



Reciclagem de Resíduos Plásticos em Unidades de FCC

Alice Vanzan Pires

Monografia em Engenharia Química.

Orientadores:

Daniel Weingart Barreto

Hugo Borges Pereira

Dezembro de 2011

RECICLAGEM DE RESÍDUOS PLÁSTICOS EM UNIDADES DE FCC

Alice Vanzan Pires

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

Andrea de Rezende Pinho, M.Sc. (CENPES – PETROBRAS)

Luiz Carlos Fonte Nova de Assumpção, M.Sc. (CENPES – PETROBRAS)

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc. (Escola de Química – UFRJ)

Orientado por:

Daniel Weingart Barreto, D.Sc. (Escola de Química – UFRJ)

Hugo Borges Pereira, M.Sc. (CENPES – PETROBRAS)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2011

Ficha Catalográfica

Pires, Alice Vanzan.

Reciclagem de Resíduos Plásticos em Unidades de FCC / Alice Vanzan Pires. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

xiv, 53 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Daniel Weingart Barreto e Hugo Borges Pereira

1. Reciclagem. 2. Resíduos Plásticos. 3. FCC. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Daniel Weingart Barreto e Hugo Borges Pereira. I. Reciclagem de Resíduos Plásticos em Unidades de FCC.

Aos meus pais,

Angela e Jorge.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores, Professor Daniel Weingart Barreto e Hugo Borges Pereira, por todo carinho e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Maria José de Oliveira C. Guimarães, Andrea de Rezende Pinho e Luiz Carlos Fonte Nova de Assumpção, pela participação da banca examinadora, contribuindo para este trabalho.

Aos meus amigos, Gabriela Blatt, Diogo Wink e Luiz de Assumpção pela amizade, carinho e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Engenheiros Químicos da UFRJ, por toda amizade, carinho e apoio nessa caminhada de crescimento pessoal e profissional.

Aos Engenheiros Químicos do CENPES, pela oportunidade de aprendizado profissional no meu estágio.

Aos meus grandes amigos do Colégio de Aplicação da Universidade Católica de Petrópolis que sempre me acompanharam e foram fundamentais no meu crescimento profissional, pessoal. Obrigada por tudo.

Aos amigos que fiz durante minha vida, em especial aos amigos do CENPES.

Aos meus pais, Angela Maria Vanzan e Jorge Fernando Gaiofato Pires, meu eterno agradecimento. Obrigada por todo amor incondicional e apoio em todas as etapas da minha vida.

À minha madrinha e prima Renata, fundamental no meu crescimento pessoal e profissional. Obrigada por todo carinho e cuidado.

À minha família, por todo carinho. Em especial aos meus avós, Francisca, André, Eunice e Fernando que sempre estiveram ao meu lado. Pessoas fantásticas as quais sempre tomarei como exemplo de vida. Muito Obrigada, amo vocês.

Aos meus primos e primas, que mesmo longe sempre estiveram presentes na minha vida.

A Deus, pela vida e por estar sempre ao meu lado me protegendo.

E a todos que contribuíram de alguma maneira para este trabalho, o meu muito obrigado.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de engenheira química.

Reciclagem de Resíduos Plásticos em Unidades de FCC

Alice Vanzan Pires

Dezembro, 2011

Orientadores: Prof. Daniel Weingart Barreto, D.Sc.

Hugo Borges Pereira, M.Sc.

O consumo e demanda dos produtos plásticos vêm aumentando no mundo e gerando, por consequência, toneladas de resíduos que precisam ser tratados. A criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos fortalece a reciclagem como alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pela disposição destes materiais em aterros sanitários. A reciclagem de plásticos pode ser dividida em três categorias: mecânica, energética e química. A reciclagem química ocorre através da conversão dos resíduos em produtos químicos e combustíveis. A partir de processos termoquímicos, os materiais plásticos são convertidos em produtos de elevado valor agregado.

Devido ao aumento da produção de petróleo pesado no mundo, o número de unidades de FCC vem crescendo, principalmente pela grande flexibilidade operacional desta. Por esse motivo, o presente trabalho tem como objetivo a realização de um estudo de prospecção tecnológica e econômica sobre o processo de reciclagem química de resíduos plásticos de alto consumo, tais como o polietileno (PE), polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), em unidades industriais de FCC.

A partir de estudos bibliográficos, este trabalho mostra ser viável o processo de reciclagem química de resíduos plásticos em unidades comerciais de FCC, sem necessidade de grandes mudanças na tecnologia existente. A incorporação de plásticos à carga padrão do FCC geraria importantes benefícios econômicos, aumentando produção de petroquímicos básicos, além de contribuir para a solução de um grave problema ambiental: a eliminação de resíduos plásticos.

Abstract of a Final Monograph presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

Recycling Waste Plastics into FCC units

Alice Vanzan Pires

December, 2011

Advisors: Prof. Daniel Weingart Barreto, D.Sc.

Hugo Borges Pereira, M.Sc.

The consumption and demand for plastic products has been increasing in the world and, as consequence, it has been generating tons of residues that need to be treated. The creation of the National Policy for Residue (Política Nacional de Resíduos) strengthens the recycling as alternative to minimize the environmental impact caused by the disposal of those materials in landfills. Plastic recycling can be divided into 3 categories: mechanical, energetic and chemical. The chemical recycling occurs due to the conversion of residues into chemicals and combustible products. From thermochemical processes, the plastic materials are converted into valuable products.

Due to the increase of heavy oil productions around the world, the number of FCC unities has been growing, mainly due to its high operational flexibility. For this reason, this paper has as objective to perform a technological and economical prospection study on this chemical recycling process of high consumption plastic residues, such as polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS), at FCC industrial unities.

This paper shows through bibliographic studies that the process for chemical recycling of plastic residues at FCC commercial unities is viable without major needs to change current technology. The incorporation of plastics in the standard feeds for the FCC unit could generate important economic benefits, as the increase the production of basic petrochemicals, besides to contribute to solve a serious environmental problem: the elimination of plastic residues.

ÍNDICE

Capítulo I – INTRODUÇÃO	1
Capítulo II – RECICLAGEM DE PLÁSTICOS	3
II.1 – Legislação Brasileira	3
II.2 – Tipos de Reciclagem	4
II.2.1 – Reciclagem Mecânica	4
II.2.2 – Reciclagem Energética	7
II.2.3 – Reciclagem Química	8
Capítulo III – TECNOLOGIA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	11
III.1 – Breve Histórico	11
III.2 – Processo Industrial do FCC	13
Capítulo IV – PROCESSAMENTO DE PLÁSTICOS EM FCC	19
IV.1 – Beneficiamento dos Resíduos Plásticos	19
IV.2 – Resultados do Processamento de Plástico em FCC na Literatura	20
IV.2.1 – Avaliação do FCC em Laboratório	20
IV.2.2 – Condições Operacionais e Produtos do Craqueamento	23
Capítulo V – ESTUDO DE MERCADO	33
V.1 – Mercado de Produtos Plásticos	33
V.2 – Geração de Resíduo Plástico	37

Capítulo VI – ANÁLISE SIMPLIFICADA DE VIABILIDADE ECONÔMICA	40
VI.1 – Premissas da Análise Econômica	41
VI.2 – Estimativa do Consumo de plástico e Geração de Resíduos Plásticos	42
VI.3 – Capacidade instalada e Balanço de Massa Simplificado	44
VI.4 – Investimento Inicial	45
VI.5 – Custos Operacionais	45
VI.6 – Faturamento e Lucro Bruto	45
VI.6 – Retorno Financeiro do Empreendimento	46
Capítulo VII – CONCLUSÃO	47
Referências Bibliográficas	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1	Ranking mundial dos países com maior índice de reciclagem mecânica de plástico	5
Figura II.2	Etapas da reciclagem mecânica de resíduos plásticos	6
Figura II.3	Representação simplificada das etapas principais do reciclo mecânico de plásticos	6
Figura II.4	Foto da Usina Verde	7
Figura II.5	Esquema das etapas envolvidas na reciclagem química de plásticos	9
Figura III.1	Foto da <i>PCLA-I</i> , primeira unidade de FCC em 1942	12
Figura III.2	Configuração de unidades antigas de FCC	14
Figura III.3	Esquema básico do modelo de um conversor FCC da UOP	15
Figura III.4	Estrutura de uma zeólita Y	16
Figura IV.1	Unidade de Teste de Microatividade	21
Figura IV.2	Reator de leito fluidizado	21
Figura IV.3	Reator simulador de <i>riser</i> de Lasa	22
Figura IV.4	Visão esquemática ilustrando o método de craqueamento catalítico de resíduos plásticos para um determinado exemplo da presente invenção	23
Figura IV.5	Rendimentos de gasolina e LCO em relação a conversão e a relação catalisador/carga a 510°C para o PEAD diluído em VGO	24

Figura IV.6	Rendimento de gasolina e diesel no craqueamento da mistura PEBD/vaselina em diversas concentrações e catalisador de alta (AA) e baixa (BA) atividade	26
Figura IV.7	Rendimento de gasolina e diesel no craqueamento da mistura PEAD/vaselina em diversas concentrações e catalisador de alta (AA) e baixa (BA) atividade	26
Figura IV.8	Percentual de coque, a partir do craqueamento catalítico da vaselina e das cargas combinadas de PEBD e PEAD, frente a vaselina e catalisadores de FCC de alta (AA) e baixa (BA) atividade	27
Figura IV.9	Rendimentos da conversão do PE em função do tempo de reação para o catalisador de FCC (E-Cat)	30
Figura IV.10	Composição das frações do gás, C ₁ -C ₄ , na conversão do PE com o catalisador de FCC (E-Cat)	30
Figura IV.11	Conversão e rendimentos vs temperatura no craqueamento catalítico do PP (5 wt% em LCO) para o catalisador fresco e equilibrado	31
Figura V.1	Consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil	33
Figura V.2	Polietileno - Aplicações do polietileno e seus derivados	34
Figura V.3	Polipropileno - Aplicações do polipropileno e seus derivados	35
Figura V.4	Poliestireno - Aplicações do poliestireno e seus derivados	35
Figura V.5	Consumo de transformados plásticos no Brasil em mil toneladas	36
Figura V.6	Geração de RSU em t/ano no Brasil	37
Figura V.7	Coleta de RSU em t/ano no Brasil	38
Figura V.8	Geração e Coleta de RSU na região Sudeste	38

Figura VI.1 Etapas e atores envolvidos na cadeia produtiva da reciclagem de RSU plásticos	41
Figura VI.2 Gráfico da projeção do consumo e resíduos plásticos até 2030	42
Figura VI.3 Diagrama de blocos simplificado apresentando as correntes na alimentação do FCC	44

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 Principais processos de reciclagem de resíduos plásticos por pirólise	10
Tabela III.1 Rendimento típico dos produtos dos processos de craqueamento térmico e catalítico de uma carga padrão	13
Tabela IV.1 Variação dos rendimentos de acordo com a concentração do PEAD para catalisador/carga igual a 5	25
Tabela IV.2 Rendimentos dos produtos da reação de craqueamento do PS com catalisador fresco e equilibrado	28
Tabela IV.3 Conversão do PS (6,5 %p em benzeno) craqueado sobre diversos catalisadores a 550 °C e tempo de reação de 9s	29
Tabela IV.4 Resumo do rendimento dos produtos do craqueamento dos plásticos no processo de FCC	32
Tabela V.1 Resumo da estimativa dos benefícios econômicos e ambientais gerados pela reciclagem	39
Tabela VI.1 Dados do Relatório do IPEA sobre a situação dos plásticos de fontes de 2008 e 2009	43
Tabela VI.2 Cálculo da densidade média em kg/ m ³ do resíduo plástico para reciclagem	43
Tabela VI.3 Quantidade de resíduo plástico disponível para reciclagem no processo no FCC, com base nos valores de 2010	44
Tabela VI.4 Balanço de massa simplificado do sistema	45
Tabela VI.5 Fluxo de Caixa considerando os valores em milhões de reais	46
Tabela VI.6 Retorno financeiro pelo valor presente líquido em 10 anos de empreendimento	46

GLOSSÁRIO

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

FCC – Craqueamento catalítico fluido, em inglês *Fluid Catalytic Cracking*

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

LCO – Óleo leve de reciclo, em inglês *Light Cycle Oil*

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

HCO – Óleo pesado de reciclo, em inglês *Heavy Cycle Oil*

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PET – Poli (etileno tereftalato)

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de vinila

RAT – Resíduo atmosférico

RFCC – Craqueamento catalítico fluido de resíduos

RSU – Resíduo Sólido Urbano

VGO – Gasóleo de vácuo, em inglês *Vacuum Gas Oil*

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O consumo e demanda dos produtos plásticos vem aumentando no mundo, sendo usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente de produtos alimentícios, utensílios domésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas e em diversas áreas da indústria. O baixo custo de produção, aliado a fatores como peso reduzido e elevada resistência fizeram com que o plástico fosse gradativamente substituindo materiais tradicionais como vidro, metais e fibras naturais. Alguns exemplos importantes desse processo são as embalagens de refrigerantes, que atualmente utilizam o poli-tereftalato de etileno (PET) e a crescente utilização de polipropileno (PP), além dos que são usados na indústria automobilística, substituindo peças de metal (DE SOUZA, 2002).

A demanda de materiais plásticos no mundo vem crescendo a taxas altas. Os dados da ABIPLAST (2010) indicam uma taxa de crescimento no consumo aparente de transformados plásticos da ordem de 64% para o período de 2000 a 2011.

O aumento do consumo de plásticos gera, por consequência, toneladas de resíduos que tem que ser destinados para reutilização, reciclagem e disposição em aterros ou até mesmo lixões e rios. Em alguns países como no Japão, na Europa e nos EUA existe uma política ambiental e fiscalização para que seja cumprida a correta destinação dos resíduos, o que não ocorre necessariamente em países chamados de emergentes. No Brasil, por exemplo, uma grande parte dos resíduos é destinada para aterros sanitários irregulares e lixões a céu aberto, podendo causar impactos ambientais com consequências graves ao ecossistema e à saúde da população local. De acordo com uma pesquisa realizada pelo IBGE em 2000 sobre saneamento básico, somente 33% dos municípios brasileiros coletam 100% dos resíduos domiciliares, dos quais cerca de 73% vão para aterros, 20% são dispostos de maneira inadequada, 3% são enviados para unidades de compostagem e 0,5% são incinerados (DE ASSUMPÇÃO, 2008; PLASTIVIDA, 2010).

Com a crescente necessidade da adoção de novas medidas para o controle do resíduo sólido no mundo, passou-se a estudar mais profundamente alternativas tecnológicas para reciclagem de plásticos. A minimização dos resíduos e seu reuso são opções importantes e que devem ser estudadas. No entanto, como suas aplicações possuem limitações técnicas, a reciclagem é geralmente a melhor alternativa para destinação frente às demais.

Os polímeros se enquadram no grupo de resíduos sólidos com condições ótimas para a reciclagem, em geral, apresentando um retorno econômico tanto pelo aspecto de redução no consumo de recursos naturais, quanto na diminuição da ocupação

volumétrica dos aterros sanitários, devido a sua baixa degradabilidade ou ao seu impacto no meio ambiente no caso de descarte irregular (MATOS, 2006).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a realização de um estudo tecnológico que visa à reciclagem como oportunidade para destinação dos resíduos plásticos, reforçado por um estudo simplificado de viabilidade econômica. O processo consiste na reciclagem de resíduos plásticos urbanos (RSU) utilizando o processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) para a produção de combustíveis e matéria-prima petroquímica. Como será apresentado mais adiante, foi analisado o consumo de polímeros, tais como o polietileno (PE), polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), a fim de se avaliar a oportunidade da reciclagem dos resíduos destes em FCC. Além disso, foi estudada na literatura esta alternativa tecnológica, tendo em vista levantar as dificuldades e benefícios de sua aplicação sem impacto ao funcionamento das Unidades de FCC existentes.

CAPÍTULO II – RECICLAGEM DE PLÁSTICOS

Como mencionado no capítulo anterior, a reciclagem de plásticos é uma alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pela disposição destes materiais em aterros sanitários e para aproveitamento do potencial químico e energético contido nesses materiais. Este tema vem se tornando cada vez mais importante, pois, além dos interesses ambientais e econômicos, surgem legislações cada vez mais rígidas no sentido de minimizar o descarte dos resíduos sólidos (DE PAOLI; SPINACÉ, 2005).

II.1 - Legislação Brasileira

O envolvimento do governo por meio de diferentes leis, a cooperação da sociedade civil, e o crescente desenvolvimento tecnológico abriram novos caminhos para a reciclagem de resíduos plásticos.

Em 2007 foi apresentado o projeto de lei que estabeleceu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, o qual possui como uma das diretrizes o incentivo ao uso de matérias-primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados (item VI do artigo 2º). O item XIII do artigo 13º dá ênfase à adoção, por parte dos municípios e Distrito Federal, de mecanismos para a criação de fontes de negócio, emprego e renda mediante a valorização dos resíduos sólidos urbanos (BRASIL, 2007; BRASIL, 2010; DE ASSUMPCÃO, 2010).

Em 2 de agosto de 2010 foi instituída a **Lei Nº 12.305, Política Nacional dos Resíduos Sólidos**, que alterou a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. A nova lei dispõe sobre seus princípios, objetivos e diretrizes relativas à gestão e ao gerenciamento de resíduos sólidos, às responsabilidades dos gerados e do poder público a aos instrumentos econômicos aplicáveis (BRASIL, 2010).

Segundo o item XVI do artigo 3º da nova Lei, a definição de resíduo sólido é “material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semi-sólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível”. Os resíduos plásticos que não possuem contaminação química ou biológica são classificados como não perigosos, de acordo com o artigo 13, II – b (BRASIL, 2010).

Os principais pilares da Política são: a redução, a reutilização, o tratamento e a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos. A nova lei proíbe os lixões e aterros a céu aberto, além de responsabilizar as indústrias pela destinação de seus resíduos, prevendo sanções para as mesmas e tem como objetivo o “incentivo à indústria da reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias-primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados” (item VI do artigo 7º). Desta forma, prevê-se um fortalecimento da cadeia da reciclagem, ao propor um marco regulatório para que prefeituras, empresas e consumidores tenham responsabilidades compartilhadas na gestão dos resíduos (DE OLIVEIRA e colaboradores, 2008).

II.2 - Tipos de Reciclagem

O tipo de reciclagem a ser escolhido depende de fatores como o tipo de resíduo, sua composição e sua disponibilidade, assim como, a qualidade do produto final, impacto ambiental e social do processo de reciclagem e da sustentabilidade do processo (DE ASSUMPÇÃO, 2010).

A reciclagem polimérica pode ser dividida em três tipos de processos diferentes: (DE ASSUMPÇÃO, 2010; PLASTIVIDA.ORG.BR, 2011).

- Reciclagem mecânica: se dá pela transformação dos resíduos plásticos em grânulos para a fabricação de novos produtos com características próximas as àquelas dos produtos originais.

- Reciclagem energética: promove-se a combustão para recuperação da energia térmica intrínseca dos resíduos plásticos.

- Reciclagem química: por meio de processos químicos, se faz a conversão dos resíduos plásticos em intermediários químicos que são reintegrados à cadeia petroquímica.

II.2.1 - Reciclagem Mecânica

O Brasil é um dos países mais bem colocados no ranking de reciclagem mecânica de plásticos, encontrando-se na nona posição mundial, de acordo com dados da Plastivida (2010), figura II.1.

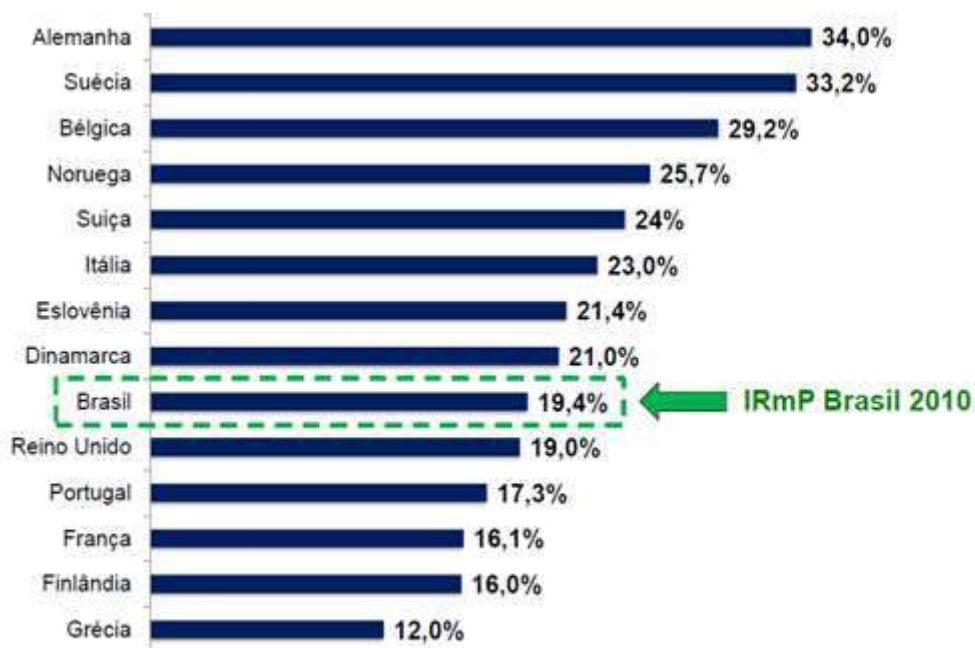


Figura II.1: Ranking mundial dos países com maior índice de reciclagem mecânica de plástico (Plastivida, 2010).

A reciclagem mecânica ou física consiste na conversão do resíduo plástico por tecnologias convencionais de processamento em produtos com características de desempenho equivalentes às daqueles fabricados a partir das resinas virgens ou na conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com o polímero virgem (DE PAOLI; SPINACÉ, 2005). Como exemplo desses produtos pode-se citar sacos de lixo, solados, pisos, conduítes, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, embalagens não-alimentícias e outros.

A reciclagem mecânica é o tipo mais utilizado atualmente no Brasil, principalmente nos processos nos quais os plásticos são moldados por sopro. Além disso, o baixo custo da mão-de-obra necessária e o baixo investimento para instalação de uma planta de reciclagem mecânica permitem que esta se destaque em relação aos outros tipos de reciclagem (DE PAOLI; SPINACÉ, 2005).

A reciclagem mecânica segue as seguintes etapas, como apresentado na figura II.2.

SEPARAÇÃO	Separação em uma esteira dos diferentes tipos de plásticos, de acordo com a identificação ou com o aspecto visual. Nesta etapa são separados também rótulos de materiais diferentes, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de plástico, embalagens metalizadas, grampos, etc. Por ser uma etapa geralmente manual, a eficiência depende diretamente da prática das pessoas que executam esta tarefa. Outro fator determinante da qualidade é a fonte do material a ser separado, sendo que aquele oriundo da coleta seletiva é mais limpo em relação ao material proveniente dos lixões ou aterros.
MOAGEM	Após separados os diferentes tipos de plásticos, estes são moídos e fragmentados em pequenas partes.
LAVAGEM	Após triturado, o plástico passa por uma etapa de lavagem com água para a retirada dos contaminantes. É necessário que a água de lavagem receba um tratamento para a sua reutilização ou emissão como efluente.
AGLUTINAÇÃO	Além de completar a secagem, o material é compactado, reduzindo-se assim o volume que será enviado à extrusora. O atrito dos fragmentos contra a parede do equipamento rotativo provoca elevação da temperatura, levando à formação de uma massa plástica. O aglutinador também é utilizado para incorporação de aditivos - como cargas, pigmentos e lubrificantes.
EXTRUSÃO	A extrusora funde e torna a massa plástica homogênea. Na saída da extrusora, encontra-se o cabeçote, do qual sai um "espaguete" contínuo, que é resfriado com água. Em seguida, o "espaguete" é picotado em um granulador e transformado em pellet (grãos plásticos).

Figura II.2: Etapas da reciclagem mecânica de resíduos plásticos (PLASTIVIDA.ORG.BR, 2011).

Todavia, como pode ser observado na figura II.3 a cadeia da reciclagem mecânica é limitada, existindo resíduos que não conseguem ser incorporados aos produtos, pois comprometeriam a qualidade do mesmo. Para estes resíduos, existe um potencial grande para outros tipos de reciclagem.

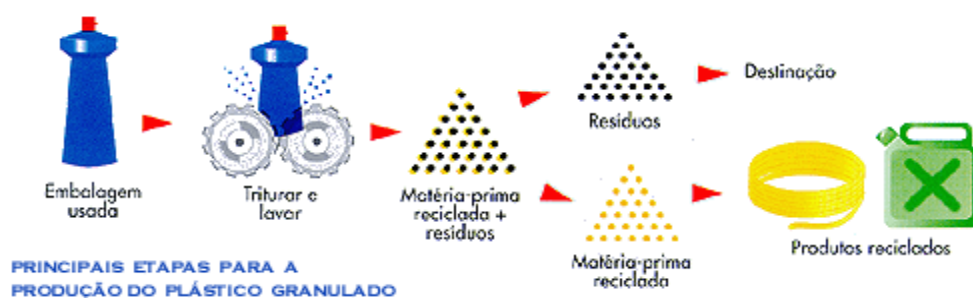


Figura II.3: Representação simplificada das etapas principais do ciclo mecânico de plásticos (PLASTIVIDA.ORG.BR, 2011).

II.2.2 - Reciclagem Energética

A reciclagem energética, ou quartenária, é uma importante alternativa no gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos (RSU) onde acontece a recuperação da energia contida nos plásticos através de processos térmicos. Como os polímeros têm um alto conteúdo energético, esse tipo de reciclagem oferece um modo de recuperação do valor econômico do material descartado (DE OLIVEIRA e colaboradores, 2008). Essa operação de queima exige controles rigorosos, tais como as condições da combustão, nível de oxigênio, tempo de residência no forno e velocidade do resfriamento.

A reciclagem energética utiliza o resíduo plástico como combustível na geração de energia. Já a incineração não reaproveita a energia desses materiais focando somente na destruição desse resíduo. Um exemplo disso é que a energia contida em 1 kg de resíduo plástico é comparável ao de 1L de óleo combustível e maior que o do carvão (DE PAOLI; SPINACÉ, 2005).

Sendo uma tecnologia que transforma RSU em energia elétrica e térmica, a reciclagem energética se tornou um processo amplamente utilizado no exterior em países como os Estados Unidos, Japão e União Européia (LIN; WHITE, 1996). No Brasil, atualmente, existe apenas um exemplo de uma unidade piloto, a Usina Verde, um projeto experimental desenvolvido pela **UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro**, que produz energia elétrica, mas apenas para consumo próprio.



FIGURA II.4: Foto da Usina Verde (USINAVERDE.COM.BR, 2011).

Implantada em uma área de 12.000 m², dentro do Campus da UFRJ, a Usina Verde produz energia a partir de resíduos que vem de um aterro sanitário da Comlurb, no Caju. A unidade piloto tem capacidade para gerar 2,8 MW de energia elétrica para comercialização e, para isso, incinera cerca de 150 toneladas de lixo por dia. O aproveitamento do calor gerado permite produzir cerca de 600 kW de energia elétrica por tonelada de lixo queimado (USINAVERDE.COM.BR, 2011).

O processo utilizado na Usina Verde compreende duas fases. Na primeira, o lixo é separado, já que apenas matéria orgânica e resíduos não-recicláveis (papel e plástico que tiveram contato com matéria orgânica) são encaminhados para incineração. Esses materiais são, então, fragmentados e triturados num moinho. Na segunda etapa, os gases de combustão quentes passam por uma caldeira recuperadora, gerando vapor, o qual pode gerar energia elétrica passando por uma turbina num ciclo Rankine. Os gases de combustão efluentes da caldeira recuperadora, numa temperatura mais baixa, passam por um sistema de tratamento sendo neutralizados, limpos e então, lançados na atmosfera. Os resíduos inertes que permaneceram no incinerador são arrastados para um decantador e podem ser aproveitados na produção de material de construção como, por exemplo, tijolos. (RETO, 2011; USINAVERDE.COM.BR, 2011).

II.2.3 - Reciclagem Química

A reciclagem química é a conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e combustíveis, por processos termoquímicos. Por esses processos, os materiais plásticos são convertidos em produtos com elevado valor agregado, como, por exemplo, petroquímicos básicos, que servem como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas.

Esse método de reciclagem implica na mudança da estrutura do material, de modo a produzir químicos básicos (monômeros) que possam ser utilizados para produzir o polímero original e outros produtos de alto valor, como combustíveis (DE OLIVEIRA e colaboradores, 2008). Dentre os processos de reciclagem química existentes, destacam-se:

- **Quimólise ou Solvólise:** Consiste na quebra parcial ou total dos plásticos em monômeros na presença de metanol (alcoólise), água (hidrólise), glicol (glicólise) ou amina (aminólise).

Os autores Scott e colaboradores (1991) indicam que a tecnologia de solvólise apresenta bons resultados para o que eles chamam de polímeros de condensação, tais como, PET e poliuretano. Por esta tecnologia, estes podem facilmente ser decompostos em matérias-primas. Por outro lado, os polímeros de adição, como poliolefinas, PE e PVC,

apresentam melhores resultados quando são submetidos a processos termo-catalíticos, tais como pirólise e craqueamento térmico, gaseificação ou degradação catalítica.

- Gaseificação: Consiste na quebra dos resíduos plásticos, onde esses são aquecidos com ar ou oxigênio, gerando gás de síntese, contendo monóxido de carbono e hidrogênio, que poderão ser convertidos a produtos de maior valor agregado.

- Hidrogenação: Consiste na quebra das cadeias poliméricas mediante o tratamento com hidrogênio e calor, gerando produtos capazes de serem processados em refinarias.

- Pirólise/co-pirólise: Quebra das moléculas pela ação de altas temperaturas na ausência, ou quase, de oxigênio. Esse processo gera frações de hidrocarbonetos capazes de serem processadas em refinaria. Esse processo de decomposição ou de alteração da composição de um composto ou mistura consiste, inicialmente, na seleção e trituração do material residual que posteriormente segue para o reator pirolítico onde ocorre uma reação endotérmica e as conseqüentes separações dos subprodutos.

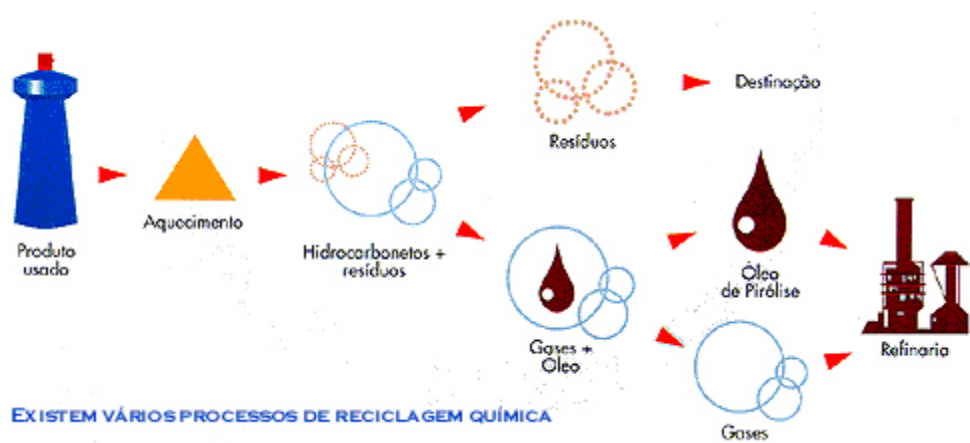


Figura II.5: Esquema das etapas envolvidas na reciclagem química de plásticos (PLASTIVIDA.ORG.BR, 2011).

Uma abordagem que vem sendo bastante utilizada na reciclagem terciária de resíduos plásticos é o do craqueamento catalítico através do processo de pirólise. Sob o ponto de vista energético, é um processo auto-sustentável, pois a decomposição química ativada pelo calor na ausência de oxigênio produz mais energia do que consome. Países como os Estados Unidos, Japão e China são os que mais tem investido em pesquisa nessa área que já possui processos industriais em operação como apresentado na tabela II.1 (BLATT e colaboradores, 2010; DE OLIVEIRA e colaboradores, 2008).

Tabela II.1: Principais processos de reciclagem de resíduos plásticos por pirólise (BLATT e colaboradores, 2010).

Processo	Patente	Produtos	Plantas em Operação
Thermofuel	WO 2005/087897 A1	Diesel	3 (Japão)*
PO Process (Smuda)	WO 98/15603	Diesel e Gasolina	Polônia e Coréia do Sul *
Nanofuel	US 2005/0115871 A1	Diesel	Canadá, México, Espanha, Bulgária e Alemanha
EZ Power Generator	US 60481826	Óleos leve e médio	**
Reentech	-	Diesel, Gasolina e Querosene	**
Hitachi	US 5584969 e US 5597451	Frações de Gasolina e Querosene	**
Blowdec	SK 279397	Diesel	**

*Projetos em andamento em outras localidades.

** Não há notícia de plantas industriais.

O presente trabalho se propõe a estudar a alternativa de processamento de resíduos plásticos em FCC. Afinal, esta se apresenta como uma oportunidade interessante, mas a tecnologia ainda está em período de estudos acadêmicos. Diferentemente das tecnologias de pirólise, não foi encontrada nenhuma planta piloto ou industrial no mundo que faça uso desta tecnologia (DE ASSUMPCÃO, 2010).

CAPÍTULO III – TECNOLOGIA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

As unidades de FCC e RFCC de uma refinaria tem a função de, a partir de correntes mais pesadas e de baixo valor agregado, como gasóleos e resíduos atmosféricos e/ou resíduo de vácuo, produzir correntes de maior valor agregado, tais como gasolina, GLP e LCO, que passando por um hidrotreamento pode ser introduzido ao “pool” de diesel ou de gasolina. De um modo geral, o processo de FCC é muito utilizado no mundo e se destaca por ser um grande produtor de gasolina e GLP a partir de correntes pesadas.

III.1 - Breve Histórico

O primeiro uso comercial de craqueamento catalítico ocorreu em 1915, quando Almer M. McAfee da Companhia de Refinaria do Golfo desenvolveu um processo em batelada usando cloreto de alumínio para craquear cataliticamente os óleos pesados de petróleo. No entanto, o custo proibitivo do catalisador impediu o uso generalizado do processo de McAfee na época (BHATTACHARYYA e colaboradores, 1998; RESOLUÇÃO CONAMA, 1990).

Em 1936, foi desenvolvido pela Mobil um leito fixo com uso de catalisadores de argilas naturais. Três anos mais tarde, o conceito de leito fluidizado foi criado por pela Exxon e, em 1940, a primeira sílica-alumina foi produzida pela mesma empresa (PEREIRA, 2007; SALBILLA e colaboradores, 2002).

O atual processo de FCC surgiu como solução para o problema da lenta regeneração do catalisador em comparação com o tempo ao qual este se encontrava ativo. A “*Catalytic Research Associates*” desenvolveu a patente da primeira unidade de FCC, U.S. Patent No. 2,451,804, *A Method of and Apparatus for Contacting Solids and Gases*. Baseado neste estudo, a Companhia M. W. Kellogg construiu uma planta piloto na refinaria de Standard Oil (atual ExxonMobil Corporation) de Baton Rouge (New Jersey – EUA), que entrou em operação em maio de 1940. Devido a seu sucesso, começou então a construção da primeira planta comercial de FCC em setembro desse mesmo ano. O primeiro modelo de FCC entrou em operação em maio de 1942 e foi chamado “*PCLA-1 (Powdered Catalyst Louisiana)*”, processando 13.000 barris por dia. O PCLA-1 foi desmontado em 1963, depois de 21 anos de operação bem sucedida (NACATSOC.ORG, 2011; WIKIPEDIA.ORG, 2011).



Figura III.1: Foto da *PCLA-1*, primeira unidade de FCC em 1942 (NACATSOC.ORG, 2011).

Em 1954, a Union Carbide desenvolveu a zeólita sintética, a chamada zeólita Y, e, em 1962, este material já era empregado em unidades de FCC. O *riser* que permite o rápido contato entre a carga e o catalisador quente, foi introduzido em 1971 pela Mobil, assim como, o catalisador ZSM-5 em 1986 (SALBILLA e colaboradores, 2002).

Durante a Segunda Guerra Mundial, a demanda por gasolina de aviação era muito alta e o governo norte-americano emitiu uma recomendação obrigatória com o intuito de desenvolver a tecnologia de refino a ponto de atender a esta crescente demanda (SADEGHBEIGI, 2000; WIKIPEDIA.ORG, 2011).

Atualmente, no Brasil existem 14 unidades de FCC em funcionamento (Rlam1 e 2, Reman, Regap 1 e 2, Reduc, Recap, Replan 1 e 2, Revap, Refap 1 e 2, Repar, RPBC) com uma capacidade de 92.000 m³/d (PEREIRA, 2007).

III.2 - Processo Industrial do FCC

Uma refinaria de petróleo é composta de diversas unidades de processamento do óleo bruto, obtendo produtos de alto valor como gasolina, diesel e GLP, entre outros. As chamadas “unidades de conversão” ou de “fundo de barril”, tais como o craqueamento catalítico e o coqueamento retardado, tem um papel de destaque frente as outras unidades, uma vez que as mesmas estão diretamente relacionadas à rentabilidade da refinaria. Adicionalmente, devido ao aumento da produção de petróleos pesados no mundo o número de unidades de FCC vem crescendo, principalmente pela grande flexibilidade operacional desta unidade que contribui para o ajuste da produção da refinaria às reais necessidades do mercado consumidor, através de mudanças nas condições operacionais ou no sistema catalítico do processo (ABADIE, 1999).

Originalmente o craqueamento era realizado termicamente, contudo o processo catalítico substituiu quase praticamente o craqueamento térmico devido a uma maior produção de gasolina com mais alta octanagem e menor rendimento de óleos combustíveis pesados e gases leves (GARY; HANDWERK, 2001). Os gases leves produzidos pelo craqueamento catalítico contém mais olefinas que os produzidos pelo processo térmico, tabela III.1.

Tabela III.1: Rendimento típico dos produtos dos processos de craqueamento térmico e catalítico de uma carga padrão (GARY; HANDWERK, 2001).

	Craqueamento Térmico		Craqueamento Catalítico	
	p/p	vol%	p/p	vol%
Carga fresca	100,0	100,0	100,0	100,0
Gás	6,6		4,5	
Propano	2,1	3,7	1,3	2,2
Propileno	1,0	1,8	2,0	3,4
Isobutano	0,8	1,3	2,6	4,0
n-Butano	1,9	2,9	0,9	1,4
Butileno	1,8	2,6	2,6	3,8
C5+ gasolina	26,9	32,1	40,2	46,7
LCO	1,9	1,9	33,2	32,0
Óleo decantado			7,7	8,7
Óleo residual	57,0	50,2		
Coque	0,0		5,0	
Total	100,0	96,5	100,0	102,2

Diversas comparações podem ser feitas em relação aos dois processos de craqueamento. O térmico tem a desvantagem de trabalhar a temperaturas mais altas e pressões elevadas, enquanto a temperatura no craqueamento catalítico é reduzida devido o uso do catalisador que também aumenta a seletividade dos produtos. Esses e outros fatores, aliados a problemas de natureza econômica e operacional tornaram o craqueamento térmico obsoleto frente ao processo catalítico.

Existem poucas empresas de projeto que são licenciadoras de tecnologias de FCC, sendo as três principais: Kellogg, UOP e Stone & Webster. As companhias refinadoras, como a Shell, Exxon Mobil, Amoco, Texaco e Petrobras, são portadoras de tecnologias próprias, porém geralmente não fazem projetos para modificação de refinarias das quais não sejam proprietárias (PATRÍCIO, 2004). Cada empresa desenvolveu seus próprios projetos com diferentes arranjos e desenhos para os seus principais equipamentos e componentes internos, gerando uma vasta quantidade de patentes para suas unidades de FCC e/ou para seus equipamentos e componentes internos (PEREIRA, 2007).

Apesar das diversas configurações de conversores das unidades de FCC, o princípio de funcionamento destas unidades é similar, tendo em vista as etapas de processo a que a carga e o catalisador são submetidos. No entanto, cada tecnologia possui suas particularidades, apresentando vantagens e desvantagens em cada tecnologia.

Simplificadamente, dois tipos básicos de unidades de FCC estão em uso hoje em dia, o tipo “side-by-side”, onde o reator e regenerador estão em vasos separados e adjacentes e o tipo “stacked”, ou “Orthoflow”, onde o reator se encontra no topo do regenerador (GARY; HANDWERK, 2001), figura III.2.

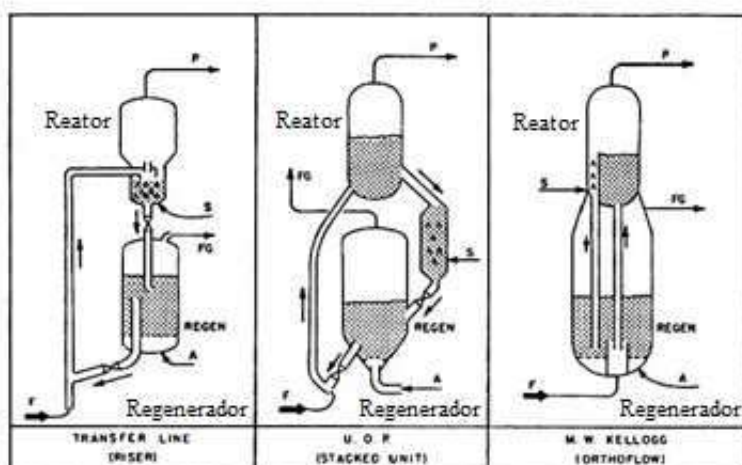


Figura III.2: Configuração de unidades antigas de FCC (GARY; HANDWERK, 2001).

Na figura III.3, apresenta-se um diagrama típico de um conversor de FCC desenvolvido e patenteado pela UOP, LLC.

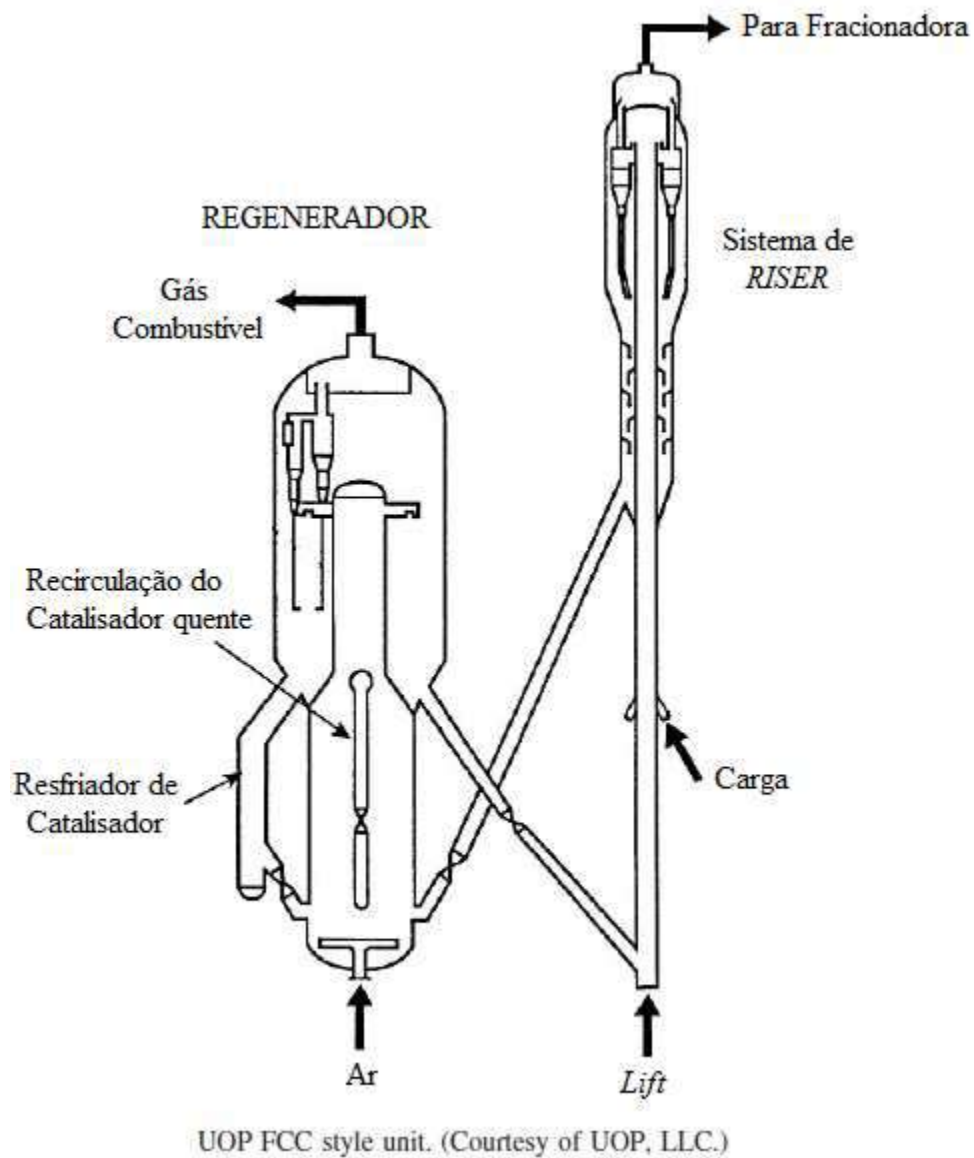


Figura III.3: Esquema básico do modelo de um conversor FCC da UOP (GARY; HANDWERK, 2001).

O gasóleo ou os resíduos atmosféricos ou de vácuo provenientes das respectivas destilações são as cargas das unidades de FCC. Estas correntes junto às correntes de reciclo (se existirem) são pré-aquecidas por trocadores de calor ou em uma fornalha e entram na unidade nos bocais de alimentação do *riser* a cerca de 200 a 300 °C. Nestes bicos dispersores, ocorre a atomização da carga, devido ao cisalhamento da carga por meio de vapor em altas velocidades. Deste modo, a carga, que é pulverizada possui o menor tamanho possível de gotículas de óleo e tem contato com o catalisador efluente do regenerador. O catalisador que chega ao *riser* com cerca de 650°C vaporiza a carga e inicia o processo de craqueamento da mesma muito rapidamente (PATRÍCIO, 2004).

O processo de FCC emprega um catalisador na forma de partículas muito finas, com tamanho em torno de 70µm, que se comportam como um fluido quando aeradas com o vapor. Normalmente o catalisador empregado é composto, sendo o principal componente uma zeólita Y (figura III.4) que pode possuir características variadas de acordo com a carga e as especificações do produto, e ainda alumina (matriz ativa), sílica e caulins (matriz inativa) e mais diversos aditivos de funções específicas (AGUADO; SERRANO, 1999; SADEGHBEIGI, 2000).

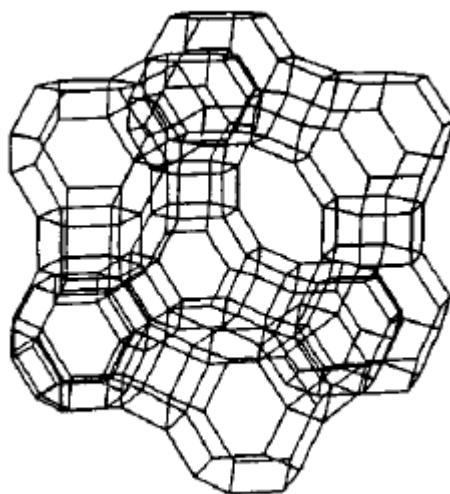


Figura III.4: Estrutura de uma zeólita Y (AGUADO; SERRANO, 1999).

As vantagens do catalisador zeolítico sobre os catalisadores amorfos naturais e sintéticos são: maior atividade, maior conversão no rendimento de gasolina, produção de gasolina com uma grande porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos, melhor seletividade a coque, aumento na produção de isobutano e habilidade para alcançar maiores conversões por passe sem *overcracking* (AGUADO; SERRANO, 1999).

As reações de craqueamento começam quando a carga entra em contato com o catalisador quente no *riser* e continua até que os vapores do óleo sejam separados do catalisador no reator. No contato do catalisador com a carga, ocorre instantânea vaporização do óleo, gerando enorme volume de gases que arrastam as partículas sólidas em altas velocidades e em direção ao topo do *riser*. O tempo de reação no *riser* é muito pequeno, cerca de 1 a 3 segundos. Neste tempo, tem-se a redução da temperatura devido às reações de craqueamento que são endotérmicas de cerca de 650°C até cerca de 510 a 570°C no topo do *riser*. Como subproduto destas reações, o coque se deposita nos poros do catalisador (AGUADO; SERRANO, 1999; GARY; HANDWERK, 2001; SADEGHBEIGI, 2000).

O *riser* termina no interior do vaso separador onde a corrente gasosa de hidrocarbonetos é separada do catalisador coqueificado. Os hidrocarbonetos passam por ciclones sendo direcionados para a área fria onde são separados por destilação.

O catalisador coqueificado que deixa o reator é chamado de catalisador gasto e contém hidrocarbonetos arrastados. Esses são transferidos para o retificador, chamado em inglês de “stripper”, por meio de um duto de grande porte, denominado “stand-pipe” com a finalidade de recuperar estes produtos. O retificador possui dispositivos para aumentar o contato do catalisador e vapor e distribuidores de vapor no fundo do vaso (PATRÍCIO, 2004).

No regenerador, o coque depositado na superfície do catalisador é queimado, sendo transformado em gás de combustão. A temperatura do regenerador e a queima do coque são controladas pela variação do fluxo de ar. O calor da combustão aumenta a temperatura do catalisador de 650° a 720°C e grande parte desse calor é transferido pelo catalisador para aquecer a carga na alimentação do *riser*. O catalisador regenerado contém cerca de 0,01% a 0,4 %p de coque residual dependendo do tipo de combustão, total ou parcial, e do tipo de regenerador (AGUADO; SERRANO, 1999; SADEGHBEIGI, 2000).

A combustão total usa um excesso de ar para transformar todo o coque em CO₂ gerando uma maior quantidade de energia no regenerador. Os gases formados são transferidos para uma caldeira recuperadora, onde ocorre geração de vapor. Na combustão parcial, ocorre a queima do coque com formação de CO₂ e CO, mas neste caso, estes gases são direcionados para a “caldeira de CO”, onde serão queimados em maçaricos e gerarão vapor d’água a altas pressões (PATRÍCIO, 2004; PEREIRA, 2007).

Devido à seletividade dos catalisadores de FCC, a ruptura das ligações possibilita o aparecimento de moléculas leves, contendo principalmente compostos com 3 a 12 átomos de carbono (faixa das frações de GLP e gasolina). No entanto, nestas reações,

também são gerados gases leves com 1 ou 2 átomos de carbonos, gasóleos leve e pesados, e coque (PEREIRA, 2007).

Uma série de avanços e modificações no design das unidades de FCC ocorreram desde o uso de catalisadores mais eficientes a mudanças no processo para aumento na queima do coque, remoção de calor e o uso de resíduo atmosférico (RAT) como carga (PEREIRA, 2007).

CAPÍTULO IV – PROCESSAMENTO DE PLÁSTICO EM FCC

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é um processo de grande versatilidade, dado que as unidades podem ser operadas de diversas maneiras, o que pode trazer grandes benefícios econômicos. Um claro exemplo seria a incorporação, ainda que em pequenas quantidades, de resíduos plásticos na alimentação de unidades de FCC industriais, o que poderia aumentar a produção de gasolina sem afetar de maneira significativa a qualidade da mesma (AGUADO; SERRANO, 1999).

A conversão termo-catalítica de diferentes plásticos, principalmente polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) pode ser encontrada em diversas condições de operação na literatura. Foi observado que os processos de beneficiamento dos resíduos plásticos que serão submetidos à reciclagem química é uma tecnologia já dominada. No entanto, para o processamento destes resíduos em FCC, foi realizada uma revisão bibliográfica no intuito de se avaliar as diferentes condições operacionais, tipo de reator, catalisador, procedimento de dissolução e perfil de rendimento obtido.

IV.1 - Beneficiamento dos Resíduos Plásticos

Para o plástico coletado do RSU é necessário que se faça um pré-tratamento, chamado beneficiamento ou valorização, antes de sua utilização no processo de reciclagem. As etapas do beneficiamento são similares às da reciclagem mecânica, onde o plástico deve passar por etapas de moagem, lavagem, secagem e classificação das partículas. Quando os resíduos plásticos estão sujos é necessário realizar uma etapa preliminar de limpeza. A etapa de moagem do resíduo plástico, que consiste na quebra ou cisalhamento em pequenos pedaços como grânulos, flocos, ou pelotas, é de grande importância, pois aumenta a área superficial do plástico, melhorando sua dissolução em solventes e seu contato com o catalisador de FCC (DE ASSUMPÇÃO, 2010; DE PAOLI; SPINACÉ, 2005).

Uma etapa importante e anterior ao beneficiamento do resíduo é a separação e identificação dos plásticos de acordo com suas resinas termoplásticas. Como será apresentado no capítulo 5, o rendimento do craqueamento depende do tipo do polímero adicionado na alimentação do FCC.

IV.2 - Resultados do Processamento de Plástico em FCC na Literatura

Uma abordagem alternativa para a reciclagem terciária pode ser baseada no fato de que alguns polímeros podem ser dissolvidos na alimentação usual do processo de FCC, gerando principalmente combustíveis e outros hidrocarbonetos mais leves. Esta abordagem poderia ser aplicada em unidades FCC já existentes, sem alterações significativas na tecnologia das mesmas gerando benefícios econômicos, ambientais e sociais. Como os plásticos possuem natureza parafínica, sua atomização e craqueamento tendem a gerar altas conversões. Porém seu peso molecular é muito alto com dificuldade de despolimerizá-lo e, por isto, torna-se importante uma boa solubilização e sua atomização em bicos dispersores de alta eficiência (DE ASSUMPÇÃO, 2010; PREMIO MERCOSUR PARA JÓVENES INVESTIGADORES, 2000).

IV.2.1 - Avaliação do FCC em Laboratório

Devido à magnitude do processo comercial de FCC e as suas particularidades associadas, é evidentemente difícil reproduzir unidades comerciais em pequena escala, por esse motivo os estudos em laboratório sobre FCC enfrentam sérias dificuldades.

Os diferentes desenhos de reatores em laboratórios enfrentam várias restrições experimentais, devido a fatores próprios do FCC, como, tipo de contato entre o catalisador e a carga, composição variável da carga da unidade, competição entre reação e adsorção, efeitos difusivos e rápida desativação do catalisador. Aspectos que possuem uma grande influência sobre a interpretação dos resultados experimentais e extrapolação para aplicação industrial (PREMIO MERCOSUR PARA JÓVENES INVESTIGADORES, 2000).

Os reatores de leito fixo convencionais são os mais usados nos estudos de FCC em escala de bancada, devido seu baixo custo e simplicidade. O principal exemplo da utilização desse tipo de reator nos aspectos relacionados ao FCC é através de uma unidade padrão de avaliação de microatividade (MAT), figura IV.1 ^[40, 49, 50]. Uma limitação desse tipo de reator é o alto tempo de contato entre o catalisador e a carga, em torno de 30s, em relação ao das unidades industriais, 3s (FCC EN REVISTA, 2009; RIBEIRO e colaboradores, 2004 e 2006; SEDRAN, 1994).

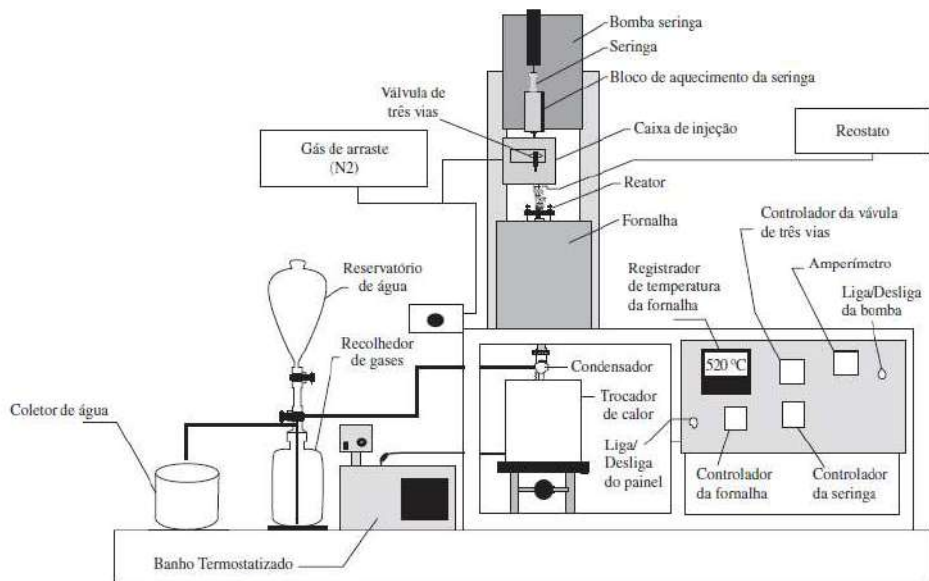


Figura 1. Unidade de Teste de Microatividade (M.A.T.).

Figura IV.1: Unidade de Teste de Microatividade (RIBEIRO e colaboradores, 2006).

Outro tipo de reator são os de leito fixo confinado. Nesse tipo de reator, a fluidização do leito é feita com a ajuda de um gás inerte (HASS e colaboradores, 1992). Fatores como a alta dispersão axial, densidade do leito e altos tempos de contato podem complicar a análise de dados na hora de extrapolar para um uso comercial em FCC.

Os reatores de leito fluidizado com recirculação interna (reator BERTY), esquematizados na figura IV.2, são amplamente usados nos estudos do craqueamento de resíduos plásticos. A uniformidade da temperatura no leito destina-se a rendimentos mais estreitos e uma distribuição de produtos de maior valor (LIN; YANG, 2007).

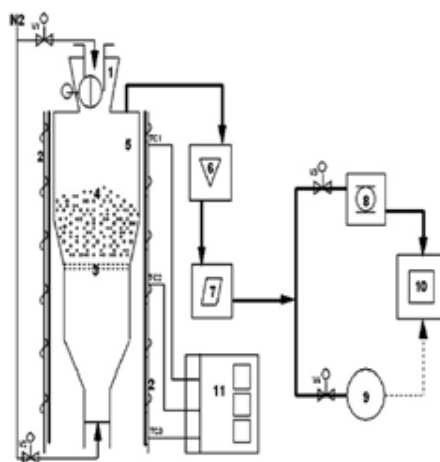


Figura IV.2: Reator de leito fluidizado (LIN; YANG, 2007).

Em 1992, de Lasa (1992), apresentou a patente, *U.S. Patent 5,102,628*, de um reator de leito fluidizado, descontínuo com recirculação interna, denominado reator de *riser* CRE. De acordo com o esquema apresentado na figura IV.3, o conceito básico desta unidade de bancada se baseia em um modelo de reator comercial *riser* ideal, onde o catalisador e os hidrocarbonetos sobem juntos até o topo *riser*. Esse sistema opera a pressão próxima da atmosférica, com temperatura variando de 500° a 550°C, relação catalisador/carga em torno de 5 e tempo de contato de 3 a 12s. Essas são condições similares ao processo industrial de unidades de FCC (FCC EN REVISTA, 2009; PREMIO MERCOSUR PARA JÓVENES INVESTIGADORES, 2000).

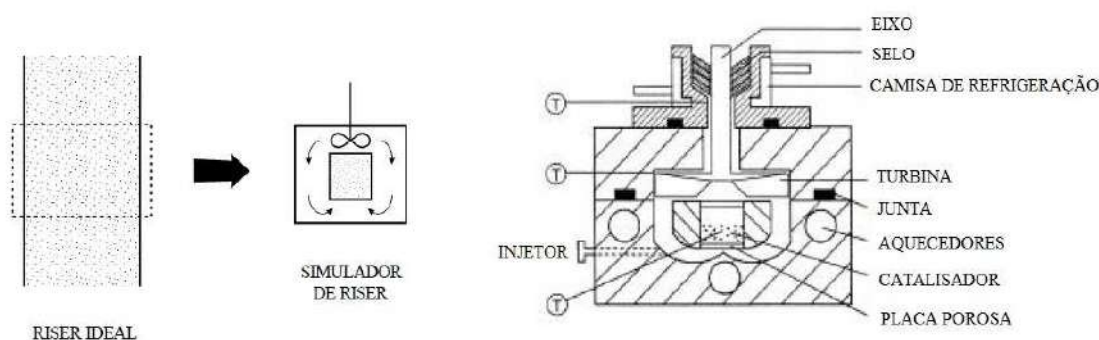
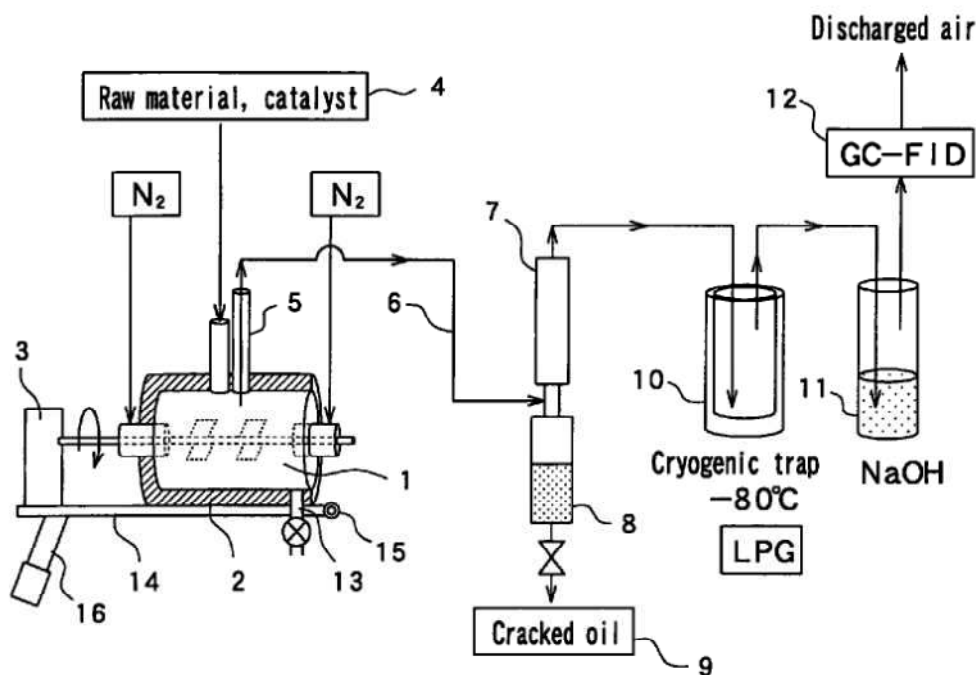


Figura IV.3: Reator simulador de *riser* de Lasa (FCC EN REVISTA, 2009).

Fujimoto e Li (2011) apresentaram a patente US 7,932,424 B2 referente a um novo método de decomposição de resíduos plásticos, como PE, PP, PS, PET e PVC, usando um catalisador comercial de FCC. A invenção mostra que mesmo o PE, composto de cadeia molecular linear de difícil decomposição, pode ser decomposto a baixas temperaturas para obter frações de óleo com um rendimento de 90 %p.

O esquema simplificado da invenção está representado na figura IV.4. O método consiste na adição da carga em um vaso reacional rotativo que contém o catalisador de FCC. O vaso reacional opera sob pressão atmosférica e temperatura na faixa de 350 a 500°C, para evitar a formação de coque pelo plástico causada principalmente pela aplicação de pressão e aumento do teor de cera nas frações de óleo a alta temperatura.



- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. Vaso reacional | 9. Óleo craqueado |
| 2. Aquecedor | 10. Resfriamento criogênico |
| 3. Agitador | 11. Trapa de NaOH |
| 4. Injeção de carga | 12. GC-FID |
| 5. Descarga de gás craqueado | 13. Descarga |
| 6. Tubo de gás craqueado | 14. Base |
| 7. Mecanismo de resfriamento | 15. Apoio |
| 8. Tanque de estocagem de frações de óleo | 16. Dispositivo de inclinação |

Figura IV.4: Visão esquemática ilustrando o método de craqueamento catalítico de resíduos plásticos para um determinado exemplo da presente invenção (FUJIMOTO; LI, 2011).

IV.2.2. Condições Operacionais e Produtos do Craqueamento

A primeira e mais simples alternativa consiste em alimentar diretamente o plástico em um reator de leito fixo. Contudo, essa opção de reação direta polímero-catalisador normalmente causa queda de pressão e problemas de contato (AGUADO; SERRANO, 2008).

Estudos como os de Ng (1995) e outros (ARANDES e colaboradores, 2003; ARANDES e colaboradores, 2004; KARAYILDIRIM e colaboradores, 2001; MARCILLA e colaboradores, 2008; RIBEIRO e colaboradores, 2004 e 2006) focaram no processamento do resíduo plástico misturado e diluído em frações de hidrocarbonetos, tais como, gasóleo de vácuo (VGO), óleo leve de reciclo (LCO), tolueno e benzeno, que são correntes disponíveis nas refinarias. Como o peso molecular do plástico é muito alto, esta alternativa possui limitações causadas pela alta viscosidade dos plásticos que

pode levar a perdas na transferência de calor e massa, rápida desativação do catalisador e, em um caso mais extremo, possível entupimento da tubulação (AGUADO; SERRANO, 2008).

A dissolução dos polímeros foi dada através da mistura de hidrocarbonetos em tanques agitados com temperatura em torno de 80° a 170°C. Arandes e colaboradores (1997, 2003, 2004) diluíram misturas de até 25% de PS, 10% de PE e 5% de PP com LCO em um tanque agitado a 100°C. O tempo necessário para uma diluição completa varia com o tipo de polímero e a temperatura de aquecimento. Marcilla e colaboradores (2008) mostraram ser possível diluir concentrações de 1% a 10% de PEBD em VGO usando um *mixer* com agitação contínua, rotação de 60 rpm e temperatura de 120°C por 120 min.

Ng (1995) estudou o efeito da relação catalisador/carga no craqueamento catalítico de misturas de 5% e 10% de PEAD diluído em VGO em um reator de leito fixo, tipo MAT, a 510°C usando um catalisador de FCC. De modo geral, observou-se que para uma maior relação catalisador/carga houve um aumento na conversão e nos rendimentos de gás seco, GLP, gasolina e coque, e uma diminuição nos rendimentos de LCO e HCO para todas as cargas.

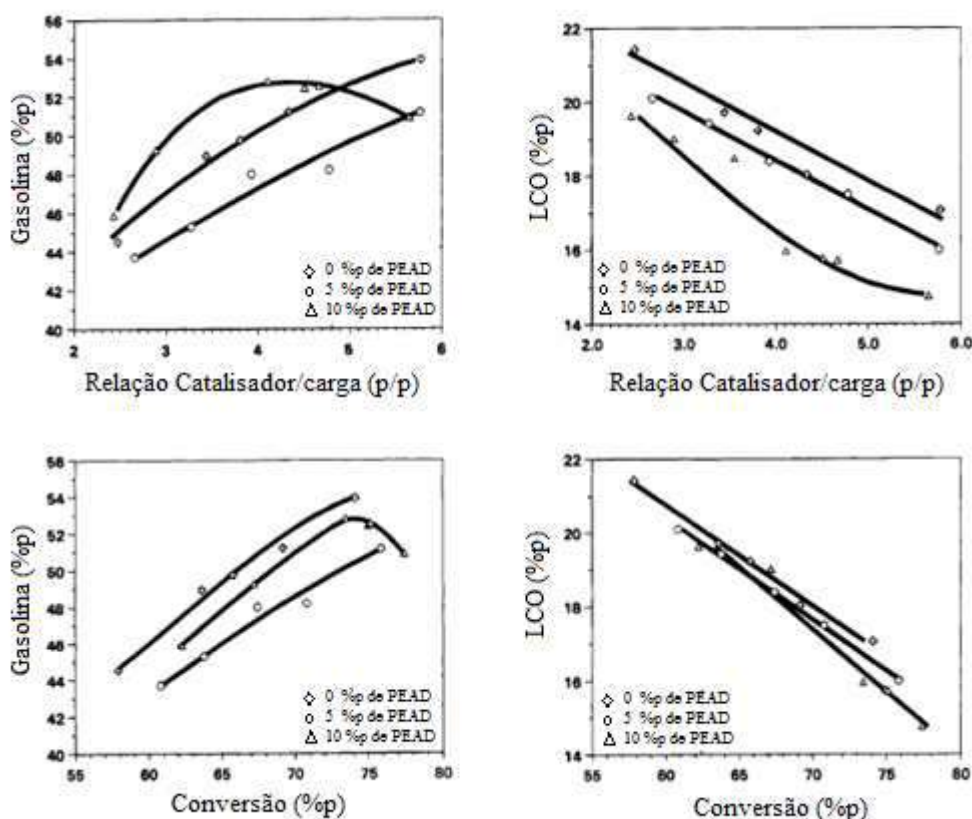


Figura IV.5: Rendimentos de gasolina e LCO em relação a conversão e a relação catalisador/carga a 510°C para o PEAD diluído em VGO (NG, 1995).

Os rendimentos individuais dos componentes do craqueamento catalítico para uma mesma relação catalisador/carga foram apresentados por Ng (1995). Na tabela IV.1 estão apresentados os produtos da distribuição do PEAD na mistura, para uma relação catalisador/carga igual a 5. Os dados experimentais indicaram que a adição de 5 %p do polímero reduz o rendimento de gasolina e aumenta a produção de gases e coque, enquanto que para uma adição de 10 %p o rendimento de gasolina é consideravelmente aumentado, com exceção do craqueamento com alta relação catalisador/carga onde o rendimento de gasolina diminui devido ao *overcracking*.

Tabela IV.1: Variação dos rendimentos de acordo com a concentração do PEAD para catalisador/carga igual a 5 (NG, 1995).

Rendimentos %p	0 %p PEAD	5 %p PEAD			10 %p PEAD		
	Mistura	Mistura	VGO	PEAD	Mistura	VGO	PEAD
Gás seco	2,0	2,8	1,9	19,6	2,7	2,4	5,4
GLP	13,8	15,0	13,3	48,0	16,8	14,8	35,2
Gasolina	52,2	49,6	52,5	-6,0	52,2	53,8	37,8
LCO	17,8	17,8	17,8	4,0	15,1	17,1	-2,6
HCO	11,1	11,5	11,5	-4,0	8,8	9,3	3,8
Coque	3,1	2,9	2,9	40,6	4,5	3,5	13,7
Total	100,0	99,9	99,9	102,2	100,1	100,8	93,3
Conversão, %p	71,1	72,2	70,7	100,0	76,3	73,7	100,0

O desempenho da atividade de catalisadores comerciais de FCC no craqueamento de cargas combinadas de mistura de parafinas com polímeros virgens foi analisado por Ribeiro e colaboradores (2006), em um reator tipo MAT, com temperatura de reação de 520°C, tempo de contato de 30s e relação catalisador/carga igual a 2,5.

De modo geral, a análise dos gráficos do rendimento no craqueamento da mistura PEBD/vaselina, figura IV.6, mostrou um favorecimento na porcentagem da fração de gasolina com o uso de catalisadores de FCC, sendo que o maior aumento foi observado na sua forma mais ativa. Em contra partida, as frações de diesel e de resíduos foram favorecidas pela presença do material inerte. No craqueamento de uma solução a 2% de PEBD diluído em vaselina foi observado um rendimento percentual de gasolina em torno de 83%, 10% de LCO (faixa do diesel), 7 %p de coque, usando o catalisador de alta atividade.

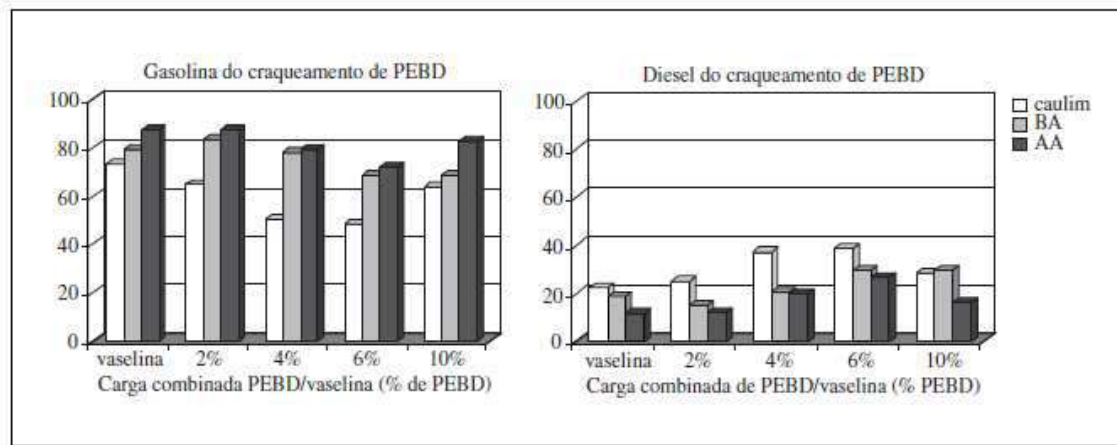


Figura IV.6: Rendimento de gasolina e diesel no craqueamento da mistura PEBD/vaselina em diversas concentrações e catalisador de alta (AA) e baixa (BA) atividade (RIBEIRO e colaboradores, 2006).

Os resultados relativos às soluções de PEAD diluídas com vaselina obtidos por Ribeiro e colaboradores (2006) indicam um perfil de rendimentos similar ao encontrado por Ng (1995) no estudo do craqueamento das misturas de PEAD/VGO. Neste último, o craqueamento do PE em circunstâncias operacionais similares as do FCC apresenta um menor rendimento de gasolina e aumento de gases e coque em relação ao primeiro. Segundo Ribeiro e colaboradores (2006), o rendimento dos produtos do craqueamento catalítico de uma solução de 2% p/p de PEAD diluída em vaselina apresentou resultados em torno de 62% na faixa de gasolina, 31% de diesel, 7 %p de coque como pode ser observado nos gráficos da figura IV.7 e IV.8.

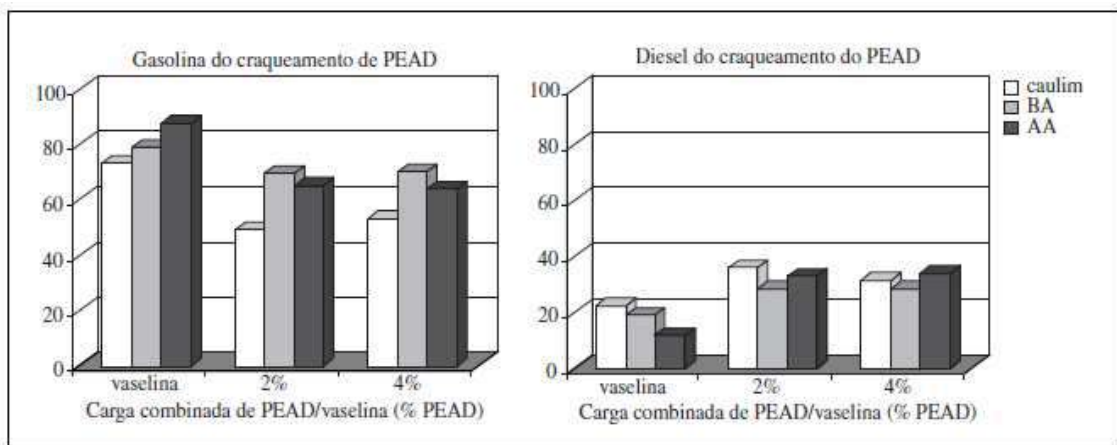


Figura IV.7: Rendimento de gasolina e diesel no craqueamento da mistura PEAD/vaselina em diversas concentrações e catalisador de alta (AA) e baixa (BA) atividade (RIBEIRO e colaboradores, 2006).

A análise de determinação de coque mostra que o catalisador de maior atividade apresenta rendimento em coque, em torno de 7 %p. O baixo rendimento de coque se dá devido ao aumento da conversão. Assim, quanto mais ativo o catalisador, maior a conversão e maior o rendimento de coque. Em contra partida, o craqueamento térmico tende a fornecer um rendimento maior de coque para uma conversão menor. A análise da figura IV.8 mostra um rendimento em coque praticamente constante em relação à concentração do tipo de PE na solução a ser processada.

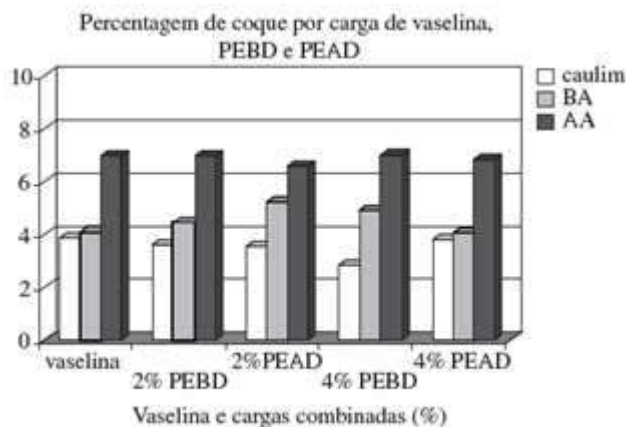


Figura IV.8: Percentual de coque, a partir do craqueamento catalítico da vaselina e das cargas combinadas de PEBD e PEAD, frente a vaselina e catalisadores de FCC de alta (AA) e baixa (BA) atividade (RIBEIRO e colaboradores, 2006).

Com o objetivo de analisar as propriedades do catalisador, baseado nas diferenças de rendimento e composição do produto do craqueamento, SAMPAIO e colaboradores (2004) apresentaram estudos sobre a degradação de resíduos plásticos, tais como o PP, PEAD e PEBD, usando diversos catalisadores zeolíticos, sendo dois deles um catalisador gasto de FCC e um catalisador ADZ3 sintetizado em laboratório. O processo de craqueamento foi conduzido em um equipamento TG-DTG (SAMPAIO e colaboradores, 2004), com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura variando na faixa de 30° a 80 °C. Os resultados apresentados mostraram um perfil dos produtos similar aos do trabalho de Ribeiro (2004), onde o catalisador mais reativo, neste caso o ADZ3, apresentou uma preferência de produtos na faixa do diesel, enquanto o catalisador de FCC, com atividade média foi mais seletivo para a produção de gasolina e GLP. O percentual do rendimento dos produtos não foi discutido, pois os autores entenderam que o processo de craqueamento usado nesse experimento não representa as condições operacionais de um FCC, contudo, sua análise foi importante para uma análise qualitativa sobre o comportamento do PP em diversas condições operacionais

A fim de discriminar a contribuição específica do craqueamento de cada polímero no processo de FCC, o grupo de pesquisadores do Sedran e Arandes estudou a dissolução do PP, PE, PS em solventes inertes como o benzeno e o tolueno. Foi observada a conversão da mistura de polímeros de base estirênica dissolvidos em benzeno e introduzidos num reator chamado de simulador de *riser* (DE LASA, 1992) a 550°C operando com amostras de catalisador de FCC industrial na sua forma fresca e equilibrada usando tempos de reação de 3 a 12s e relação catalisador/carga igual a 5,3. Os principais produtos formados foram benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno e coque, onde seus rendimentos podem ser verificados na tabela IV.2 (DE LA PUENTE e colaboradores, 1997 e 1998).

Tabela IV.2: Rendimentos dos produtos da reação de craqueamento do PS com catalisador fresco e equilibrado (DE LA PUENTE e colaboradores, 1998).

Poliestireno (6,5 %p em benzeno)					
Temperatura, 550 °C; tempo de reação, 9s					
Produto	Catalisador Fresco	Catalisador Equilibrado	Térmico	Coque (wt%)	
				Catalisador Fresco	Catalisador Equilibrado
metano	0,4	-	-		
etileno	0,31	-	-		
etano	0,78	-	0,12	3s	33,49
propileno	1,66	-	-	9s	58,85
propano	2,01	1,76	0,16		18,13
isobutano	0,51	-	0,06		33,8
isobutano + 1-buteno	0,3	-	-		
benzeno	34,09	9,85	4,54		
tolueno	35,36	13,1	2,9		
etilbenzeno	6,42	36,41	7,84		
xilenos	1,24	-	-		
estireno	14,9	38,88	75,59		
C ₉ aronáticos	0,47	-	3,2		
C ₁₀₊ aromáticos	1,55	-	5,52		

Catalisadores ácidos também foram testados por De La Puente (1997, 1998) para a conversão do PE e PS, resíduos plásticos, dissolvidos em benzeno, com tempo de reação de 3 a 12s, temperatura de 550°C e relação catalisador/carga igual a 5,3. Dentre os catalisadores estudados o de FCC (E-CAT) apresentou a melhor distribuição de produtos em termos da composição de gasolina, tabela IV.3.

Tabela IV.3: Conversão do PS (6,5% peso em benzeno) craqueado sobre diversos catalisadores a 550 °C e tempo de reação de 9s (DE LA PUENTE e colaboradores, 1998).

Catalisador	Térmico	E-CAT	ZSM-5	S-ZR
C ₁	0	0	0,07	0,16
C ₂	0,12	0	0,52	0,42
C ₃	0,16	1,76	0,34	0,54
C ₄	0,06	0	0,07	0,17
C ₅	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0
Benzeno	4,54	9,85	12,32	10,16
Tolueno	2,9	13,1	3,98	5,86
Etilbenzeno	7,84	36,41	4,88	8,65
Estireno	75,59	38,88	68,85	64,59
Xyleno	0	0	0,18	0
C ₉ aromáticos	3,2	0	1,91	2,81
C ₁₀₊ aromáticos	5,52	0	10,39	10,96

Em 2002, o grupo de Sedran e Arandes analisou a distribuição dos produtos do craqueamento de uma mistura de polietileno (PE) dissolvido em tolueno em diferentes tipos de catalisadores comerciais mantendo os mesmo parâmetros operacionais citados anteriormente, ou seja, simulador de *riser* (DE LASA, 1992) a 550°C e tempos de reação de 3 a 12s. O resultado encontrado mostrou maiores rendimentos de hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Para o tempo de contato de 3s e catalisador de FCC (E-Cat) foi observado um rendimento em torno de 80% de gasolina, 12% de gases e 8 %p de coque para o craqueamento do PE puro. Neste processo de craqueamento obteve-se gasolina com alto conteúdo de aromático e gases olefínicos, sendo os produtos saturados na faixa C₄-C₅, principalmente isoparafinas, figuras IV.9, IV.10 (DE LA PUENTE e colaboradores, 2002).

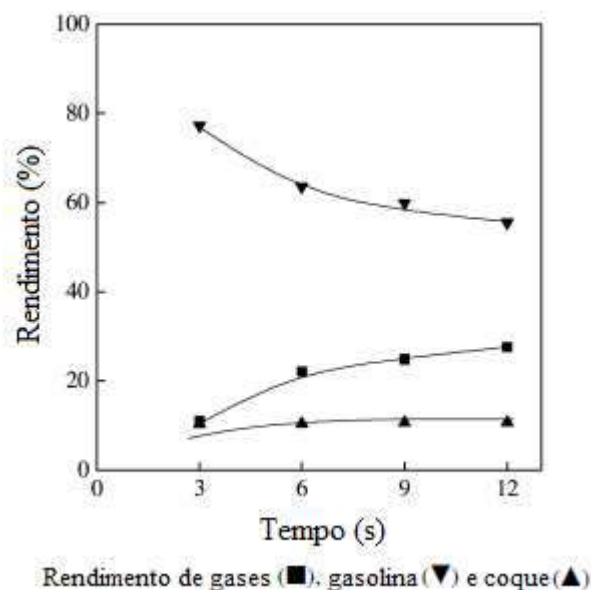


Figura IV.9: Rendimentos da conversão do PE em função do tempo de reação para o catalisador de FCC (E-Cat) (DE LA PUENTE e colaboradores, 2002).

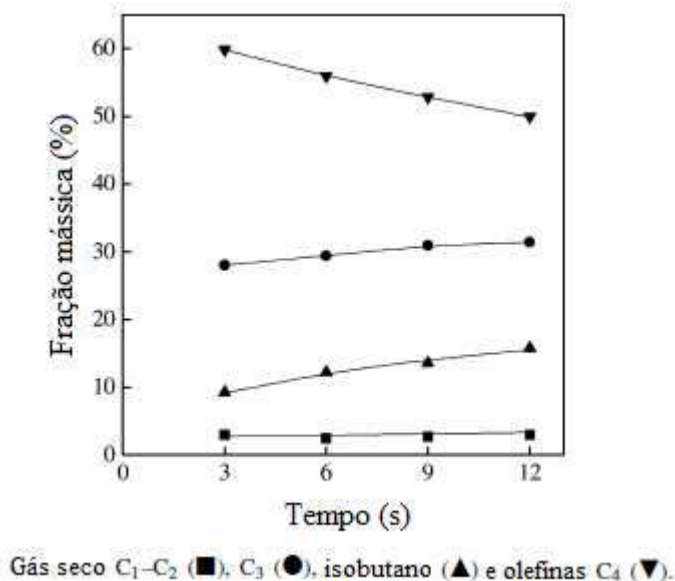


Figura IV.10: Composição das frações do gás, C₁-C₄, na conversão do PE com o catalisador de FCC (E-Cat) (DE LA PUENTE e colaboradores, 2002).

Para os estudos com o PP diluído em LCO nas condições operacionais de FCC, Arandes e colaboradores (1997), usaram um simulador de *riser* (DE LASA, 1992), e um catalisador comercial de FCC na sua forma fresca e equilibrada, com temperatura de reação variando de 450° a 550°C, relação catalisador carga igual a 6 e tempo de reação de 3s. Como pode ser observado que na figura IV.11, o aumento da temperatura aumenta a conversão, e consequentemente o rendimento de coque que fica em torno de

50 %p, os demais produtos ficam na faixa, 30% gases e 20 %p produtos na faixa gasolina.

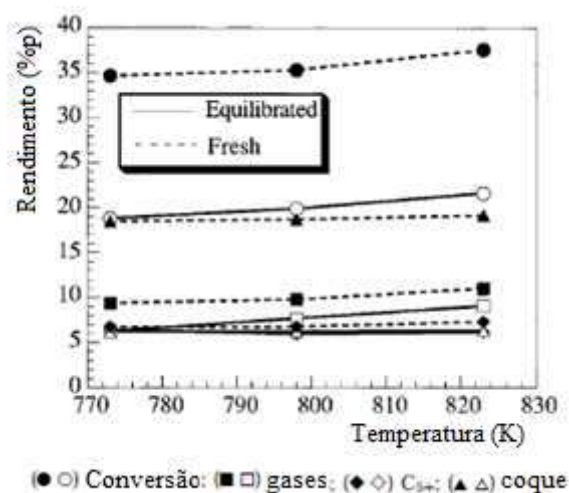


Figura IV.11: Conversão e rendimentos vs temperatura no craqueamento catalítico do PP (5% peso em LCO) para o catalisador fresco e equilibrado (ARANDES e colaboradores, 1997).

O craqueamento do PS e do PP gerou um rendimento alto de coque, no entanto esse valor não afetaria o balanço global do processo, pois a porcentagem da mistura de plásticos do RSU que seria adicionada ao FCC que não deve passar de 1 %p evitando assim um aumento na viscosidade da solução.

Os estudos foram realizados com soluções em torno de 2% a 25% p/p de polímero, o que pode trazer diferenças devido à concentração polímero/carga, além de diferenças nas condições operacionais utilizadas, tais como tempo de reação, tipo de reator e catalisador, que devem ser analisadas para na hora da extrapolação dos resultados encontrados para uso nas unidades de FCC.

Para realizar estudos preliminares sobre a viabilidade econômica do processo de reciclo de plásticos em unidades de FCC, foi gerada uma média para representar os rendimentos dos produtos do craqueamento catalítico do resíduo plástico. Contudo, esses valores não podem ser usados para uma análise mais apurada, pois a quantidade dos produtos varia bastante com as condições operacionais do processo, tais como, tempo e temperatura de reação, relação catalisador/carga, tipo de reator e catalisador.

Tabela IV.4: Resumo do rendimento dos produtos do craqueamento dos plásticos no processo de FCC.

Conversão de PEBD (2% peso em tolueno)	
Reator	Simulador de <i>riser</i>
Temperatura de Reação	500°C
Tempo de Reação	3s
Catalisador/Carga	3
Catalisador	Comercial de FCC equilibrado
Produtos do Craqueamento Catalítico	Conversão %
C1-C2 (GC)	0,2
C3	2,2
i-C4	0,7
olefinas C4	4,8
GLP ou petroq.s	7,8
C5-C12 aromáticos	31,2
C5-C12 outros	46,8
GASOLINA	78
COQUE	7
C12+	7
TOTAL	100,0

Referência: Elaboração própria a partir de dados de De la Puente e colaboradores, 2002.

CAPÍTULO V – ESTUDO DE MERCADO

V.1 - Mercado de Produtos Plásticos

O plástico vem ganhando mercado em diversos setores da economia e tornando indispensável sua reciclagem. De acordo com De Souza (2002), o crescimento no consumo dos plásticos está intimamente relacionado às suas vantagens em relação aos demais materiais, tais como:

- Flexibilidade;
- Alta resistência química;
- Resistência a baixas temperaturas;
- Transparência;
- Impermeabilidade;
- Leveza.

Como mostra a figura V.I, no Brasil, o consumo das resinas de poliolefinas é preponderante aos demais (PE e PP com mais de 60% do mercado).

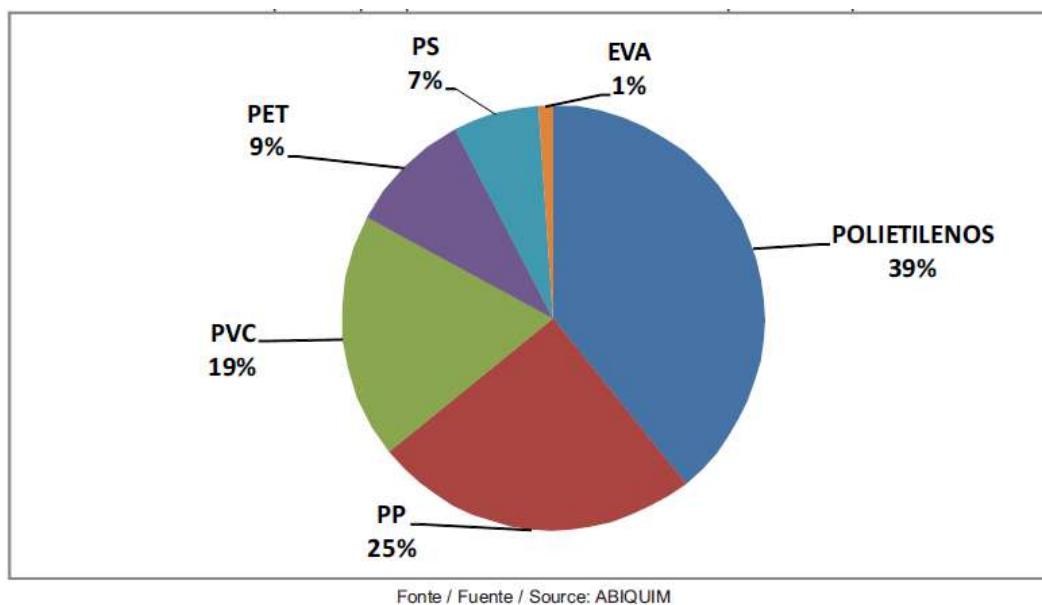


Figura V.I: Consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil (ABIPLAST, 2010).

As resinas plásticas tendem a substituir madeira, couro e até mesmo o aço em algumas aplicações. Como pode ser observado nas figuras V.2, V.3, V.4, existem diversas aplicações dos plásticos na vida cotidiana. O PE e o PP possuem diversas aplicações, mas a que mais se destaca é o seu uso em embalagens e na construção civil, já o PS é largamente usado por sua capacidade de isolante térmico.

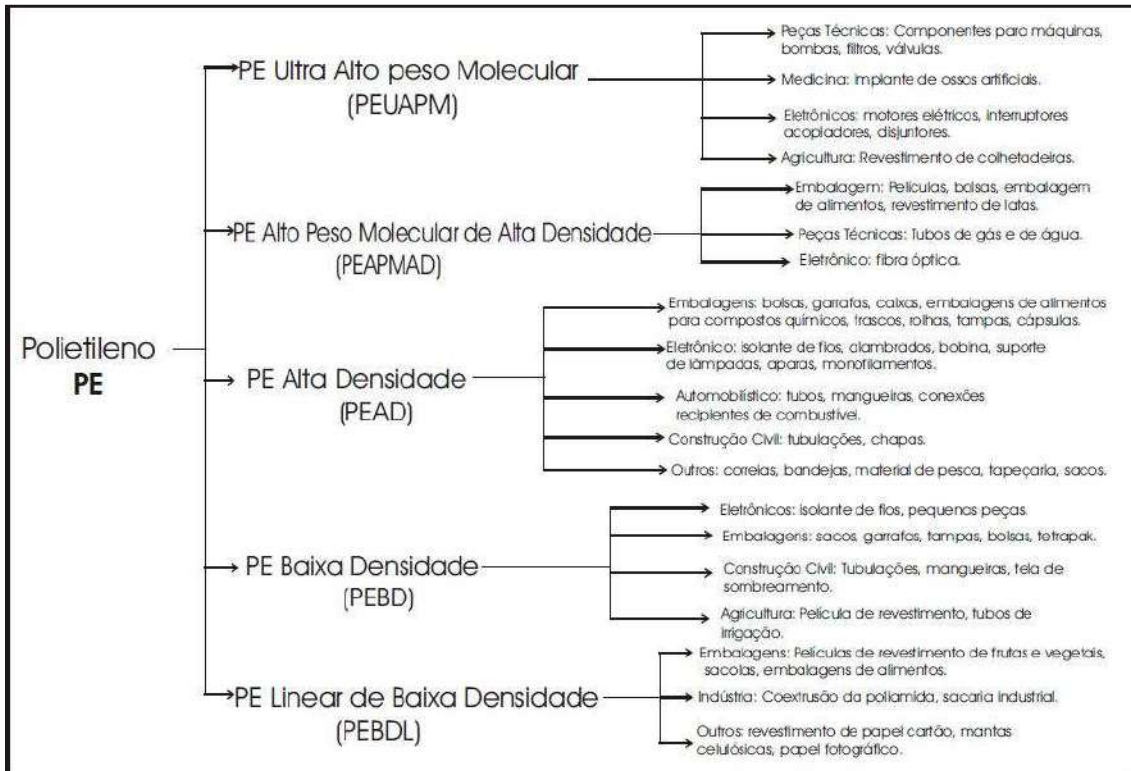


Figura V.2: Polietileno - Aplicações do polietileno e seus derivados (ABIPLAST.ORG.BR, 2011).

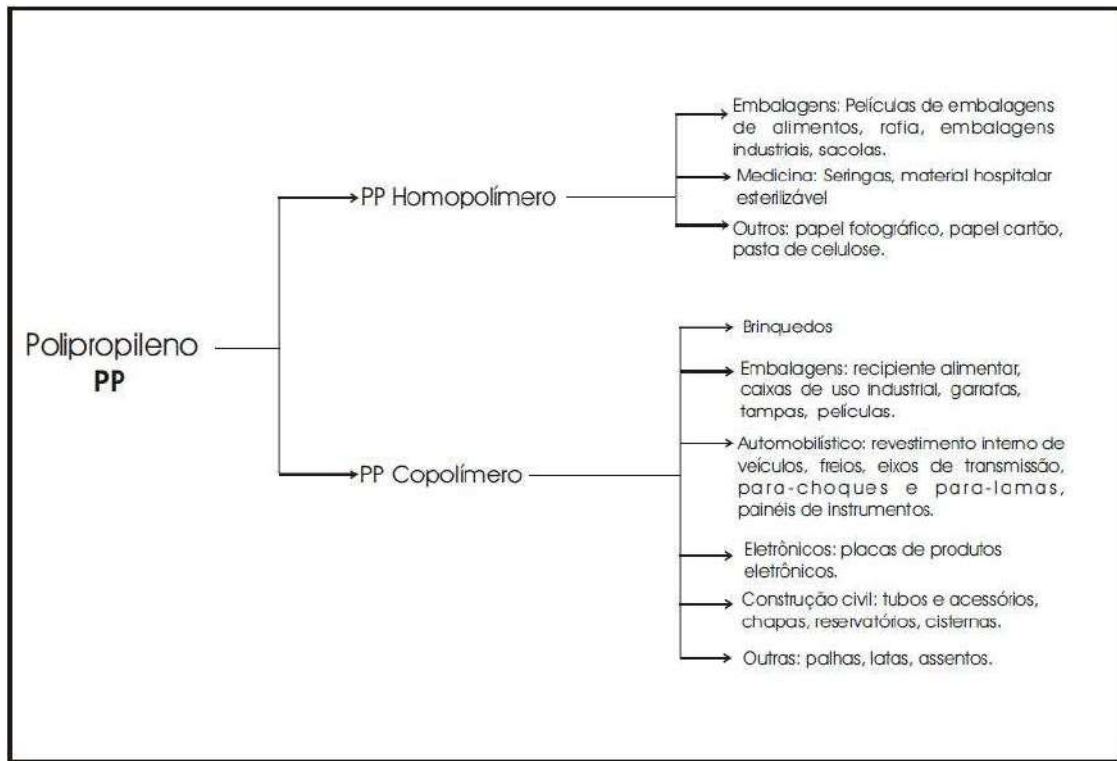


Figura V.3: Polipropileno - Aplicações do polipropileno e seus derivados (ABIPLAST.ORG.BR, 2011).

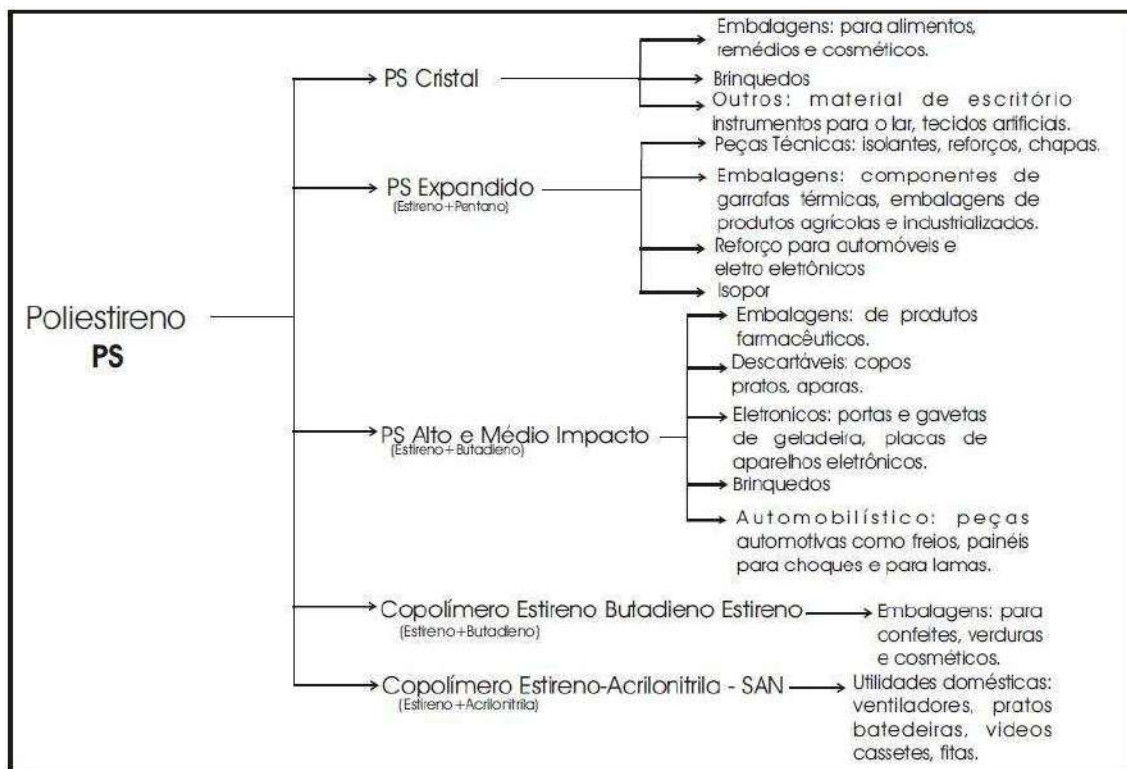


Figura V.4: Poliestireno - Aplicações do poliestireno e seus derivados (ABIPLAST.ORG.BR, 2011).

No Brasil, a produção e o consumo de artefatos plásticos têm mostrado uma tendência de aumento nos últimos anos. Conforme dados da ABIPLAST (2010) dentre o período de 2000 a 2010 obteve-se um crescimento de 64% no consumo de plásticos como pode ser observado na figura V.5, seguindo esse crescimento espera-se um consumo em torno de 7 milhões de toneladas para o ano de 2012.

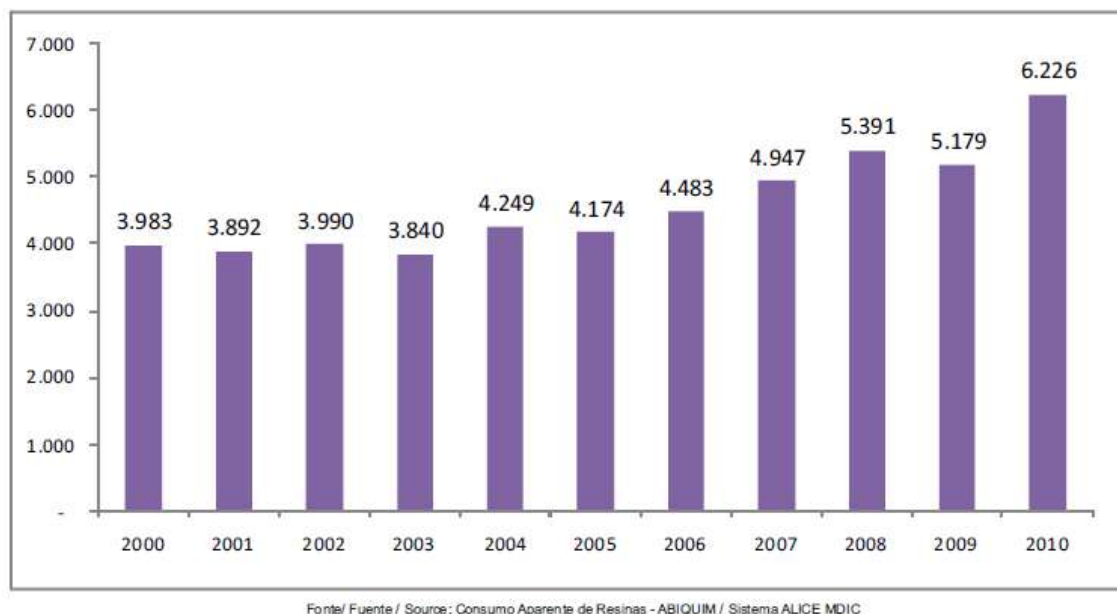


Figura V.5: Consumo de transformados plásticos no Brasil em mil toneladas (ABIPLAST, 2010).

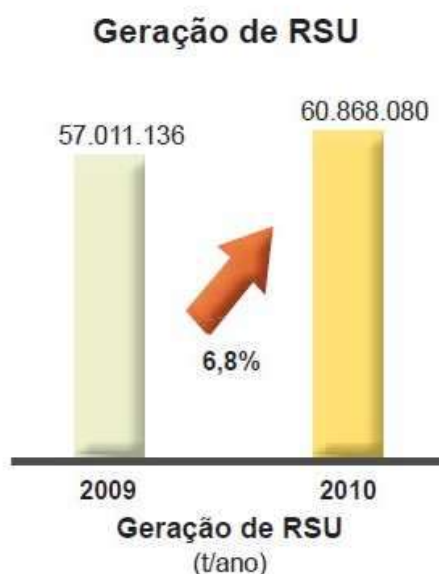
Por conta dessa crescente demanda por produtos plásticos, a produção de transformados plásticos atingiu valor em torno de 6,15 milhões de toneladas em 2010 e espera-se que este crescimento seja mantido até 2012, chegando a 6,5 milhões de toneladas no ano (PLASTINFORMA SEMANAL, 2011).

O consumo per capita de plásticos em 2010 chegou a 32,64 kg por habitante. Este valor varia por região e está longe do consumo per capita de países desenvolvidos como os Estados Unidos, que passa de 150,00 kg por habitante (ABIPLAST, 2010).

O setor de plásticos apresentou um investimento geral de 6,36 bilhões até o mês de outubro deste ano com um faturamento de R\$ 47,90 bilhões na indústria de transformação de plásticos, representando um aumento de 6% em relação ao ano de 2010 (PLASTINFORMA SEMANAL, 2011).

V.2 - Geração de Resíduo Plástico

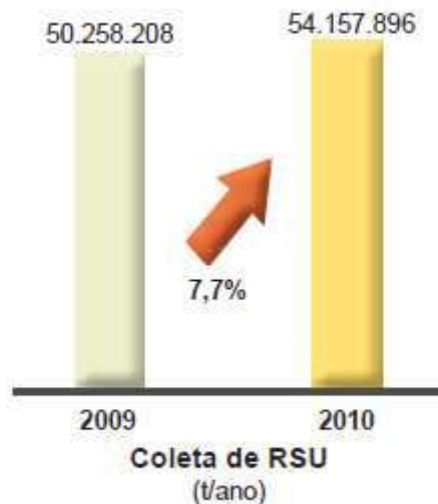
A geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil vem registrando um alto crescimento nos últimos anos, segundo dados publicados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2010). Em 2010, o Brasil teve uma taxa de crescimento de 6,8% em relação a 2009, superando a taxa de crescimento populacional urbano que foi de cerca de 1% no período, gerando 60 milhões de toneladas de resíduos sólidos em 2010, conforme demonstram os dados apresentados na figura V.6.



Fontes: Pesquisas ABRELPE 2009 e 2010 e IBGE (contagem da população 2009 e Censo 2010)

Figura V.6: Geração de RSU em t/ano no Brasil (ABRELPE, 2010).

A figura V.7 mostra que houve um aumento de 7,7% na coleta de RSU entre os anos de 2009 e 2010. Segundo os dados apresentados ABRELPE (2010) todas as regiões brasileiras apresentaram um aumento na quantidade de RSU coletados nessa época.



Fontes: Pesquisas ABRELPE 2009 e 2010 e IBGE (contagem da população 2009 e Censo 2010)

Figura V.7: Coleta de RSU em t/ano no Brasil (ABRELPE, 2010).

Os valores de RSU gerados e coletados variam de acordo com a região e sua economia. A região sudeste gera a maior quantidade de RSU, aproximadamente 53% do total brasileiro, assim como é a região com o maior índice na coleta desse material, tanto no total como *per capita*. Os dados sobre a geração e coleta de RSU da região sudeste estão apresentados na figura V.8.

Quantidade de RSU Gerada na Região Sudeste

Região Sudeste	2009	2010		
	RSU Gerado (t/dia)/ Índice (Kg/hab/dia)	População Urbana (hab)	RSU Gerado (t/dia)	Índice (Kg/habitante/dia)
TOTAL	89.460 / 1,204	74.661.877	96.134	1,288

Coleta de RSU na Região Sudeste

Região Sudeste	2009	2010		
	RSU Coletado (t/dia)/ Índice (Kg/hab/dia)	População Urbana (hab)	RSU Coletado (t/dia)	Índice (Kg/habitante/dia)
TOTAL	85.282 / 1,147	74.661.877	92.167	1,234

Fontes: Pesquisa ABRELPE 2009 e 2010 e IBGE (contagem da população 2009 e Censo 2010)

Figura V.8: Geração e coleta de RSU na região Sudeste (ABRELPE, 2010).

Assim como a taxa de consumo das resinas plásticas, a contribuição dos resíduos plásticos no montante de RSU varia conforme o local, uma vez que está intimamente ligada ao poder aquisitivo da população e ao grau de desenvolvimento local. No município do Rio de Janeiro, a porcentagem de plástico no lixo coletado está em torno de 20% (análise gravimétrica, média anual, ano base 2009) (DE ASSUMPTÃO, 2010; MONTEIRO, 2010).

De acordo com o relatório do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2010), a reciclagem de resíduos sólidos urbanos traz não só benefícios ambientais como também econômicos. Segundo o estudo inicial apresentado, os benefícios potenciais da reciclagem para a sociedade brasileira, caso todo o resíduo reciclável que é encaminhado para aterros e lixões nas cidades brasileiras fosse reciclado, são estimados em R\$ 8 bilhões anuais. Estima-se que deste montante cerca de R\$ 6 bilhões seriam economizados apenas pela reciclagem de materiais plásticos, como pode ser observado na tabela V.1. Esses benefícios foram definidos como a diferença entre os custos econômicos e ambientais da produção primária e os da reciclagem.

Tabela V.1: Resumo da estimativa dos benefícios econômicos e ambientais gerados pela reciclagem (IPEA, 2010).

Estimativa dos benefícios potenciais gerados pela reciclagem			
Materiais	Benefícios gerados pela reciclagem (R\$/t)	Quantidade de material presente nos RSUs (mil t)	Benefício potencial total (R\$ mil)
Aço	88	1.014	89.232
Alumínio	2.941	166	488.206
Celulose	241	6.934	1.671.094
Plásticos	1.107	5.263	5.826.141
Vidro	18	1.110	19.980
Total			8.094.653

Conforme já citado anteriormente, a fabricação de plásticos a partir da reciclagem gera uma economia energética se comparado com sua fabricação a partir de material virgem, considerando todo o processo desde a exploração da matéria-prima até a formação do produto final. Um dos obstáculos é a grande variedade de tipos de plásticos disponíveis no mercado (AMBIENTE BRASIL, 2011). A saída seria a coleta seletiva por tipo de plástico, sendo isso um dos grandes gargalos desse processo de reciclagem.

CAPÍTULO VI – ANÁLISE SIMPLIFICADA DE VIABILIDADE ECONÔMICA

Um estudo simplificado sobre a viabilidade econômica do processo de reciclagem química de resíduos plásticos em FCC será apresentado tirando como base os resultados apresentados nos capítulos anteriores.

Para garantir a sustentação econômica da reciclagem, deve-se levar em consideração:

- Custo da separação, coleta, transporte, armazenamento e preparação do resíduo antes do processamento;
- Quantidade de material disponível e condições de limpeza;
- Proximidade da fonte geradora ao local onde o material será reciclado;
- Custo do processamento do produto;
- Características e aplicações do produto resultante;
- Demanda do mercado para o material reciclado. (PLASTIVIDA.ORG.BR, 2001; ZANIN e colaboradores, 2005).

As etapas envolvidas na cadeia produtiva da reciclagem podem ser explicadas a partir do descarte, ou seja, após a fabricação ou o consumo de um produto existe algum resíduo gerado e esse resíduo pode ser reincorporado no caso de um processo industrial (ZANIN e colaboradores, 2005). A figura VI.1 ilustra algumas etapas e atores envolvidos na cadeia produtiva da reciclagem de resíduos sólidos urbanos, no caso os plásticos.

Devido à complexidade desta cadeia de reciclagem, na qual diversas pequenas empresas e cooperativas são responsáveis pela coleta e valoração do resíduo, decidiu-se por realizar a análise econômica da compra do resíduo beneficiado. Ou seja, as etapas de coleta, limpeza, e beneficiamento seriam todas realizadas por estas cooperativas e empresas, evitando uma concorrência com estas. A etapa de reprocessamento seria realizada no FCC, onde o resíduo plástico seria adicionado numa eventual capacidade ociosa da planta.



Figura VI.1: Etapas e atores envolvidos na cadeia produtiva da reciclagem de RSU plásticos (ZANIN e colaboradores, 2005).

VI.1 - Premissas da Análise Econômica

Foram definidas algumas premissas para elaboração desta análise de viabilidade econômica simplificada, as quais são listadas abaixo:

- O resíduo plástico beneficiado será comprado de pequenas empresas e cooperativas.
- Prevê-se que este resíduo será processado em unidades de FCC existentes, onde o mesmo ocupará capacidade ociosa da planta.
- Único equipamento a ser considerado no custo será um tanque encamisado com misturador para a mistura e dissolução contínua do resíduo plástico. No entanto, serão considerados custos de 5% sobre estes para linhas e interligações e 2% para instrumentação;
- Foi considerado que o custo de aquisição do resíduo plástico beneficiado é de R\$ 500,00 por cada tonelada, com base nos preços consultados nas páginas <http://www.valimplast.com.br> e <http://www.cempre.org.br>.

- Valores do GLP, GNV, gasolina, diesel e etanol foram tirados da página da ANP, <http://www.anp.gov.br/preco>.

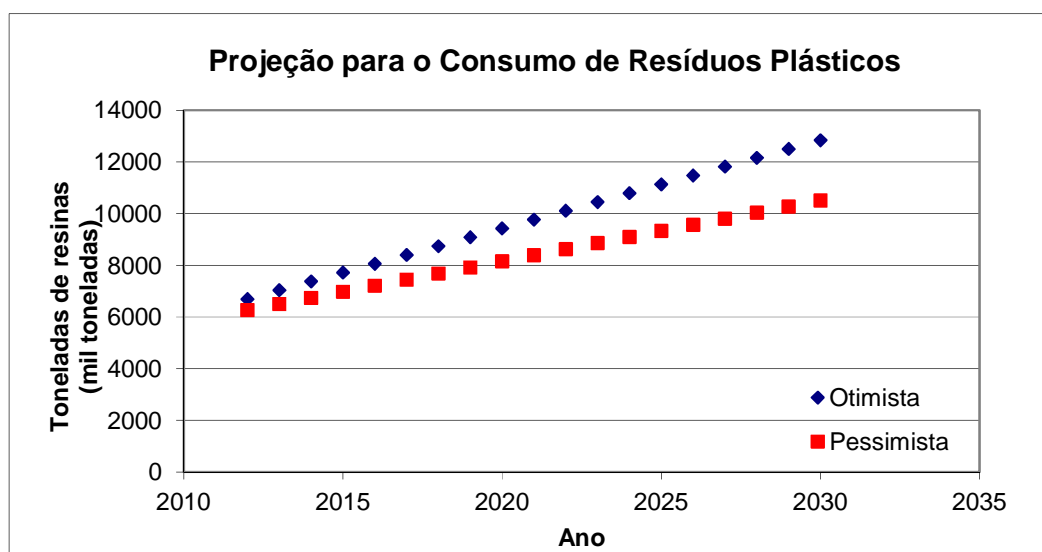
- O solvente para a diluição do resíduo plástico será o gasóleo de vácuo (VGO), que é citado por vários trabalhos como possível diluente e é carga do processo de FCC. O custo do solvente não foi considerado por este já pertencer ao processo.

- A mão-de-obra não será considerada e nem aspectos de infraestrutura, tais como disponibilidade de vapor para a camisa e traceamento das linhas, logística para funcionários, manutenção, aluguel do terreno ou outros tipos de encargos, pois já existem nas unidades citadas.

- Será considerada uma mistura de apenas 1%p/p do plástico em relação à carga do FCC. Desde que esta proporção seja menor que 5% p/p, não espera-se problemas de aumento de viscosidade da mistura que será a carga da unidade de FCC.

VI.2 - Estimativa do Consumo de Plástico e Geração de Resíduos Plásticos.

Projeções em relação à demanda do consumo de plástico foram feitas para verificar a disponibilidade do material que será reciclado, usando como base a figura VI.2. Como pode ser observado, o empreendimento sendo realizado para 2015, espera-se, para o Brasil, um aumento de 20% do consumo num cenário otimista e 7% num pessimista. A geração de resíduo plástico deve acompanhar esta proporção.



Referência: Elaboração própria a partir de dados da ABIPLAST, 2010.

Figura VI.2: Gráfico da projeção do consumo e resíduos plásticos até 2030.

Segundo o Relatório do IPEA sobre a situação atual dos resíduos plásticos, há grande possibilidade de expansão da reciclagem com retorno financeiro e ambiental. Atualmente, por mais que a coleta seja alta, de cerca de 90% destes resíduos, o mercado de reciclagem destes resíduos ainda possui um potencial muito grande de expandir. Além disso, se ocorrer um aumento do consumo em 20% ou 7% (previsão otimista e pessimista), a expansão deste mercado é imprescindível tendo em vista o cumprimento inclusive da Política Nacional dos Resíduos Sólidos Urbanos, como já comentado no capítulo 2.

Tabela VI.1: Dados do Relatório do IPEA sobre a situação dos plásticos de fontes de 2008 e 2009 ^[31].

	Plásticos (mil toneladas)	% do consumo aparente
Consumo aparente	5921	100
Coletado	5263	89
Reciclados	962	16

Referência: Elaboração própria a partir de dados do relatório do IPEA, 2010.

A mistura polimérica será o correspondente a 71% do RSU plástico com a composição de PE (39%), PS (7%) e PP (25%).

Tabela VI.2: Cálculo da densidade média em kg/ m³ do resíduo plástico para reciclagem.

Densidade kg/m ³	PP (25%)	PS (7%)	PE (39%)		
			PEBD (11%)	PEAD (17%)	PELBD (12%)
Polímero	900	1050	925	955	915
Mistura - RSU	934				

Referência: Elaboração própria.

Tabela VI.3: Quantidade de resíduo plástico disponível para reciclagem no processo no FCC, com base nos valores de 2010.

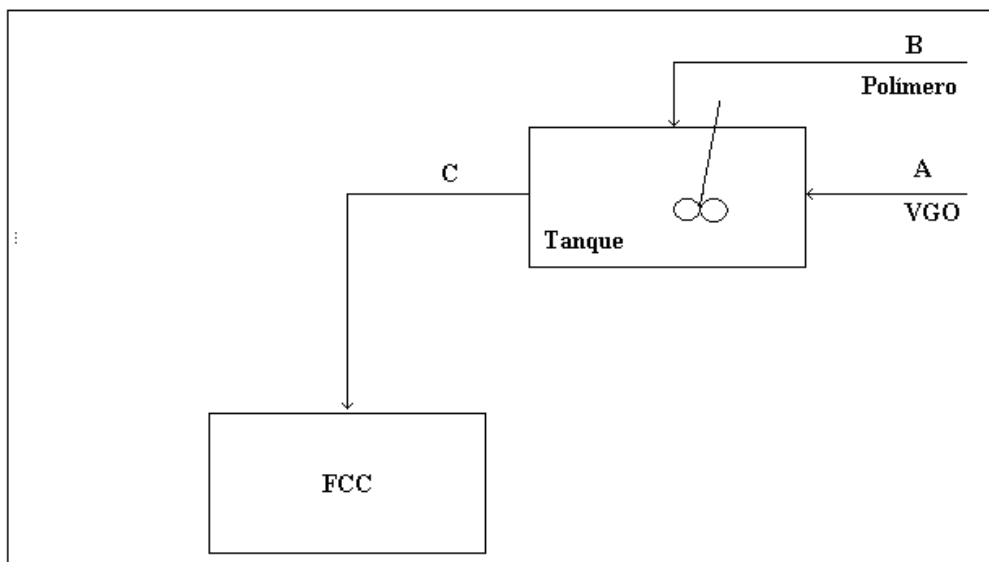
Quantidade de Resíduo	
RSU Coletado na Região Sudeste	3840 t/h
Quantidade de Plástico dentro RSU Coletado	768 t/h

Referência: Elaboração própria a partir de dados da ABIPLAST, 2010.

VI.3 - Capacidade Instalada e Balanço de Massa Simplificado

Como já foi mencionado acima, o mercado de reciclagem está em plena expansão e não se deseja de maneira alguma competir com o processo de reciclagem mecânica, mas apenas absorver a parcela de plásticos que não são absorvidos por esta técnica.

Tomando como base uma refinaria pequena com capacidade de processar 3000 m³/d e a relação polímero/carga total igual a 1% p/p em VGO, a capacidade instalada será de cerca de 27 ton/d. A figura VI.3 e tabela Y apresentam um balanço de massa simplificado do sistema em questão.



Referência: Elaboração própria.

Figura VI.3: Diagrama de blocos simplificado apresentando as correntes na alimentação do FCC.

Tabela VI.4: Balanço de massa simplificado do sistema.

Corrente	A	B	C
Percentagem em C, %p/p	99	1	100
r, kg/m ³	900	1.000	901
Q estimada, m ³ /d	3.000	27	3.027
w, kg/h	112.500	1.136	113.636

VI.4 - Investimento Inicial

Como mencionado nas premissas iniciais, os seguintes investimentos iniciais seriam necessários para o processamento do polímero antes de ser introduzido no FCC:

- Silo para armazenamento do resíduo plástico sobre o tanque: R\$ 1,2 milhões
- Tanque encamisado de 2 m³ com agitador: R\$ 1,8 milhões
- Tubulação e instrumentação (10%): R\$ 0,30 milhões

O investimento inicial total seria então de 3,3 milhões de reais.

VI.5 - Custos Operacionais

O custo de matéria-prima foi calculado levando-se em conta o preço do plástico que é o maior contribuinte para o mesmo. Os custos com funcionários e infra-estrutura não foram considerados, pois considerou-se a implantação do empreendimento dentro de uma refinaria existente, permitindo que a planta opere 24 horas por dia sem parada da mesma. Portanto, o custo operacional será de 3,0 milhões de reais anuais.

VI.6 - Faturamento e Lucro Bruto

Para o cálculo do faturamento bruto, considerou-se um perfil de rendimento definido no capítulo 4. O mesmo forneceria um retorno de cerca de R\$ 2.600,00 por cada tonelada de resíduo plástico processada. No entanto, sendo conservador, será considerado que

apenas se tenha um retorno de R\$ 2.000,00 por tonelada processada. Com isto, o faturamento chega a ser cerca de 20 milhões de reais anuais, como pode ser observado pelo fluxo de caixa simplificado abaixo.

VI.7 - Retorno Financeiro do Empreendimento

Foi realizado um fluxo de caixa simplificado que é apresentado na tabela VI.5. O retorno financeiro do empreendimento é de cerca de 70 milhões de reais usando uma taxa de retorno de 20%. Ou seja, o empreendimento pode retornar acima desta taxa de 20% a quantia citada em 10 anos.

Tabela VI.5: Fluxo de Caixa considerando os valores em milhões de reais por ano.

	2014	2015 a 2030
Investimento inicial	-3,3	0
Faturamento	0	20
Custos	0	3
Lucro	-3,3	17

Referência: Elaboração própria a partir de dados da ABIPLAST, 2010.

Tabela VI.6: Retorno financeiro pelo valor presente líquido em 10 anos de empreendimento.

Taxa de retorno, % a.a.	VPL (R\$ MILHÕES)
10%	107
20%	70
30%	50

Referência: Elaboração própria a partir de dados da ABIPLAST, 2010.

CAPÍTULO VII – CONCLUSÃO

De um modo geral, existe uma tendência de aumento do consumo de plásticos e, com isto, aumento da geração de resíduos provenientes destes materiais. Apesar de seu alto potencial energético e sua capacidade de voltar a petroquímicos básicos, somente cerca de 15% do material plástico é reciclado, mas para que a Política Nacional de Resíduos Sólidos seja cumprida é imprescindível o aumento deste tipo de destinação. Neste contexto, existe uma perspectiva de aumento muito grande do mercado de recicláveis, fazendo com que não exista competição da reciclagem química com a mecânica.

Atualmente, existem 14 unidades FCCs da Petrobras no parque de refino, com uma capacidade de cerca de 92.000 m³/d de carga (gasóleos e resíduo). A quantidade de resíduo plástico gerada é pequena perto da capacidade de processamento destas unidades. Assim, esta tecnologia tem grande potencial até mesmo porque não conta com altos custos de investimento.

Apesar de diferentes reatores e condições operacionais, a literatura aponta para altas conversões a gasolina e a GLP pelo processamento dos resíduos plásticos em FCC. Este resultado era esperado devido à natureza parafínica destes materiais e às particularidades da reação de craqueamento catalítico.

Foi observado que tanto o tipo do polímero como as condições operacionais influenciam nos produtos e em seus rendimentos no processo de craqueamento catalítico. Apesar do alto rendimento em coque encontrado por vários autores, foi observado que ao craquear uma mistura do polímero dissolvido em um solvente com características similares ao da carga de um FCC, o rendimento geral do craqueamento não varia muito em relação ao da carga padrão do processo, pra misturas com baixa porcentagem de plástico.

Uma oportunidade para um trabalho futuro foi vista como base para um estudo mais aprofundado sobre a dissolução de polímeros. Não foram encontrados estudos que apresentassem resultados específicos sobre a diluição do plástico em solventes típicos para o processo de FCC, e de como essa pode afetar no rendimento final do craqueamento do plástico.

Foi realizada uma avaliação simplificada do retorno financeiro da instalação de uma unidade para processamento deste resíduo dentro de uma refinaria ao lado de um FCC de pequeno porte. Este mostrou ter grande retorno sobre o investimento, pois, mesmo sendo considerada uma taxa de retorno de 20 %a.a., ter-se-ia uma remuneração de R\$ 70 milhões em 10 anos sobre esta taxa.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ABADIE, E. *Apostila: Craqueamento Catalítico*, Petrobras, 1-65, 1999.

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. *O Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2010*. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/upload/File/2011/PERFIL_2010.pdf>. Acesso em: 12 de novembro de 2011.

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. *Aplicações das Principais Resinas Plásticas*. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/upload/File/APLICACOESRESINASPLASTICAS.pdf>>. Acesso em: 27 de novembro de 2011.

ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: http://www.abrelpe.org.br/panorama_apresentacao.cfm
Acesso em: 20 de novembro de 2011.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. *Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes: A Review*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 7982-7992, 2008.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; *Feedstock Recycling of Plastic Wastes. Chapter 5: Catalytic Cracking and Reforming*. Royal Society of Chemistry, 1999.

AMBIENTE BRASIL. Informações Ambientais. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: 15 de outubro de 2011.

ARANDES, M. A.; ABAJO, I.; VALERIO, D. L.; FERNAÁNDEZ, I.; AZKOITI, M. J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. *Transformation of Several Plastic Wastes into Fuels by Catalytic Cracking*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, p 4523-4529, 1997.

ARANDES, M. A.; EREÑA, J.; BILBAO, J. *Valorization of Polyolefins Dissolved in Light Cycle Oil over HY Zeolites under Fluid Catalytic Cracking Unit Conditions*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, p. 3952-3961, 2003.

ARANDES, M. A.; EREÑA, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. *Valorization of the Blends Polystyrene/Light Cycle Oil and Polystyrene-Butadiene/Light Cycle Oil over Different HY Zeolites under FCC Unit Conditions*. *Energy & Fuels*, 18, p. 218-227, 2004.

BLATT, G. G.; PEREIRA, H. B.; DE ASSUMPÇÃO, L. C. F. N. *Dissolução de Resíduos Plásticos para Processamento em FCC*. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES); Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2010.

BHATTACHARYYA, A. A.; WOLTERMANN, G. M.; Yoo, J. S.; KARCH, J. A.; CORMIER, W. E. *Industrial Eng. Chemical Research*, 27, 1356 – 1360, 1988.

BRASIL. Projeto de Lei: *Política Nacional de Resíduos Sólidos*. Brasília, 04 de julho de 2007.

BRASIL. Lei Nº 12.305: *Política Nacional de Resíduos Sólidos*. Brasília, 2 de agosto de 2010.

DE ASSUMPÇÃO, L. C. F. N. *Co-pirólise de polipropileno pós-consumo com gásóleo*. 2008. Tese (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ; Instituto de Química. Rio de Janeiro.

DE ASSUMPÇÃO, L. C. F. N. *Reciclagem Química de Plásticos*. 2010. Monografia de Especialização (Pós-graduação em Engenharia de Camp o - SMS) - Universidade Federal Fluminense, UFF; PROMINP. Rio de Janeiro.

DE LA PUENTE, G.; ARANDES, J. M.; SEDRAN, U. A. *Recycled Plastics in FCC Feedstocks: Specific Contributions*. *Ind. Eng. Chem.*, 36, p.4530-4534, 1997.

DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. *Recycling polystyrene into fuels by means of FCC: performance of various acidic catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 19, 305-311, 1998.

DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. *Recycling Hydrocarbon Cuts into FCC Units*. *Energy & Fuels*, 16, p. 615-621, 2002.

DE LA PUENTE, G.; KLOCKER, C.; SEDRAN, U. *Conversion of waste plastics into fuels: Recycling polyethylene in FCC*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, p.279-285, 2002.

DE LASA, H. I. *Riser Simulator for Catalytic Cracking Studies*. U.S. Patent 5,102,628, 1992.

DE OLIVEIRA, O. M. C.; DE SENA, A. R.; PEREIRA, L. A. G.; RODRIGUES, L.M. *Reciclagem Química de Polímeros*. 2008. 76f. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ; Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS. Rio de Janeiro.

DE PAOLI, M. A.; SPINACÉ, M. A. S. *A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros*. Química Nova, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

DE SOUZA, M. C. A. F. *Estudo da Competitividade de Cadeias Integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio*. Nota Técnica Final, UNICAMP-IE-NEIT / MDIC / MCT / FINEP, São Paulo, SP, 2002.

EQUIPMENT COST, Mc Graw Hill. Disponível em:
<<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/>>. Acesso em: 20 de outubro de 2011.

FCC EN REVISTA, *Incorporación de residuos en alimentaciones convencionales de FCC. Evaluación en laboratorio*. Ed. 57, 2009. Disponível em:
<<http://www.fccsa.com.br/upload/fccsa/arquivo/FCC%20en%20Revista%20-%20ed%2057.pdf>> Acesso em: 28 de setembro de 2011

FUJIMOTO, K.; LI, X. *Method for Catalytically Cracking Waste Plastics and Apparatus for Catalytically Cracking Waste Plastics*. US Patent 7,932,424 B2, 2011.

GARY, J. H.; HANDWERK G. E. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. p.93-135, Chapter 6, 4nd ed., 2001.

HAAS, A.; SUAREZ, W.; YOUNG, G. W. *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology*, CHUANG, K. C.; YOUNG, G. W.; BENSLAY, R. M. (Eds.), AIChE Symp. Series N° 291, vol. 88, p. 133, 1992.

IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, *Relatório de Pesquisa sobre Pagamento por Serviços Ambientais Urbanos para Gestão de Resíduos Sólidos*, 2010.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; UÇAR, S.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. *Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing*. Fuel Processing Technology, 73, 23-35, 2001.

LIMA, S. L. T. de. *Reciclagem e biodegradação de plásticos*. *Revista Científica do IMAPES*, v. 2, n. 2, p. 28-34, 2004.

LIN, R.; WHITE, R. L. ACS Symp. Meeting Abs., American Chemical Society: Washington, DC, vol. 41, p 1165, 1996.

LIN, Y.-H.; YANG, M.-H. *Catalytic Conversion of Commingled Polymer Waste into Chemicals and Fuels over Spent FCC Commercial Catalyst in Fluidised Bed Reactor*. *Applied Catalyst B: Environmental*, 69, p. 145-153, 2007.

MARCILLA, A.; HERMÁNEZ, M R.; GARCÍA, A. N. *Degradation of LDPE/VGO Mixtures to Fuels Using a FCC Equilibrium Catalyst in a Sand Fluidized Bed Reactor*. *Applied Catalysis A: General*, 341, p. 181-191, 2008.

MATOS, T. F. L. *Diagnóstico dos resíduos poliméricos presentes nos resíduos sólidos domiciliares gerados em São Carlos, SP*. 2006. Tese (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos.

MONTEIRO, J. H. P. *Transformando um Passivo Ambiental em um Recurso Energético: O lixo como fonte de energia*, COMLURB, apresentação realizada no Encontro Técnico Aproveitamento Energético de Resíduos – PETROBRAS, 2010.

MOREIRA, F. S. *O Papel da Inovação Tecnológica na Integração Refino Petroquímica no Brasil*, 2007. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Rio de Janeiro.

NG, S. H. *Conversion of Polyethylene Blended with VGO to Transportation Fuels by Catalytic Cracking*. *Energy Fuels*, 9, p. 216-224, 1995.

PATRÍCIO JÚNIOR, N. *Fadiga de ciclones de unidades de FCC sob ação fluido-dinâmica*, Tese (M.Sc Engenharia Civil), COPPE/UFRJ, 6-18, 2004.

PEREIRA, B. H. *Avaliação de Aditivos para a Remoção Catalítica de SOx em Unidades de FCC*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesq. do Estado do Rio de Janeiro. *Orientador*: Cristiane Assumpção Henriques e José Luiz Monteiro.

PINHO, A. R., RAMOS, J. G. F. *Avanços do FCC Petroquímico*. In 6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico, Rio Grande do Sul, Brasil, 2005.

PLASTINFORMA SEMANAL. *Plastinforma Semanal de 24 a 28 de outubro de 2011*.

Disponível em:

<http://issuu.com/plastinformaabiplast/docs/plastinforma_semanal_24a2810__1_?mode=window&viewMode=singlePage>. Acesso em: 27 de novembro de 2011.

PLASTIVIDA INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS

(PLASTIVIDA). Informações sobre os plásticos e reciclagem. Disponível em:

<<http://www.plastivida.org.br/>> e

<http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem_Quimica.aspx>. Acesso em: 27 de novembro de 2011.

PLASTIVIDA INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS

(PLASTIVIDA), *Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plásticos no Brasil (IRmP)*, 2010. Disponível em:

<http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/IRmP/Apresentacao_IRMP2010.pdf>. Acesso em: 27 de novembro de 2011.

PREMIO MERCOSUR PARA JÓVENES INVESTIGADORES, *Aprovechamiento de Resíduos Plásticos como Parte de la Alimentación del Craqueo Catalítico de Hidrocarburos*, 2000.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 003 de 28/06/1990. Estabelece padrões de qualidade do ar.

RETO, M. A. S. *Revista Plástico Moderno. Reciclagem: Gerar energia e reaproveitar mais resinas norteiam novos programas de investimentos*. Disponível em:

<<http://www.plastico.com.br/revista/pm395/reciclagem5.html>>. Acesso em: 15 de setembro de 2011.

RIBEIRO, A. M. *Craqueamento catalítico de cargas combinadas de polímeros utilizando catalisadores comerciais de FCC*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

RIBEIRO, A. M.; MACHADO Jr., H.; COSTA, D. A. *Craqueamento Catalítico de Polietileno em Condições de Refinaria: Produção de Frações Combustíveis*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 4, p. 312-318, 2006.

SADEGHBEIGI, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*. p.1-39, Chapter 1., 2nd ed., 2000.

SALBILLA, L.D.; KOLMETZ, K.; SIM, C.P.; SOYZA, C.A. *Fluidized Catalytic Cracker Catalyst Selection: Equilibrium Catalyst Quality and Considerations for Selections*, p.1-23., 2002.

SAMPAIO, C. M. S.; SAMPAIO, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C. *Degradação de Poliolefinas Utilizando Catalisadores Zeolíticos*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, n° 1, p. 17-21, 2004.

SEDRAN, U. A. *Laboratory Testing of FCC Catalysts and Hydrogen Transfer Properties Evaluation*. Catal. Rev. – Sci. Eng., vol. 36, n° 3, p. 405-431, 1994.

SCOTT, D. S.; CZERNIK, S.R.; RADLEIN, D. *Fast Pyrolysis of Waste Plastics*. Energy Biomass Wastes, 14, 1009, 1991.

TIKMA, L.; TAMVELIUS, H.; LUIK, L. *Coprocessing of heavy shale oil with polyethylene waste*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79, 191-195, 2007.

The North American Catalysis Society (NACS), Disponível em: <<http://www.nacatsoc.org/history.asp?HistoryID=31>>, Acesso em: 25 de outubro de 2011.

USINA VERDE, Disponível em: <www.usinaverde.com.br>, Acesso em: 20 de outubro de 2011.

VALIMPLAST, Beneficamento de resíduos plásticos. Disponível em: <<http://www.valimplast.com.br/index.htm>>. Acesso em: 20 de outubro de 2011.

WIKIPEDIA - the free encyclopedia, *Fluid Catalytic Cracking (FFCC)*, Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fluid_catalytic_cracking>, Acesso em: 25 de outubro de 2011.

ZANIN, M.; SILVA, L.F. S. da; AGNELLI, J. A. M.; CORREA, T. S. *Prospecção Tecnológica e de Negócios na Cadeia Produtiva da Reciclagem de Resíduos Plásticos*. EdUFSCAR, São Carlos, 2005.