic Degradation of Plastic Waste to Fuel over Microporous Materials. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and other Fuels*. s.l. : Wiley Series in Polymer Science, 2006.
- MANOS, G., GOBIN, K. 2004. Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, Vol. 83, pp. 267 - 279.
- MANOS, G., GOBIN, K. 2004. Thermogravimetric study of polymer catalytic degradation over microporous materials. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, Vol. 86, pp. 225 - 231.
- MANOS, G., GOBIN, K., AKPANUDOH, N. S. 2005. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, Vol. 235, pp. 67 - 73.

- MARCOTTE, M., MAXIME, D., ARCAND, Y. 2006. Development of eco-efficiency indicators for the Canadian food and beverage industry. *Journal of Cleaner Production*. 2006, Vol. 14, pp. 636-648.
- MARIANO, J. B. 2001. *Impactos ambientais do Refino do Petróleo*. PPE/COPPE/UFRJ. 2001. Dissertação de MSc.
- MARRANO, J. J. 2003. *Gasification and Supporting Technologies*. U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory. 2003. pp. 53.
- MARTINI, P. R. R. 2009. *Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos*. Universidade de Santa Maria. 2009. Dissertação de Mestrado.
- MASSARUTTO, A. 2015. Economic aspects of thermal treatment of solid waste in a sustainable WM system. 2015, Vol. 37, pp. 45 - 57.
- MERRILD, H., LARSEN A.W., CHRISTENSEN, T. H., 2012. Assessing recycling versus incineration of key materials in municipal waste: the importance of efficient energy recovery and transport distances. *Waste Management* 2012, Vol. 32(5), pp. 1009 -1018.
- MILLER, S. J., SHAH, N., HUFFMAN, G. P. 2006. Production of Premium Oil Products from Waste Plastic by Pyrolysis and Hydroprocessing. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. 2006.
- MILNE, T. A., EVANS, R. J., ABATZOGLOU, N. 1998. *Biomass Gasifier 'Tars': Their Nature, Formation and Conversion*. Colorado : National Energy Laboratory, 1998.
- MIRANDA, D. S., DA SILVA, R. G., DE ALMEIDA, L. B. 2010. Impactos Ambientais da Exploração e Produção de Petróleo na Bacia de Campos, Bolsista de Valor. *Bolsista de Valor*. 2010, Vol. 1, pp. 133 - 138.
- MIRANDA, D. M. V. 2016. *Degradação térmica e catalítica dos polímeros poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)(ABS) e poliestireno de alto impacto (HIPS) oriundos de*

- resíduos eletroeletrônicos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro : s.n., 2016. p. 189, Dissertação de Mestrado.
- MISKOLCZI, N., et al. 2004. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, pp. 357-366.
- MORGAN, R. K. 2012. Environmental Impact Assessment: the state of art. *Impact Assessment and Project Appraisal*. 1, 2012, Vol. 30, pp. 5-14.
- MORRIS, J. 1996. Recycling versus incineration: an energy conservation analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 1996, Vol. 47, pp. 277-293.
- NESSI, S., RIGAMONTI, L., GROSSO, M. 2013. Discussion on methods to include prevention activities in waste management LCA. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2013, Vol. 18, pp. 1358 - 1373.
- NESTE, J., KARJALAINEN, T. P. 2013. *A literature review - The use of multi-criteria decision analysis in Environmental Impact Assessment*. s.l. : Imperia, 2013.
- NETWORK, F.. 2015. *Footprint Network*. 2015.
- NICHOLSON, A. L., et al. 2009. *End-of-life LCA allocation methods: open loop recycling impacts on robustness of material selection decisions*. MIT. s.l. : Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2009. IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology.
- NIJKAMP, P., MUDNA, G., RIETVELD, P. 1994. Qualitative multicriteria evaluation for environmental management. *Ecological Economics*. 1994, Vol. 10, pp. 97 - 112.
- NISHINO, J., et al. 2008. Catalytic degradation of plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-5. *Fuel*. 2008, Vol. 87, pp. 3681 - 3686.
- NIZAMI, A. S., et al. 2016. Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil. *Waste management*. 2016, Vol. 58, pp. 250-259.

ODUN

OECD

OECD

OECD

OLIVE

PAND

PAND

PERUO

PIEKA

- ODUM, H. T., ODUM, E. C. 1983. *Energy Analysis Overview of Nations*. Laxengurb : International Institute for Applied Systems Analysis, 1983. Working Paper.
- OECD. 1994. *Environmental Indicators: OECD Core Set*. Paris : Organisation for Economic Co-operation and Development, 1994.
- OECD. 1993. *OECD Core Set of Indicators for Environmental Performance Reviews - a synthesis report by the Group on the State of the Environment*. Organisation for Economic Co-Operation and Development. Paris : s.n., 1993.
- OECD. 2003. *OECD Environmental Indicators: Development, Measurement and Use*. s.l. : OECD - Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2003.
- OLIVEIRA, R. DE T. 2016. *Degradação termocatalítica de misturas de poliolefinas e biomassa*. Universidad Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro : s.n., 2016. p. 184, Dissertação de Mestrado.
- PANDA, A. K., KUMAR, S., SINGH, R. K. 2011. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources. Conservation and Recycling*. 2011, pp. 893-910.
- PANDA, A. K., SINGH, R. K., MISHRA, D. K. 2010. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products - a world prospective. *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2010, Vol. 14, pp. 233-248.
- PERUGINI, F., MASTELLONE, M. L., ARENA, U. 2005. A Life Cycle Assessment of Mechanical and Feedstock Recycling Options for Management of Plastic Packaging Wastes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2005, Vol. 24, 2, pp. 137 - 154.
- PIEKARSKI, C. M., et al. 2012. Métodos de Avaliação de Impactos do Ciclo de Vida: uma discussão para adoção de métodos nas especificidades brasileiras. *Gestão Industrial*. 2012, Vol. 8, 3, pp. 222 - 240.

- PIMENTEL, G., PIRES, S. H. 1992. Metodologias de Avaliação de Impacto Ambiental: Aplicações e seus Limites. *Revista de Administração Pública*. 1992, Vol. 26, 1, pp. 56-68.
- PINTO, F., et al. 1999. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999, pp. 39-55.
- PINTO, J. C. C. DA S., et al. 2012. *Impactos ambientais causados pelos plásticos*. Rio de Janeiro : e-papers Serviços Editoriais Ltda., 2012.
- PINTO, J. C. C. DA S., et al. 2009. In Situ Incorporation of Recycled Polymer in Suspension Polymerizations. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2009, Vol. 27, pp. 1125 - 1130.
- PINTO, J. C. C. DA S., et al. 2010. *Processo para reciclagem e produção de misturas de materiais poliméricos por incorporação in situ no processo de polimerização em suspensão. produtos resultantes do processo e usos desses produtos*. PI 1005616-5 02 de 09 de 2010.
- PINTO, J. C. C. DA S., et al. 2014. In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations. *Macromolecular Reaction Engineering*. 2014, Vol. 8, 1, pp. 46 - 60.
- PIRES, A., CHANG, N-B., MARTINHO, G. 2011. Reliability-based life cycle assessment for future solid waste management alternatives in Portugal. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2011, Vol. 16, pp. 316 - 337.
- PISTIKOPOULOS, E. N., STEFANIS, S. K., LIVINGSTON, A. G. 1996. *A methodology for minimum environmental impact analysis*. AIChE. New York : s.n., 1996. AIChE Symposium Series.
- PLASTIC WASTE MANAGEMENT INSTITUTE. 2009. *An Introduction to Plastic Recycling 2009*. Japão : PWMI, 2009. Annual Report.

- PLASTICS EUROPE. 2013. *Plastics - The Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data.* s.l. : Plastics Europe, 2013. Annual Report.
- PLASTICS EUROPE. 2014. *Plastics - The Facts 2014 - An analysis of European plastics production, demand and waste data.* Plastic Europe. 2014. Publicação.
- PLASTICS EUROPE. 2015. *Plastics - The Facts 2015 - An analysis of European plastics production, demand and waste data.* Plastics Europe. 2015.
- PLASTICS EUROPE. 2016. *Plastics - The Facts 2016 - An analysis of European plastic production.* s.l. : PlasticsEurope, 2016.
- PLASTIVIDA. 2012. *Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil.* Plastivida - Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. 2012.
- PLASTIVIDA. 2013. *Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plásticos no Brasil.* PLASTIVIDA. 2013. Relatório Anual.
- PODHORA, A. et al. 2013. The policy-relevancy of impact assessment tools: Evaluating nine years of European research funding. *Environmental Science and Policy.* 2013, Vol. 31, pp. 85-95.
- POHEKAR, S. D., RAMACHANDRAN, M. 2004. Application of multi-criteria decision making to sustainable energy planning—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2004, Vol. 8, pp. 365 - 381.
- PRÉ CONSULTANTS. 2010. *Product Ecology Consultants, SimaPro 7 Tutorial.* PRÉ Consultants bv. 2010. Tutorial.
- PRÉ CONSULTANTS. 2016. *PSimaPro Database Manual Methods Library, SimaPro Tutorial.* PRÉ Consultants bv. 2016
- RAMATHAN, R. 2001. A note on the use of the analytical hierarchy process for environmental impact assessment. *Journal of Environmental Management.* 2001, Vol. 63, pp. 27 - 35.

REBITZER, G., et al. 2004. Life cycle assessment: Part I: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environmental International*. 2004, Vol. 30, 5, pp. 701 - 720.

RIBEIRO, P. H. 2009. *Contribuição ao banco de dados brasileiro para apoio a avaliação do ciclo de vida: fertilizantes nitrogenados*. Escola Politécnica, USP. São Paulo : s.n., 2009. p. 375, Tese de Doutorado.

RICHARD, G. M., et al. 2011. Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011, Vol. 55, 4, pp. 472 - 482.

RIGAMONTI, L., et al. 2014. Environmental evaluation of plastic waste management scenarios. *Resources, Conservation and Recycling*. 2014, Vol. 85, pp. 42-53.

ROMERO, C. 1996. Multicriteria decision analysis and environmental economics: An approximation. *European Journal of Operational Research*. 1996, Vol. 96, pp. 81 - 89.

ROOZBEHANI, B., et al. 2014. Effect of temperature and catalyst loading on product yield in catalytic cracking of high density polyethylene (HDPE). *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014, Vol. 49.

ROZENDO, A. D. R. 2011. *Reciclagem Química do Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) pós consumo por aminólise e aplicação na síntese de poli(éster-amida)*. Rio de Janeiro : s.n., 2011. Dissertação de Mestrado.

SAATY, T. L. 1977. A Scaling Method for Priorities in Hierarchical Structures. *Journal of Mathematical Psychology*. 1977, Vol. 15, pp. 234 - 281.

SALAMONI, F. L., Gallon, A. V. e Tontini, G. 2006. *Os impactos no meio ambiente na industrialização do plástico: um estudo de caso*. FURB. Santa Catarina : s.n., 2006. III Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia.

- SÁNCHEZ, C. G. 2010. Tecnologia da Gaseificação - Introdução. *Tecnologia da Gaseificação de Biomassa*. 1a. s.l. : Átomo, 2010, p. 432.
- SCHEIRS, J., KAMINSKY, W. 2006. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Edithvale : John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- SCHEIRS, J. 2006. Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. 2006.
- SEDRAN, U., DE LA PUENTE, G., KLOCKER, C. 2002. Conversion of waste plastics into fuels - Recycling polyethylene in FCC. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, Vol. 36, pp. 279 - 285.
- SELINGER, A., STEINER, C., SHIN, K. 2003. *TwinRec - Bridging the gap of car recycling in Europe*. International Automobile Recycling Congress. Geneva : s.n., 2003. Trabalho em Congresso.
- SEO, E. S. M., KULAY, L. A. 2006. Life Cycle Assessment: Management tool for Decision-Making. *InterfacEHS*. 2006, Vol. 1, 1.
- SESOTEC. 2014. *Mixed plastics sorting*. 2014.
- SHAROBEM, T. T. 2010. *Tertiary Recycling of Waste Plastics: An Assessment of Pyrolysis by Microwave Radiation*. s.l. : Department of Earth and Environmental Engineering - Columbia University , 2010. Thesis.
- SHARRAT, P. N., et al. 1997. Catalytic Conversion of Polyolefins to Chemicals and Fuels over Various Cracking Catalysts. *Energy & Fuels*. 1997, Vol. 12, pp. 767 - 774.
- SHOJI, T., et al. 2001. Waste plastics recycling by an entrained-flow gasifier. *Journal of Material Cycles Waste management*. 2001, Vol. 3, pp. 75-81.

- SICHE, R., et al. 2007. Índices versus indicadores: precisões conceituais na discussão da sustentabilidade de países. *Ambiente e Sociedade*. 2, 2007, Vol. 10.
- SIKDAR, S. K., GLAVIC, P., JAIN, R. 2004. *Technological Choices of Sustainability*. [ed.] S. K. Sikdar. s.l. : Springer, 2004.
- SIKDAR, S. K. 2015. *Environmental Engineering and Sustainability for Engineers*. National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati : s.n., 2015. Course.
- SIMAPRO. 2017. [<https://simapro.com/>] s.l. : PRé Consultants, 2017.
- SIMON, C. M., KAMINSKY, W., SCHLESSELMANN, B. 1996. Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1996, Vol. 38, pp. 75 - 87.
- SPILEMAECKERS, S., et al. 2004. *Integrated product assessment - The development of the label sustainable development for products ecological, social and economical aspects of integrated product policy*. Belgian Science Policy. Belgium : s.n., 2004.
- SPRINGDALE, J. G. B., et al. 1994. *Separating device for cellulosic and thin plastics materials*. US 5351895 4 de Out de 1994.
- STANTEC CONSULTING Ltd. 2011. *Waste to Energy - A Technical Review of Municipal Solid Waste Thermal Treatment Practices*. 2011. Final Report.
- STARREVELD, P. F., VAN IRELAND, E. C. 1994. Recycling of Plastics: A Materials Balance Optimization Model. *Environmental & Resources Economics*. 1994, Vol. 4, 3, pp. 251 - 264.
- STEWART, M., PETRIE, J. G. 1996. Life cycle assessment for process design - the case of minerals processing. [A. do livro] M. A. Sánchez, F. Vergara e S. H. Castro. *Clean technology for the mining industry*. s.l. : University of Concepcio, 1996, pp. 67 - 81.

TAKE

TAMI

THOM

TUKK

UCR

UGAY

UMW

UNEP

UNEP

VALT

- TAKEDA, A. 2008. *Levantamento de Métodos de Avaliação de Impactos de Ciclo de Vida (AICV) e Análise Comparativa dos Métodos Utilizados*. Universidade de São Carlos. São Paulo : s.n., 2008.
- TAMBORRA, M. 2002. *Socio-economic Tools for Sustainability Impact Assessment*. s.l. : Comissão europeia, 2002. Booklet.
- THOMAS, J. E. 2001. *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*. Rio de Janeiro : Editora Interciência, 2001.
- TUKKER, A., et al. 1999. *Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins)*. s.l. : TNO Institute of Strategy, technology and Policy, 1999. Final Report.
- UCR - University of California. 2009. *Evaluation of emissions from thermal conversion technologies processing municipal solid waste and biomass*. Bioenergy Producers Ass., University of California. 2009. Final Report. Available on www.bioenergyproducers.org/documents/ucr_emissions_report.pdf.
- UGAYA, C. M. L., MACHADO, M. A., JUNIOR, A. C. 2007. *Incorporação de indicadores sociais na avaliação de ciclo de vida*. São Paulo : s.n., 2007.
- UMWELTBUNDESAMT. 2008. *The whole of waste incineration in Germany*. Umweltbundesamt. 2008.
- UNEP. 2011. *Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases - A basis for greener processes and products*. UNEP/SETAC Life Cycle Initiative. 2011. p. 160.
- UNEP. 2009. *Guidelines for Social Life Cycle Assessment of Products*. United Nations Environment Programme. 2009.
- VALT, R. B. G. 2004. *Análise do Ciclo de Vida de Embalagens de Pet. de Alumínio e de Vidro para Refrigerantes no Brasil Variando a Taxa de Reciclagem dos Materiais*. Área de Concentração em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, UFPR. Curitiba : Setor de Tecnologia, 2004. Dissertação de Mestrado.

- VAN HELZEN, U. T. et al. 2013. *Scenarios study on post-consumer plastic packaging waste recycling*. s.l. : Wageningen UR Food & Biobased Research, 2013. 978-94-6173-711-3.
- VELEVA, T. M. P., ELLENBECKER, M. 2001. Indicators of Sustainable Production: framework and methodology. 2001, Vol. 9, 6, pp. 1349 - 1357.
- WACKERNAGEL, M., REES, W. 1996. *Our Ecological Footprint: Reducing Human Impact on the Earth*. s.l. : New Society Publishers, 1996. ISBN: 9780865713123.
- WALENDZIEWSKI, J., STEININGER, M. 2001. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catalysis Today*. 2001, Vol. 65, pp. 323-330.
- WALENDZIEWSKI, J. 2006. Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins. [A. do livro] J. Scheirs. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastic into Diesel and Other Fuels*. s.l. : Wiley, 2006.
- WALLIS, M. D., BHATIA, S. K. 2007. Thermal degradation of HDPE. *Polymer and Stability*. 92, 2007.
- WANG, L., Li, Z. e Ni, W. 2007. Emergy evaluation of polygeneration systems. *Front. Energy Power Eng. China*. 2007, Vol. 1, pp. 223 - 227.
- WANG, YU-ZHONG, et al. 2012. Highly efficient solvolysis of epoxy resin using poly(ethylene glycol)/NaOH. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, Vol. 97, pp. 1101-1106.
- WANG, Y-Z., et al. 2004. Catalytic degradation and dechlorination of PVC-containing mixed palstics via Al-Mg composite oxide catalysts. *Fuel*. 2004, Vol. 83, pp. 1727-1732.
- WASIAK, A. 2004. Technology sensitive indicators of sustainability. [A. do livro] S. K. Sikdar. [ed.] S. K. Sikdar. *Technological choices for sustainability*. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2004, p. 447.
- WBSCD. 2000. *Eco-efficiency: creating more value with less impact*. s.l. : WBCSD, 2000.

WEIL

WEIL

WES

WHI

WIL

WIL

WIL

WIL

- WEIDEMA, B. P., WESNAES, M. 1996. Data quality management for life cycle inventories – an example of using data quality indicators. *Journal of Cleaner Production*. 1996, Vol. 4, 3-4, pp. 167 - 174.
- WEIDEMA, et al. 2001. *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards. Final*. 2001.
- WESTERHOUT, R. W. J., KUIPERS, J. A. M., VAN SWAAIJ, W. P. M. 1998. Experimental Determination of the Yield of Pyrolysis Products of Polyethene e Polypropene. Influence of Reaction Conditions. *Industrial Engineering Chemical Research*. 1998, pp. 841-847.
- WHITE, R. L. 2006. Acid-Catalyzed Cracking of Polyolefins: Primary Reaction Mechanisms. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic: converting waste plastics into diesel and other fuels*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- WILLIAMS, E. A., WILLIAMS, P. T. 1997. Analysis of products from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1997, pp. 347-363.
- WILLIAMS, E. A., WILLIAMS, P. T. 1997. The pyrolysis of individual plastics and plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1997, Vol. 70, pp. 9 - 20.
- WILLIAMS, P. T., MUHAMMAD, C., ONWUDILI, J. A. 2015. Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015, Vol. 113, pp. 332 - 339.
- WILLIAMS, P. T., NAHIL, M. A., RATNASARI, D. K. 2017. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. 2017, Vol. 124, pp. 631-637.

- WILLIAMS, R. B., JENKINS, B. M., NGUYEN, D. 2003. *Solid waste conversion. A review and database of current and emerging technologies*. University of California Davis. 2003. Final Report.
- WOLLNY, V., SCHMIED, M. 2000. *Assessment of Plastic Recovery Options*. Öko Institut e.V. Darmstadt : European Environmental Bureau (EEB), 2000.
- WRAP. 2008. *LCA of Management Options for Mixed Waste Plastics*. WRAP - Material change for a better environment. 2008. Final Report.
- WTERT. 2010. *Teste de Conteúdo Biogênico de Combustíveis Derivados de Resíduos via ASTM*. Beta Analytic Inc. Miami : s.n., 2010. Publicação em site.
- YABAR, H., MORIOKA, T. 2007. Eco-efficiency analysis of the plastic recovery systems in Hyogo eco-town project. [A. do livro] G. Huppes e M. Ishikawa. *Quantified Eco-Efficiency*. s.l. : Springer, 2007.
- YLÄ-MELLA, J. 2005. Recycling of Polymers. *Environmental Catalysis*. 2005, Vol. 3.
- YOUNG, D. M., CABEZAS, H. 1999. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm. *Computers and Chemical Engineering*. 1999, Vol. 23, pp. 1477 - 1491.
- YU, Q.-Z., et al. 2009. Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch. *Fuel*. 2009, Vol. 88, pp. 1922-1926.
- ZACKRISSON, M., JÖNSSON, C., OLSSON, E. 2006. Life Cycle Assessment and Life Cycle Cost of Waste Management - Plastic Cable Waste. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2006, Vol. 4, pp. 221-232.
- ZADGAONKAR, A. 2006. Process and Equipment for Conversions of Waste Plastics into Fuels. [A. do livro] J. Scheirs e W. Kaminsky. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. 785.