

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Camila Silva Ramirez
Gabriel do Amaral Crispim de Oliveira



AVALIAÇÃO COMPARATIVA ENTRE AS
TECNOLOGIAS DE GASEIFICAÇÃO E DE
PIRÓLISE APLICADAS A RESÍDUOS PLÁSTICOS

RIO DE JANEIRO

2022

Camila Silva Ramirez
Gabriel do Amaral Crispim de Oliveira

AVALIAÇÃO COMPARATIVA ENTRE AS TECNOLOGIAS QUÍMICAS DE
GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE APLICADAS A RESÍDUOS PLÁSTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Prof. Erika Christina Ashton N. Chrisman

Rio de Janeiro

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Ramirez, Camila

Oliveira, Gabriel

R173a

G118a

Avaliação comparativa entre as tecnologias químicas de Gaseificação e Pirólise aplicadas a resíduos plásticos / Camila Ramirez e Gabriel Crispim. -- Rio de Janeiro, 2022.

97 fls.

Orientadora: Erika Christina Ashton N. Chrisman - D.Sc.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

Gaseificação. 2. Pirólise. 3. Reciclagem química. 4. Resíduos plásticos. I. Nunes, Erika, orient. II. Título.

Camila Silva Ramirez
Gabriel do Amaral Crispim de Oliveira

AVALIAÇÃO COMPARATIVA ENTRE AS TECNOLOGIAS QUÍMICAS DE
GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE APLICADA A RESÍDUOS PLÁSTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Química da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de
Engenheiro Químico.

Aprovado em 19 de dezembro de 2022.

Prof. Erika Christina Ashton N. Chrisman, D. Sc., UFRJ

Prof. Marcos Lopes Dias, D. Sc., UFRJ

Prof. Nevardo Bello Yaya, M.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro

2022

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família, meus pais, Sérgio e Sônia, meu irmão Ramon, minha avó Eloísa, e meus tios e primos por todo o apoio, carinho e suporte dados em todos esses anos, seja nos melhores momentos, seja nas situações mais difíceis.

Agradeço à minha orientadora Erika por todo suporte e ensinamentos durante o período de execução do TCC, foi um prazer tê-la como professora e orientadora.

A todos os meus amigos, em especial, a minha dupla de TCC, Gabriel Crispim, por todo companheirismo e amizade de momentos fora e dentro da UFRJ, com carinho especial para os momentos que compartilhamos na LEMA (Liga de Empreendedorismo e Alimentos) e no TCC. Agradeço também a minha amiga e professora Ana Luisa por todo apoio na vida pessoal e acadêmica, além de todas as risadas.

A todos os meus amigos e companheiros de trabalho da GSK, em especial, Lorena Chambarelli e Juliana Barbosa.

Por fim agradeço à Universidade Federal do Rio de Janeiro e toda sua comunidade e corpo docente que me trouxeram muitos ensinamentos e proporcionaram minha graduação em Engenharia Química.

Camila Silva Ramirez

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Leda e a minha avó Clara, que me apoiaram nas minhas escolhas, me inspiram na minha trajetória, e por toda dedicação e carinho que tiveram ao me educar.

À professora Erika pelo acolhimento, incentivo e dedicação que tornaram possível a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos do colégio e ao meu namorado, por conta de vocês a faculdade e a vida se tornam mais leves. É muito bom dividir a vida com pessoas tão especiais. Aos meus amigos da UFRJ, em especial a Camila Ramirez. Nós dividimos bons momentos na LEMA e nesse final de curso com o TCC. Você é incrível, e desejo muito sucesso nos seus próximos passos.

Aos meus colegas da TechnipFMC, em especial ao time de Materiais, pelo acolhimento e incentivo. Sou muito grato ao desenvolvimento e aprendizado que vocês proporcionam.

À Maria Aparecida, pelos conhecimentos transmitidos durante meu período no Instituto de Pesquisas. Te admiro muito enquanto profissional e pessoa.

Por fim, agradeço à Universidade Federal do Rio de Janeiro, principalmente à Escola de Química e ao Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano, por proporcionar um ensino de qualidade e um retorno imenso à sociedade através da pesquisa e da educação.

Gabriel do Amaral Crispim de Oliveira

RESUMO

RAMIREZ, Camila; CRISPIM, Gabriel. **Avaliação comparativa entre as tecnologias químicas de Gaseificação e Pirólise aplicada a resíduos plásticos**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

O consumo de plásticos vem aumentando com o decorrer dos anos e tem apresentado uma problemática devido ao período de decomposição alto e grande volume de resíduo produzido, o que resulta em impactos negativos como a contaminação de ecossistemas e assim, urge medidas para lidar com os resíduos plásticos, entre elas a reciclagem química, especialmente, os processos de gaseificação e pirólise. O presente trabalho objetivou realizar uma avaliação comparativa entre as tecnologias de gaseificação e pirólise aplicadas ao resíduo plástico enquanto matéria-prima, de modo a avaliar os efeitos dos principais parâmetros dessas técnicas, tais como temperatura, tempo de residência, tipo de plástico, tipo de reator, taxa de aquecimento, razão de equivalência e carga a fim de verificar quais são as condições que melhor favorecem os principais produtos. Concluiu-se que o PP é um dos plásticos mais produzidos, no Brasil, e mais reciclado mecanicamente, porém ainda representa um valor muito baixo relacionado a sua produção e uso, e por esse e outros motivos a reciclagem química se faz necessária. Relativo ao parâmetro de temperatura a faixa ideal para gaseificação é 650° C a 850°C enquanto para pirólise é 300°C a 500°C. Em paralelo, o tipo de plástico enquanto matéria-prima para a gaseificação é indicado o PE, seguido pelo PP, além do PS devido ao rendimento do processo e interação com agente gaseificante; para a pirólise também se indica o PS, PE ou PP. A respeito do tipo de reator, há diversas particularidades, porém, indica-se o leito fixo concorrente devido ao baixo custo e a redução de contaminante do processo e para a pirólise o mais comumente utilizado é o leito fluidizado devido a homogeneização. Relativo ao tempo de residência para gaseificação indica-se tempos de residência maiores de residência a fim de atingir equilíbrio químico e decomposição eficiente de alcatrão enquanto para a pirólise esse parâmetro possui pouco efeito na qualidade do produto sendo significativo em intervalo de até 15 minutos. Além disso, foi discutida a razão de equivalência para a gaseificação assim como taxa de aquecimento e influência do catalisador para a pirólise.

Palavras-chave: reciclagem química 1; gaseificação 2; pirólise 3; resíduo plástico 4.

ABSTRACT

RAMIREZ, Camila; OLIVEIRA, Gabriel. **Avaliação comparativa entre as tecnologias químicas de Gaseificação e Pirólise aplicada a resíduos plásticos**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The consumption of plastics has been increasing over the years and has presented a problem due to the high destruction period and large volume of waste produced, which results in negative effects such as contamination of ecosystems and thus, urgent measures to deal with waste plastics, including chemistry, especially gasification and pyrolysis processes. The present work aimed to carry out a comparative evaluation between the gasification and pyrolysis technologies applied to plastic waste as a raw material, in order to evaluate the effects of the main parameters of these techniques, such as temperature, residence time, type of plastic, type of reactor, heating rate, equivalence ratio and load in order to verify which are the conditions that best favor the main products. It was concluded that PP is one of the most produced plastics in Brazil and the most mechanically recycled, but it still represents a very low value related to its production and use, and for this and other reasons chemical recycling is necessary. Regarding the temperature parameter, the ideal range for gasification is 650°C to 850°C while for pyrolysis it is 300°C to 500°C. In parallel, the type of plastic as a raw material for gasification is PE, followed by PP, in addition to PS due to the yield of the process and interaction with the gasifying agent; for pyrolysis PS, PE or PP is also indicated. Regarding the type of reactor, there are several particularities, however, the competitor fixed bed is indicated due to the low cost and the reduction of process contaminants and for pyrolysis the most used is the fluidized bed due to homogenization. Regarding the residence time for gasification, longer residence times are indicated in order to achieve chemical balance and efficient tar satisfaction, while for pyrolysis this parameter has little effect on the quality of the product, being significant in an interval of up to 15 minutes. Furthermore, the equivalence ratio for gasification as well as heating rate and influence of the catalyst for pyrolysis was discussed.

Keywords: chemical recycling 1; gasification 2; pyrolysis 3; plastic waste 4.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Principais plásticos consumidos no Brasil em 2020, em porcentagem	17
Figura 2.2 - Numeração dos plásticos produzidos nas fábricas do Brasil	18
Figura 2.3 - Reação do etileno glicol com ácido tereftálico resultando no PET	19
Figura 2.4 - Representação do monômero do PEAD	19
Figura 2.5 - Representação molecular do PVC	20
Figura 2.6 - Representação molecular do PEBD	21
Figura 2.7 - Representação molecular do PP	22
Figura 2.8 - Representação molecular do PS	23
Figura 2.9 - Benefícios socioambientais da reciclagem de materiais plásticos	24
Figura 2.10 - Fluxo de reciclagem de materiais plásticos	25
Figura 2.11 - Representação do fluxo de reciclagem química	26
Figura 2.12 - Processo de gaseificação	27
Figura 2.13 - Representação das etapas no gaseificador	28
Figura 2.14 - Tipos de produtos de interesse comercial após gaseificação	32
Figura 2.15 - Representação dos gaseificadores de leito fixo: a) contracorrente e b) concorrente	33
Figura 2.16 - Esquema dos gaseificadores de leito fluidizado: (a) borbulhante e (b) circulante	34
Figura 2.17 - Esquema de pirólise de resíduos plásticos, em escala piloto	35
Figura 2.18 - Representação de um reator leito fluidizado de pirólise	38
Figura 2.19 - Representação de um reator CSBR de pirólise	39
Figura 2.20 - Representação de um reator com rosca de parafuso	40
Figura 2.21 - Representação de um reator <i>small-scale</i> de batelada de pirólise	41
Figura 2.22 - Representação de um reator semi batelada	42
Figura 3.1 - Dados numéricos do Scopus	43
Figura 4.1 - Comparação de números de documentação: sem filtro <i>versus</i> com filtro	45
Figura 4.2 - Evolução temporal dos artigos científicos publicados - período de 2016 a 2022	46
Figura 4.3 - Número de artigos dos top 5 países	47
Figura 4.4 - Estágios da reciclagem mecânica <i>versus</i> reciclagem química	49
Figura 4.5 - Análise termogravimétrica do PS, PP, PEBD e mistura	51
Figura 4.6 - Comparação entre as estruturas químicas do PP, PE e PET	52
Figura 4.7 - Influência do SPR na composição de H ₂ do <i>syngas</i> para os polímeros PE, PP e PET	53
Figura 4.8 - Influência do SPR na composição de CO ₂ do <i>syngas</i> para os polímeros PE, PP e PET	54
Figura 4.9 - Influência do SPR na composição de CO para os polímeros PE, PP e PET	54
Figura 4.10 - Fração molar do gás de síntese para diferentes proporções de PE/PP com variação de SPR	55
Figura 4.11 - Influência da temperatura na composição de H ₂ e CO para os polímeros PE, PP e PET	56
Figura 4.12 - Influência da temperatura na composição de CO ₂ para os polímeros PE, PP e PET	56
Figura 4.13 - Influência da pressão na composição de H ₂ e CO para os polímeros PE, PP e PET	57
Figura 4.14 - Influência da pressão na composição de CO ₂ para os polímeros PE, PP e PET	57

Figura 4.15 - Correlação da porcentagem molar dos gases de resíduos plásticos em função da razão de equivalência com ar enriquecido com 60% de O ₂	58
Figura 4.16 - O comportamento ascendente da temperatura em função do aumento da variação da razão de equivalência	59
Figura 4.17 - Composição volumétrica em porcentagem (%) com o efeito da variação de temperatura de gaseificação	61
Figura 4.18 - Representação da formação do alcatrão a partir dos polímeros PP, PE, PS e PET	63
Figura 4.19 - Reação beta de cisão	71
Figura 4.20 - Conversão do resíduo plástico em função do tempo de residência.	73
Figura 4.21 - Resumo dos principais produtos de pirólise em termos de temperatura e tempo de residência	74
Figura 4.22 - Mecanismo proposto de degradação do PET	77
Figura 4.23 -Efeito do tipo de catalisador na conversão da pirólise de PEAD e PEBD, respectivamente.	80
Figura 4.24 - Efeito do tipo de catalisador na conversão da pirólise do PP	80
Figura 4.25 - Comparação entre temperatura de máximo craqueamento da pirólise térmica e catalítica com diferentes cargas	81
Figura 4.26 - Comparação entre os produtos líquido e gasoso da pirólise térmica e catalítica de polímeros puros e suas misturas à diferentes composições	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dados das impurezas do processo da gaseificação	31
Tabela 4.1 - Principais características da reciclagem mecânica em comparação com a reciclagem química	48
Tabela 4.2 - Dados da composição química, em porcentagem, dos polímeros PE, PP, PET	52
Tabela 4.3 - Vantagens e desvantagens de diferentes agentes de gaseificação	60
Tabela 4.4 - Valores experimentais de frações volumétricas de alcatrão para diferentes valores de tempo e temperatura	62
Tabela 4.5 - Comparativo geral dos tipos de gaseificadores	64
Tabela 4.6 - Quantidades dos produtos da pirólise em diferentes temperaturas	68
Tabela 4.7 - Principais compostos aromáticos no líquido da pirólise de resíduos plásticos em função da temperatura	69
Tabela 4.8 - Proporção dos produtos da pirólise à 500°C em diferentes taxas de aquecimento da mistura de resíduo plástico de PS, PET, PP e PEAD	70
Tabela 4.9 - Fração da pirólise à 500°C em diferentes taxas de aquecimento da mistura de resíduo plástico de PS, PET, PP e PEAD	70
Tabela 4.10 - Composição do produto da pirólise <i>flash</i> em relação à temperatura para PEBD	72
Tabela 4.11 - Produtos gerados dos polímeros e seus efeitos em mistura com outros plásticos	75
Tabela 4.12 - Comparação entre as principais características da Gaseificação e Pirólise	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius – unidade de temperatura
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
BTX	Mistura de benzeno, tolueno e xileno
CAFe	Portal da Comunidade Acadêmica Federada
CSBR	<i>Conical Spouted Bed Reactor</i>
FCC	Craqueamento catalítico fluido
HIPS	<i>High Impact Polystyrene</i> , poliestireno de alto impacto
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
K	Kelvin – unidade de temperatura
kPa	Kilo Pascal – equivalente a 1000 Pascal - unidade de pressão
NBR	Norma Brasileira
ND	Não detectado
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEMRG	<i>Plastics Europe Market Research Group</i>

PET	Poli(tereftalato de etileno)
PICPlast	Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RE	Razão de Equivalência
SPR	<i>Steam to plastic waste ratio</i> ou relação vapor/resíduos plásticos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 PLÁSTICO	16
2.1.1 CLASSIFICAÇÕES	16
2.1.1.1 Poli(tereftalato de etileno) (PET)	18
2.1.1.2 Polietileno de alta densidade (PEAD)	19
2.1.1.3 Poli(cloreto de vinila) (PVC)	20
2.1.1.4 Polietileno de baixa densidade (PEBD)	21
2.1.1.5 Polipropileno (PP)	22
2.1.1.6 Poliestireno (PS)	22
2.2 RECICLAGEM DO RESIDUO PLÁSTICO	23
2.2.1 TIPOS DE RECICLAGEM	24
2.2.1.1 Processos de Reciclagem química	27
2.2.1.1.1 Gaseificação	27
2.2.1.1.2 Pirólise	34
3. METODOLOGIA	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 RECICLAGEM MECÂNICA X RECICLAGEM QUÍMICA	47
4.2 GASEIFICAÇÃO E PARÂMETROS INFLUENCIÁVEIS	67
4.2.1 TIPO DE PLÁSTICO	50
4.2.2 RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA (RE)	58
4.2.3 TEMPERATURA	60
4.2.4 TEMPO DE RESIDÊNCIA	62
4.2.5 TIPO DE REATOR	63
4.3 PIRÓLISE E PARÂMETROS INFLUENCIÁVEIS	67
4.3.1 TEMPERATURA	67
4.3.2 TAXA DE AQUECIMENTO	69
4.3.3 TEMPO DE RESIDÊNCIA	72
4.3.4 TIPO DE PLÁSTICO	74
4.3.5 CATALISADOR	78
4.3.6 TIPO DE REATOR	83
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE	83
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
6 REFERÊNCIAS	89

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos possuem diversas aplicações nas indústrias automotiva, tecnológica, de construção, entre outras, sendo muito utilizado para revestir materiais, embalagens e medicamentos. Devido à grande funcionalidade desses materiais em diversos setores e do seu baixo custo associado, altos volumes de produção, consumação e, posteriormente, descarte são gerados. Em uma pesquisa realizada por *Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)* foi quantificado que, em 2016, houve uma produção de 345 milhões de toneladas de plástico no mundo e, que em 2020, este volume aumentou para 367 milhões de toneladas (PLASTIC EUROPE, 2021).

Todo esse material deverá ser descartado em algum momento e, dessa forma, é essencial compreender o tempo de degradação do material, ou seja, o tempo necessário para o material se decompor e desaparecer devido às reações químicas, físicas ou biológicas (SINGH, 2008). No geral, os plásticos possuem um tempo de degradação alto, que podem ultrapassar 500 anos a depender do tipo de plástico (DIMASSI, 2022). Dado essa característica, há um alto risco de contaminação à toda esfera do meio ambiente devido ao alto volume de resíduo produzido diariamente e ao grande tempo de decomposição associado ainda a possibilidade de descartes indevidos.

Além do longo tempo de decomposição, o descarte incorreto desses materiais torna-se um fator importante, pois gera contaminação de ecossistemas como solos, rios e mares. A combinação desses dois fatores torna-se alarmante para todas as esferas, havendo impacto negativo em todo o ciclo - nascimento, crescimento e renovação. A fase mais crítica da decomposição do plástico é quando ele assume a forma de microplástico - partículas menores que 5 mm - pois é onde ocorre maior penetração no ecossistema (WAN, 2019).

Para minimizar a questão de contaminação devido ao descarte incorreto, a reciclagem é uma opção para se destinar corretamente tamanha quantidade de plástico, em conjunto com as opções atualmente mais utilizadas como aterros sanitários e incineração. Além da necessidade de descarte correto, a classificação do plástico é determinante para a escolha do tipo de destino ou reciclagem e há dois grupos de classificação: pós-consumo e pós-industrial. O maior grupo e foco deste trabalho são os plásticos de pós-consumo, que se situam na fase, após a vida útil do material e podem conter contaminantes, necessitando de um descarte apropriado como, por exemplo, o plástico hospitalar ou alimentício (ABIPLAST, 2021).

O segundo grupo é o pós-industrial, que são plásticos com pouco ou nenhum contaminante porque são aparas do processo ou são aqueles que não foram liberados para

venda, pois não se enquadram nas especificações. De forma comparativa, em 2020, foram consumidos 1,368 milhão de toneladas de resíduo plástico na reciclagem, em que 1 milhão são plásticos pós-consumo enquanto 368 mil toneladas são pós-industriais (ABIPLAST, 2021).

Da totalidade dos plásticos produzidos desde 1950 a 2019 (8,9 bilhões), apenas 7% dos resíduos plásticos foram reciclados, enquanto 9% foram incinerados e cerca de 55% foram destinados para aterros (FAPESP, 2019).

No processo de reciclagem, há duas tecnologias mais conhecidas: a reciclagem mecânica e a reciclagem química. A tecnologia de reciclagem mecânica é utilizada desde 1896, sendo a mais aplicada e de menor complexidade quando comparada com a tecnologia química (AVELINO, 2020).

Apesar de ser mais aplicada no mundo, segundo pesquisa realizada pelo Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico (PICPlast), a reciclagem mecânica não é largamente aplicada no Brasil. Segundo esta fonte, o volume de plástico pós-consumo reciclado permanece na mesma ordem de grandeza desde 2018 quando foram recicladas 757 mil toneladas, representando 22,1% do volume total de plástico produzido (ABIPLAST, 2021).

Em 2019, o volume reciclado aumentou para 838 mil toneladas, representando 24% de plástico pós-consumo reciclado, mas em 2020, o percentual baixou para 23,1%, mostrando um valor ainda muito baixo para esta atividade (ABIPLAST, 2021).

No processo de reciclagem química, as técnicas mais comentadas e pesquisadas são a gaseificação e a pirólise, por serem mais eficientes e sustentáveis. As duas técnicas utilizam altas temperaturas para promover a queima e decomposição do material a ser reciclado, produzindo gases, como hidrogênio e hidrocarbonetos leves, além de outros produtos. Dessa forma, podem ser utilizadas nas indústrias térmicas para produção de energia, como combustível, entre outras finalidades (YAO *et al.*, 2017).

Neste trabalho, o foco será o uso da tecnologia de reciclagem química aplicada aos resíduos plásticos, permitindo oportunidades de avaliação de diferentes processos, destacando-se a gaseificação e a pirólise, com grandes perspectivas de viabilidade e de crescimento.

1.1 OBJETIVO:

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o emprego de tecnologias de gaseificação e pirólise aplicáveis a resíduos plásticos, visando possibilitar um processo de reciclagem química dos mesmos.

Como objetivos específicos podemos citar:

- Identificar os plásticos com maior representatividade de consumo no Brasil;
- Identificar os tipos e níveis de reciclagem aplicáveis aos diferentes plásticos no Brasil;
- Descrever os processos de Pirólise e Gaseificação;
- Identificar quais parâmetros são relevantes para cada um dos processos;
- Estudar o efeito de cada parâmetro nos resultados dos processos de pirólise e gaseificação de plásticos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLÁSTICO

Originado da palavra grega *plastikós*, que, em latim, originou o adjetivo *plasticus*, define a propriedade de um material de adquirir diversas formas, devido a uma ação exterior (ALVES, 2006).

Historicamente, o ciclo de vida do plástico iniciou-se em 1862, quando Alexander Parker apresentou o primeiro polímero semi-sintético: a nitrocelulose conhecida como parkesina - oriunda do tratamento do algodão com ácido nítrico (CANEVALORO, 2006). Posteriormente, em 1907, surgiu o primeiro polímero sintético para uso comercial, desenvolvido pelo químico belga Leo Baekeland que realizou o processo de síntese de um material isolante de baixo custo totalmente sintético, resina popularmente conhecida como resina fenólica. Após este avanço, já na década de 1940, demais cientistas e pesquisadores como Staudinger, Carothers, Flory e outros (HAGE, 1998) contribuíram para o avanço tecnológico de polímeros, iniciando as primeiras produções em escala industrial de polímeros sintéticos.

Assim, a descoberta do plástico sintético ocorreu no início do século XX, e a partir de 1920 registrou um desenvolvimento acelerado para obter as características, as quais são atualmente conhecidas e amplamente utilizadas, em diversas áreas e com finalidades distintas (ATLAS PLÁSTICO, 2020).

2.1.1 Classificações

O plástico pode ser classificado em duas categorias básicas de acordo com o seu comportamento mecânico com a temperatura: termoplásticos e termorrígidos.

Os termoplásticos são plásticos que amolecem e fluem, sob um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, moldáveis nestas condições. Retirada a ação da temperatura e pressão, se solidificam e adquirem a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão podem ser reiniciadas, configurando a característica de reciclabilidade dos termoplásticos (CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO, 2002, pg. 53).

Há diversos polímeros classificados nesta categoria, os principais, relativo a quantidade de produção, são: polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), poliamida (PA), polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (ALVES, 2006).

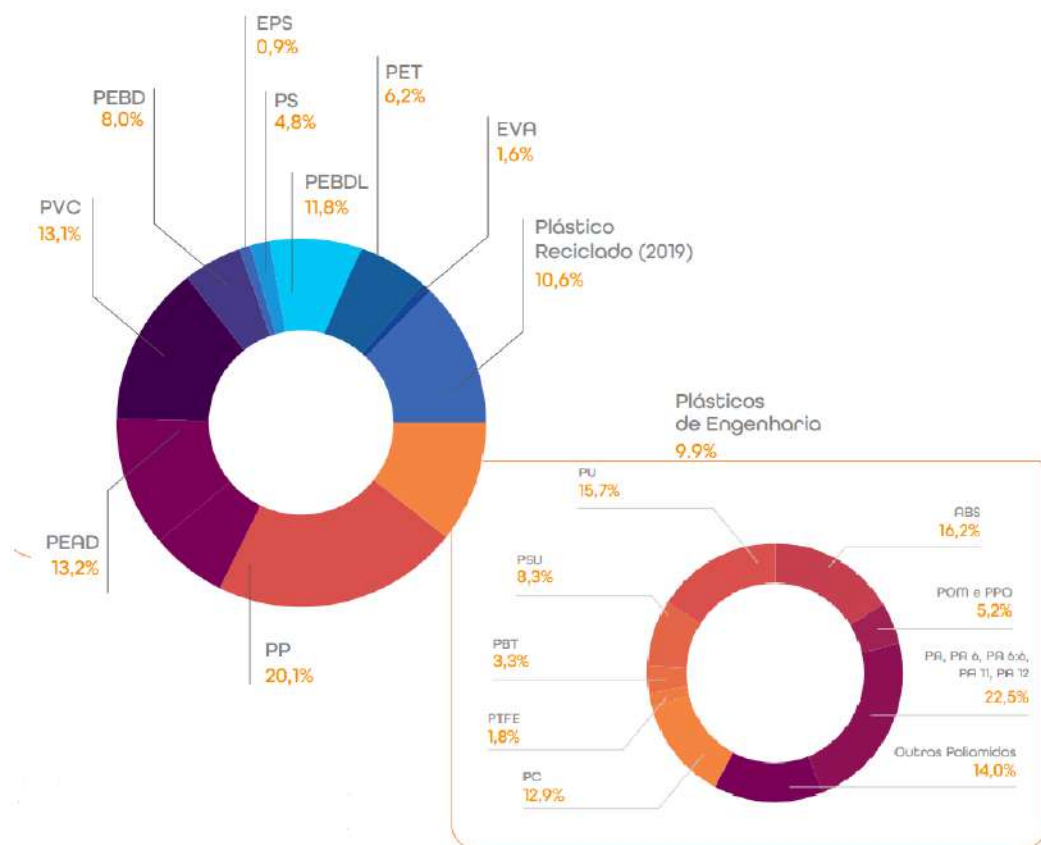
Os termorrígidos, também conhecidos como termofixos ou termoendurecidos, são plásticos que possuem suas cadeias poliméricas unidas através de ligações cruzadas, que não podem ser reprocessados por ação de temperatura, se degradando ao serem submetidos à esta,

devido ao rompimento das reticulações de sua estrutura. Por este motivo, não são recicláveis, contudo, podem sofrer um processo de moagem, sendo utilizados como carga na produção de produtos como asfalto ou concreto. (MANO 2004, ALVES, 2006).

São exemplos de termorrígidos a resina de fenol-formaldeído (baquelite) e a resina epóxi (araldite), representando cerca de 20% do total consumido no país (CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO, 2002, pg. 53).

Os plásticos também podem ser classificados com base na sua estrutura molecular, de acordo com suas características, propriedades e funcionalidades, como representado na Figura 2.1, contendo a porcentagem dos principais plásticos no Brasil em 2020.

Figura 2.1 - Principais plásticos consumidos no Brasil em 2020, em porcentagem



Fonte: ABIPLAST, 2021

Os termoplásticos são a categoria de plástico predominante no resíduo urbano disponíveis para reciclagem e reuso, num valor de aproximadamente 80%, sendo utilizados no uso cotidiano, em embalagens, assim como em aplicações não plásticas, como fibras têxteis e revestimentos (AL-SALEM, 2009).

Assim, o presente trabalho deverá abordar os plásticos que representam porcentagem de consumo superior a 4,8%, de acordo com a porcentagem de plástico consumido no Brasil apresentado na Figura 2.1, de forma a obter um resultado mais assertivo e representativo, a respeito da disponibilidade do plástico, para ser usado como matéria prima para os processos estudados.

Além de usar a representatividade no consumo, os plásticos estudados também serão classificados de acordo com a norma técnica do plástico NBR 13.230 a respeito de “Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis – Identificação e simbologia” constituída, com base em critérios internacionais para facilitar a identificação dos plásticos produzidos nas fábricas do Brasil. Nesse sentido, a identificação consiste em uma numeração envolta por um triângulo cíclico, impresso no material para diferenciá-lo. Existem seis diferentes tipos de plásticos (PET, PEAD, PVC, PEBD, PP, PS) além de uma sétima opção (outros) empregada para os produtos fabricados com uma combinação de diversas resinas e materiais conforme apresentado na figura 2.2 (ABNT NBR 13230, 2008)

Figura 2.2 - Numeração dos plásticos produzidos nas fábricas do Brasil



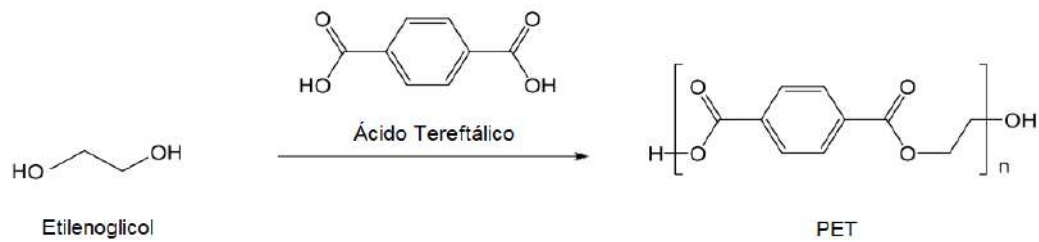
Fonte: ABNT NBR 13230, 2008

Dessa forma, os polímeros estudados serão: polipropileno (PP), polietileno (PE) e suas variações, poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poliestireno (PS), que serão apresentados seguindo sua classificação com base na norma técnica do plástico.

2.1.1.1 Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O primeiro número desta classificação é referente ao poli(tereftalato de etileno) (PET), formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol – figura 2.3. As principais características deste polímero é ser leve, transparente, impermeável e com alta tenacidade, ou seja, de difícil ruptura, sendo muito utilizado para compor fibras têxteis, bandejas para microondas, embalagens de alimento, frascos e garrafas para uso alimentício, hospitalar e cosméticos (ATLAS PLÁSTICO, 2020).

Figura 2.3 - Reação do etileno glicol com ácido tereftálico resultando no PET



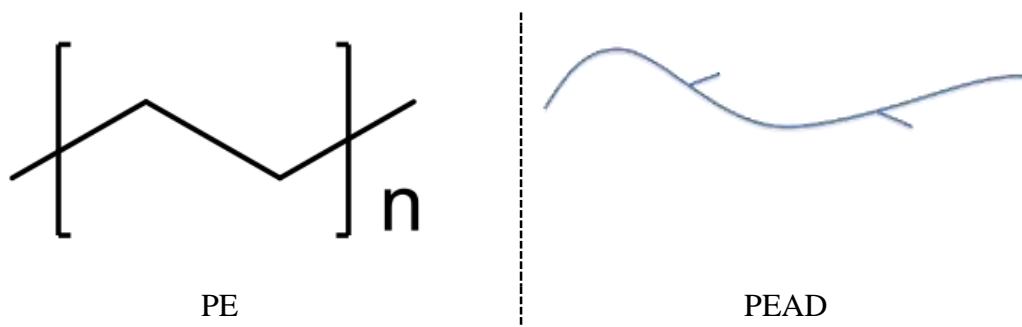
Fonte: Adaptado de Huang, 2022

Devido a estas funcionalidades, o PET foi responsável por 10% da produção anual global de plástico em 2019, representando 38 milhões de toneladas. Contudo, apesar de ser um termoplástico reciclável, a taxa de reciclagem ainda é baixa na ordem de 19,5% (HUANG, 2022).

2.1.1.2 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O segundo item desta classificação é referente ao polietileno de alta densidade, ou PEAD, um polímero semi-cristalino obtido através da polimerização do etileno - ou eteno – figura 2.4. O PEAD tem uma quantidade mínima de ramificação, permitindo que as cadeias se agrupam de uma forma mais densa, garantindo rigidez e resistência à tração e por isso, está presente em sacolas de supermercado, peças automotivas, tampas, potes, embalagens de detergente e óleos, utensílios domésticos, canos para água e gás, cortina de chuveiro e dispositivos de implantes médicos (WENMING, 2021).

Figura 2.4 - Representação do monômero do PEAD



Fonte: Impact Plastics e Huang, 2022.

As características deste polímero o tornam um material com alta aplicação e uso devido a leveza, rigidez, impermeabilidade e resistência química. Além de envolver uma fabricação rápida e barata, otimizada para uso em grande escala (SADIK, 2021), e ter como vantagem ser um termoplástico reciclável que pode ser obtido através de fontes vegetais e do petróleo. (HUANG, 2022)

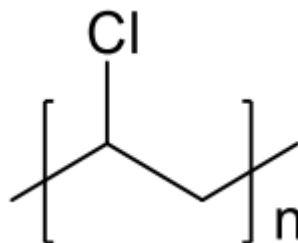
Em 2019, o consumo global de polietileno ultrapassou 100 milhões de toneladas, sendo o polietileno de alta densidade (PEAD), responsável por 57 milhões de toneladas (MARTÍN, 2021). Apresenta um tempo de decomposição do PEAD muito longo, de aproximadamente 100 anos (KULKARNI, 2022). Apesar de ser um termoplástico reciclável, a taxa de reciclagem também é muito baixa, tendo sido de apenas 10% no ano de 2019. (HUANG, 2022).

2.1.1.3 Poli(cloreto de vinila) (PVC)

O PVC, representado na figura 2.5, é um ponto de atenção no quesito impacto ambiental, pois contém alto teor de cloro e aditivos utilizados durante o processo de fabricação. Apesar destes componentes fornecerem estabilidade aos produtos finais, eles são perigosos para o meio ambiente, pois podem liberar dioxina, uma substância que se acumula no organismo, e pode causar câncer (BOYLE, 2020). Por este motivo e por necessitar de um processo de várias etapas, o PVC não costuma ser um material reciclado. Assim, este polímero não será discutido de modo profundo no presente trabalho como os demais polímeros.

Este polímero, de fonte não renovável (petróleo), é composto por 43% de eteno e 57% de cloro, em peso. Os plásticos de PVC possuem aplicação em embalagens para água mineral, embalagens de alimentos, tubos de encanamento, embalagens para remédios, brinquedos, eletrônicos, revestimentos, bolsas de sangue, material hospitalar, dispositivos médicos, entre outras (RHODES, 2018).

Figura 2.5 - Representação molecular do PVC



Fonte: Huang, 2022

A ampla gama de utilidade para o PVC decorre de seu baixo custo associado, estabilidade a longo prazo e propriedades mecânicas que podem ser alcançadas dependendo da quantidade e qualidade dos plastificadores adicionados durante o processo de fabricação. Além disso, pode apresentar propriedades como rigidez, impermeabilidade, resistente à temperatura, e transparência, se necessário (GIACOMUCCI, 2020).

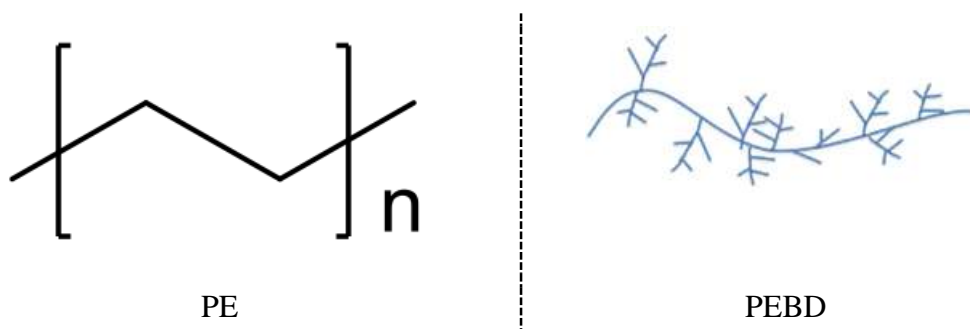
No que diz respeito à demanda de plásticos derivados do petróleo, o PVC, na Europa, é o terceiro plástico no ranking, com demanda de 5 milhões de toneladas em 2019. A produção anual do PVC foi responsável por 10% no ano de 2019, ou seja, 39 milhões de toneladas. Porém, sua taxa de reciclagem mecânica é de 0%, em virtude da presença de cloro e aditivos, que inviabilizam e oneram esta reciclagem (HANG, 2022).

2.1.1.4 Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O quarto número nesta classificação se refere ao polietileno de baixa densidade (PEBD), um polímero semicristalino, obtido através da polimerização do etileno, assim como o polietileno de alta densidade. Uma diferença entre estes polímeros se refere à cristalinidade. O PEBD possui 50% a 60% de cristalinidade, conferindo caráter mais flexível, enquanto o PEAD possui mais de 90% de cristalinidade, sendo mais rígido (HARIADI, 2021).

Tanto PEBD quanto PEAD possuem o mesmo monômero, representado pela figura 2.4. Contudo, o PEBD apresenta uma quantidade maior de ramificação, se comparado ao PEAD, o que evita o empacotamento das cadeias carbônicas, resultando em uma menor densidade. A estrutura do PEBD está exemplificada na figura 2.6.

Figura 2.6 - Representação molecular do PEBD



Fonte: Impact Plastics e Huang, 2022.

O PEBD, além de flexível, é leve, transparente e impermeável; e devido a essas propriedades, é um plástico utilizado em sacolas, filmes para embalagens de alimentos ou

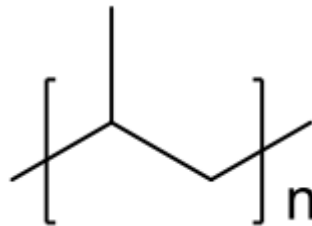
bebidas, filmes para fraldas descartáveis, sacaria industrial, entre outros (ATLAS PLÁSTICO, 2020).

Em relação à sua produção, o PEBD foi responsável por 18,6% da produção anual global de plástico em 2019, ou seja, 68 Milhões de toneladas, e apesar de ser um termoplástico reciclável, a taxa de reciclagem foi de apenas 5% no ano de 2019 (HUANG, 2022).

2.1.1.5 Polipropileno (PP)

O quinto número da classificação é referente ao polipropileno (PP), que é um polímero produzido através da polimerização do propeno, conforme representado na figura 2.7, e possui propriedades semelhantes às do polietileno, porém com ponto de amolecimento mais elevado (HUANG, 2022).

Figura 2.7 - Representação molecular do PP



Fonte: Huang, 2022

O PP possui propriedades como ser transparente, rígido, inquebrável, brilhante e resistente a mudanças de temperatura, além de proteger e assegurar o aroma do material embalado. Devido a essas características, é comumente utilizado em filmes para embalagens de alimentos, embalagens industriais, tubos, recipientes resistentes ao microondas, autopeças, entre outros (ATLAS PLÁSTICO, 2020).

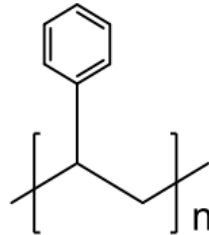
Em relação à sua produção, o PP foi responsável por 18,7% da produção anual global de plástico em 2019, ou seja, 69 milhões de toneladas. Apesar de ser um termoplástico reciclável, com alta produção, a taxa de reciclagem, em 2019, foi de apenas 1%, pois o polipropileno é usualmente misturado aos demais plásticos, o que dificulta a separação e, conseqüentemente, sua reciclagem. (HUANG, 2022).

2.1.1.6 Poliestireno (PS)

O poliestireno é o sexto polímero desta classificação e é advindo da polimerização do estireno, conforme representado na figura 2.8. Este plástico possui características como leveza,

capacidade de isolamento térmico, baixo custo, flexibilidade e moldabilidade sob a ação do calor. Por essas particularidades é comumente utilizado em embalagem de alimentos como, por exemplo, pote de sorvete, material de embalagem, e material isolamento térmico (ATLAS PLÁSTICO, 2020).

Figura 2.8 - Representação molecular do PS



Fonte: Huang, 2022

Em relação à sua produção, o PS foi responsável por 7,9% da produção anual global de plástico em 2019, ou seja, 29 milhões de toneladas. Apesar de ser um termoplástico reciclável, a taxa de reciclagem, em 2019, foi de apenas 1%, devido à grande faixa de densidade dos produtos de PS. (HUANG, 2022).

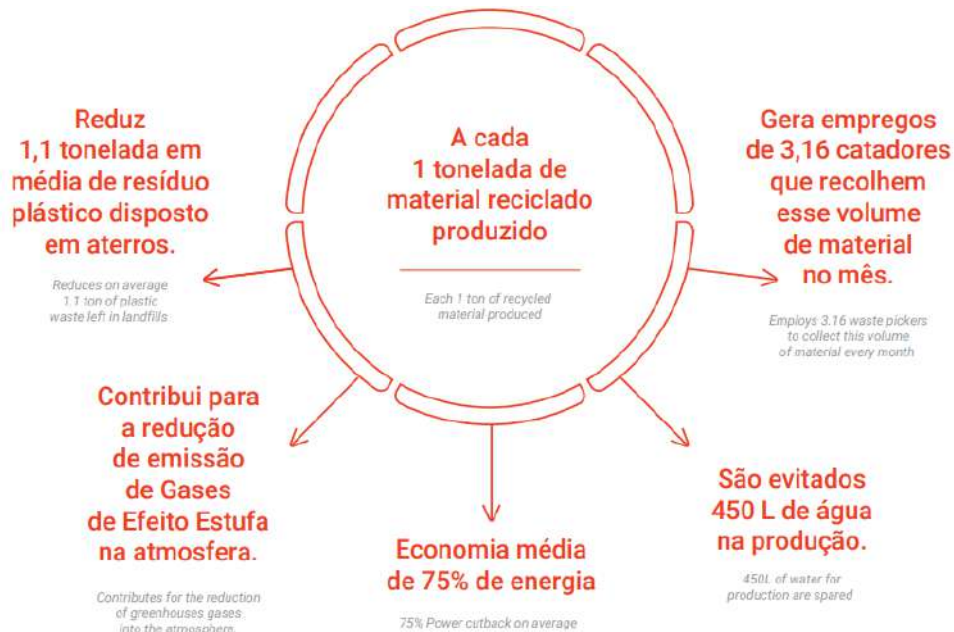
2.2 RECICLAGEM DO RESÍDUO PLÁSTICO

Devido às características como durabilidade, maleabilidade e resistência, os plásticos acabam apresentando grande versatilidade, sendo aplicados em diversos segmentos. Com isso, é natural que o consumo e a produção desses materiais tenham aumentado consideravelmente ao longo dos anos, alavancando, também, a quantidade de resíduos plásticos descartados. Outro fator que contribui para a elevada geração de resíduos plásticos é a alta resistência à degradação natural.

Logo, a reciclagem constitui uma importante ferramenta para reduzir o impacto dos resíduos plásticos, porque promove a redução de resíduos nos aterros, como também diminui a exploração de recursos naturais para a confecção de materiais virgens, contribuindo para um desenvolvimento sustentável (ANUÁRIO DA RECICLAGEM, 2019).

Segundo a ABIPLAST, a reciclagem dos plásticos contribui para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa, como também proporciona benefícios socioambientais, conforme representado na Figura 2.9. Logo, mostra-se necessário detalhar melhor as formas de reciclagem, com o intuito de revelar as diferentes técnicas existentes para este material.

Figura 2.9 - Benefícios socioambientais da reciclagem de materiais plásticos



Fonte: ABIPLAST, 2020

2.2.1 Tipos de Reciclagem

Há quatro classificações relevantes de reciclagem de polímeros: primária, secundária, terciária e quaternária. As duas primeiras envolvem processos mecânicos, a terceira envolve reciclagem química e a quarta, energética. As diferentes técnicas estão descritas abaixo.

- **Reciclagem primária (ou reprocessamento):** também conhecida como reprocessamento ou re-extrusão, consiste na introdução dos resíduos poliméricos pós-industriais no ciclo de extrusão, a fim de produzir peças semelhantes aos originais. (ALSALEM, *et al.*, 2010). Entretanto, o reprocessamento é viável somente com os resíduos limpos, sem contaminação e de característica similar ao material original. Sendo assim, uma vez que os resíduos pós-consumo estão, na maioria dos casos, contaminados e misturados com outros materiais, o reprocessamento limita-se aos resíduos industriais. (DUAILIBE, 2018)

- **A reciclagem secundária (ou mecânica):** é a reciclagem mais empregado no mundo para plásticos pós-consumo, em que o material é reciclado mecanicamente (DUAILIBE, 2018). Pode ser dividido em separação, moagem, limpeza, secagem e extrusão ou injeção. Ao fim do processo, obtém-se pallets, no caso de extrusão, ou produto com determinado formato, no caso da injeção. (FARIA *et al.*, 2011). Nesse tipo de reciclagem, podem ser obtidas, por exemplo, sacolas de lixo a partir de

embalagens de PP, perfis de janela e sacos de supermercado. (SPINACÉ, 2004). Ademais, a reciclagem mecânica limita-se aos termoplásticos, pois os resíduos precisam ser aquecidos e fundidos várias vezes (DUAILIBE, 2018). A imagem 2.10 ilustra o processo da reciclagem mecânica.

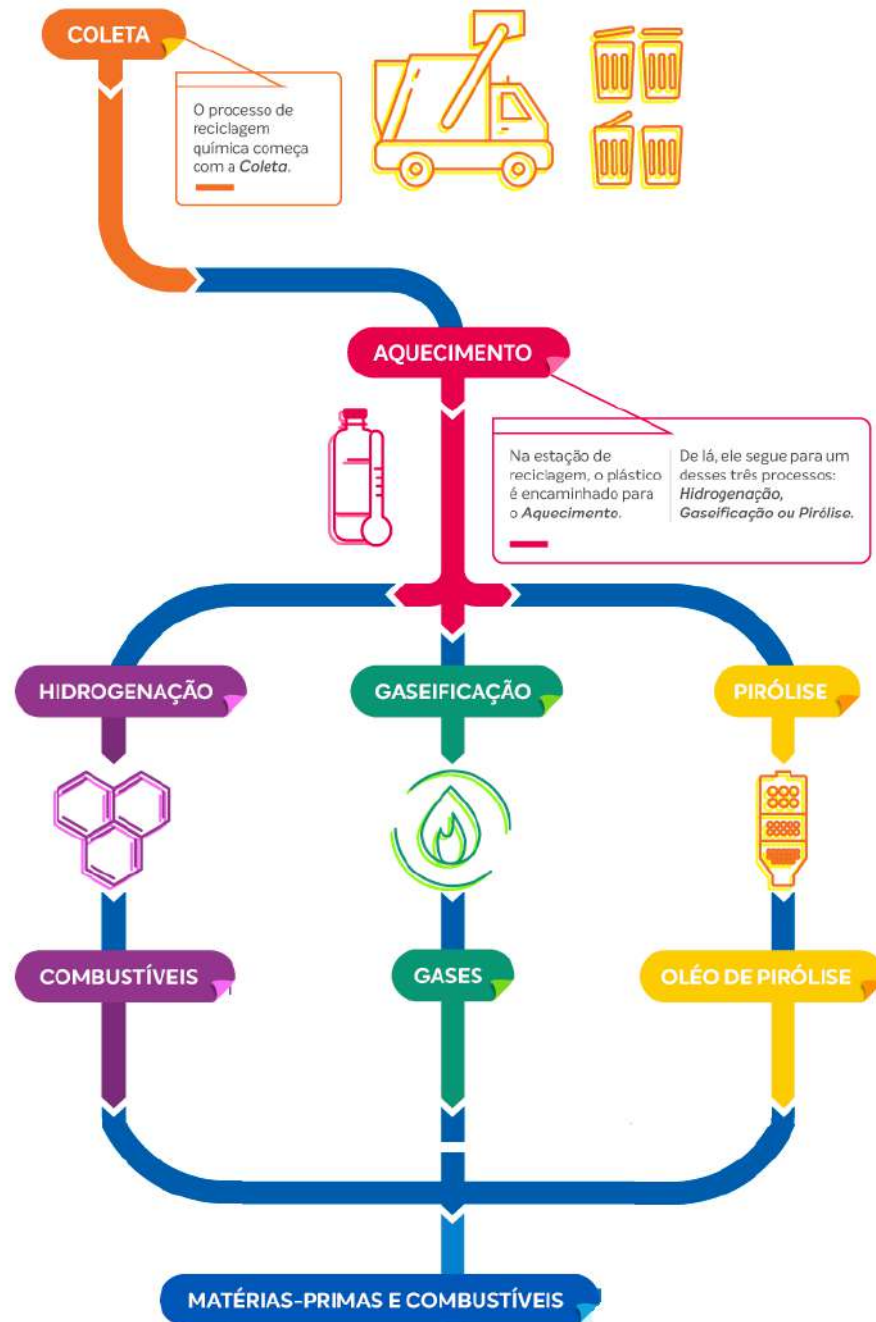
Figura 2.10 - Fluxo de reciclagem de materiais plásticos



Fonte: ABIPLAST, 2020

- **Reciclagem terciária (química):** É assim denominada por alterar a estrutura química do material polimérico. Nesse tipo de reciclagem, ocorre a despolimerização, que converte os polímeros em moléculas menores, em geral líquidos ou gases, que podem retornar a sua própria cadeia ou ser utilizados como matéria prima para a produção de produtos petroquímicos (DUAILIBE, 2018). Além disso, a reciclagem química possui como vantagem a possibilidade de tratar polímeros heterogêneos (misturas de diferentes tipos de materiais) e contaminados, com uso limitado de pré-tratamento. São exemplos de reciclagem química a pirólise, gaseificação e a hidrogenação líquido-gás, conforme apresentado na figura 2.11. (AL-SALEM *et al.*, 2009).

Figura 2.11 - Representação do fluxo de reciclagem química



Fonte: Braskem – Bluevision, 2019

- Reciclagem quaternária (energética): os plásticos possuem alto poder calorífico, tornando-se um potencial fonte de energia, o que viabiliza a recuperação energética, na forma de calor ou vapor, por meio da destruição térmica dos plásticos, produzindo calor, água, dióxido de carbono e gases indesejados de combustão. Entretanto, há algumas problemáticas neste tipo de reciclagem, pois alguns materiais

podem: gerar gases nocivos, apresentar dificuldade no controle de metais pesados provenientes de resíduos inorgânicos e necessitar de eventual adição de combustíveis complementares para atingir a temperatura de combustão (DUAILIBE, 2018).

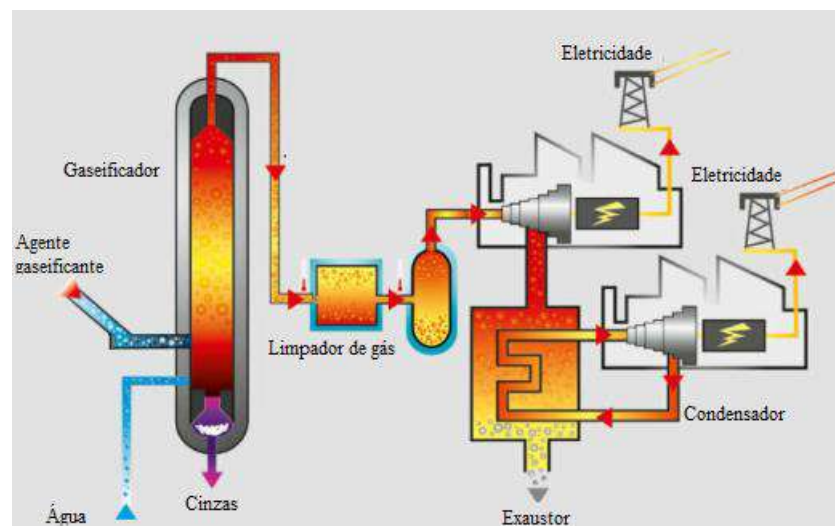
Neste trabalho pretende-se abordar duas técnicas da reciclagem terciária, que serão detalhadas a seguir.

2.2.1.1 Processos de Reciclagem química

2.2.1.1.1 Gaseificação

A gaseificação é determinada como a conversão termoquímica em que há combustão parcial de matéria-prima à base de carbono, no caso deste estudo, resíduos plásticos, em gás combustível, também nomeado como gás de síntese, ou *syngas*, através do suprimento controlado de um agente de gaseificação (ar, vapor, oxigênio, CO₂) ou misturas destes, em um reator sob temperatura e pressão definidas (RAMOS *et al.*, 2018). Dessa forma, a figura 2.12 representa o processo simplificado da gaseificação:

Figura 2.12 - Processo de gaseificação



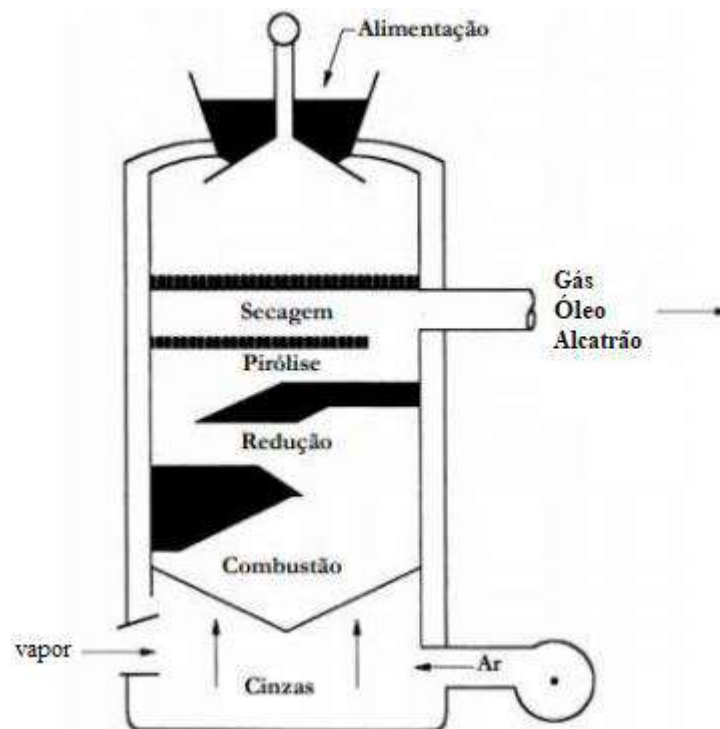
Fonte: Adaptado de World Coal Institute

O processo, de forma simplificada, é iniciado no gaseificador com a inserção da matéria prima e do agente gaseificante a ser aquecido, a fim de gerar a conversão térmica para o gás, ocasionando também a formação de cinzas ao fundo. Assim, no gaseificador ocorrem as etapas, que serão discutidas, de pirólise, secagem, combustão e redução (LA ROCHA, 2016).

Após a formação do gás no gaseificador, ele segue para o resfriador, também denominado de limpador, para a limpeza do gás a fim de obter apenas o *syngas*, ou seja, H₂ e CO que, posteriormente, seguem para uma turbina ou motor para captar a energia ou calor ao final do processo (COLLAZZO, 2013).

De forma detalhada, no gaseificador, ocorre 4 principais etapas da conversão térmica, representado na figura 2.13:

Figura 2.13 - Representação das etapas no gaseificador



Fonte: Adaptado de Lora et. al, 2012

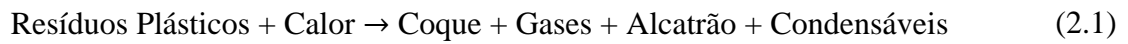
A primeira etapa descrita é a secagem em que acontece a redução da quantidade de umidade da matéria-prima, visto que é o primeiro contato da mesma com o calor. A segunda etapa é a pirólise, chamada também de desvolatilização, que ocorre na presença de calor, aproximadamente 700°C, em conjunto com o agente gaseificante, gerando as reações térmicas de craqueamento, fenômenos de transferência de massa e calor, em que produz frações líquidas e gasosas, além de alcatrão (LA ROCHA, 2016).

Na sequência ocorre a etapa de redução onde são formados gases combustíveis como CH₄, H₂ e CO, por meio de reações como a reação de metanação, deslocamento da água, reforma a vapor e reação de Boudouard, que serão apresentadas a seguir. E por fim, a etapa de

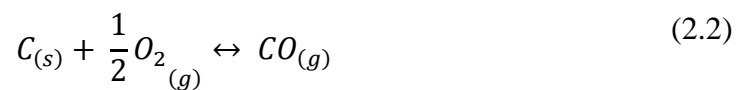
combustão, em torno de 700 a 1500°C, em que todos os hidrocarbonetos presentes na matéria-prima são oxidados para formar água, CO e CO₂. (LA ROCHA, 2016).

Durante o processo de gaseificação, podem ocorrer uma série de equações de reações (2.1) até (2.10) químicas representadas nessas 5 etapas:

1) Pirólise



2) Oxidação de Carbono

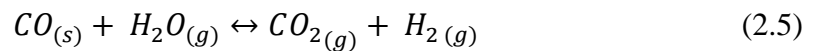


3) Gaseificação

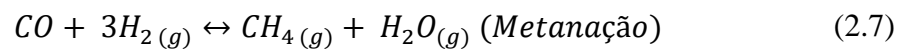
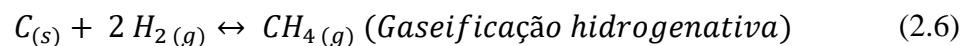
- Reação de Boudouard



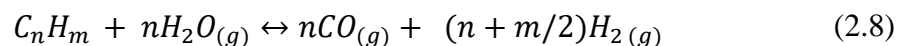
- Reação de Shift



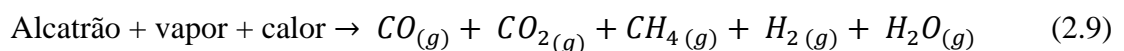
- Formação de metano



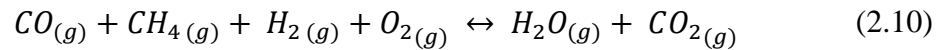
- Reação de Reforma com Vapor



4) Craqueamento do alcatrão



5) Oxidação dos produtos da pirólise



Os principais produtos atingidos no processo são o gás de síntese, apresentado por uma mistura de CO e H₂. Além destes, subprodutos como H₂O, dióxido de carbono, metano, traços de enxofre, outros hidrocarbonetos leves e cinzas podem ser obtidos em conjunto. Sendo que o CO, H₂ e CH₄, oriundos da oxidação incompleta, e o CO₂ e H₂O, produtos típicos da combustão. Ademais, há cinzas, obtidas no fundo do reator como resultado da combustão, além de H₂S, HCl, COS, NH₃, HCN e alcatrão (LORA, *et al*, 2012).

O alcatrão é um componente complexo de compostos aromáticos composto principalmente de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. O alcatrão é indesejado, porém relevante, pois pode causar diversos malefícios, entretanto, destaca-se a contaminação ao meio ambiente, corrosão em equipamentos, como por exemplo, no motor e turbina, utilizados para conversão do gás em energia. O processo de remoção de alcatrão do gás de gaseificação ainda é considerado a principal barreira tecnológica sendo necessário outro processo para o tratamento do mesmo (PEDROSO, 2013). O método mais atrativo atualmente para esse tratamento é a reformação catalítica do alcatrão com o vapor de água, pois este remove o alcatrão e o converte em hidrogênio, monóxido de carbono e metano, conforme as equações (2.11 até 2.14), a seguir (GUAN *et al.*, 2016).



A tabela contém: os compilados dos principais contaminantes do processo de gaseificação, os possíveis problemas que podem causar; e, os mecanismos de controle, que permitem sanar ou diminuir a concentração destes contaminantes no gás de síntese (AVELINO, 2017).

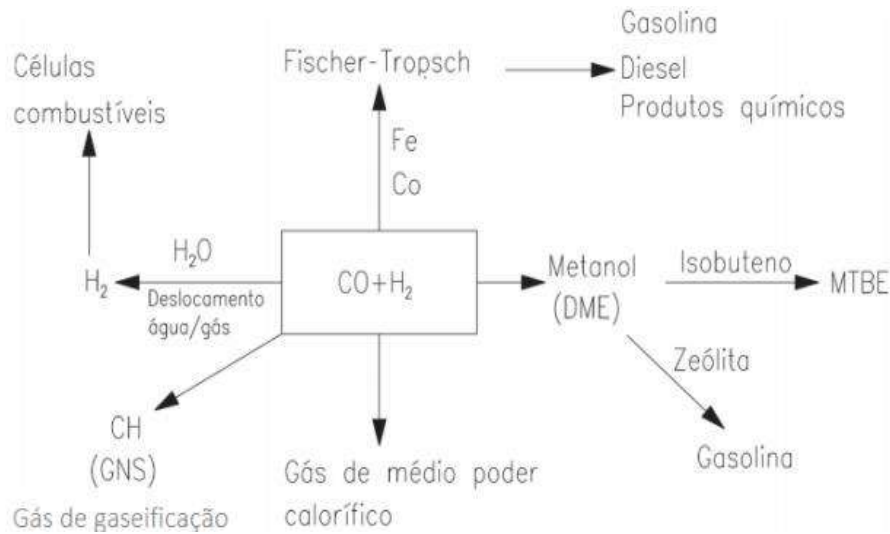
Tabela 2.1 - Dados das impurezas do processo da gaseificação

Impurezas	Fonte	Possíveis problemas	Mecanismos de controle
Particulados	Cinza, carbono, material do leito	Incrustações e poluições ambientais	Filtragem e lavagem do gás de síntese
Metais alcalinos	Cinzas	Corrosão	Resfriamento, filtragem
Compostos Nitrogenados (NO _x , NH ₃ , HCN)	Reação do nitrogênio do ar e do resíduo	Corrosão e poluição ambiental	Tratamento com substâncias de caráter básico
Compostos de enxofre e cloro (HCl, H ₂ S)	Reação do enxofre e do cloro ao resíduo	Corrosão e poluição ambiental	Lavagem
Alcatrão	Baixo	Corrosão e prejuízos a saúde	Remoção, craqueamento

Fonte: Avelino, 2020

Dadas as particularidades de cada impureza, há diferentes tipos de tratamento para controle do grau de pureza visando a síntese de produtos de interesse, conforme representado na figura 2.14. Os processos podem ser classificados em processos primários ou secundários de limpeza, dependendo se ocorrem dentro ou fora do gaseificador. Além disso, o tratamento também pode ser classificado de acordo com: a temperatura utilizada para a limpeza (com gás quente ou frio); ou o tipo de impureza removida (material particulado ou outros componentes) (SAMIRAN *et al.*, 2016).

Figura 2.14 - Tipos de produtos de interesse comercial após gaseificação



Fonte: Masques, 2020

Os principais fatores que afetam a composição final do gás de síntese são: o tipo de reator; os parâmetros de operação, como temperatura, pressão e tempo de residência; assim como os tipos de agentes de gaseificação, que serão analisados no decorrer do trabalho (COLLAZZO, 2013).

Diferentes tipos de reatores podem ser usados para a gaseificação, podendo ser caracterizados em 2 grupos. Um deles sendo de leito fixo ou móvel e outro grupo de leito fluidizado, de acordo com a geometria de fluxo dos componentes (matéria-prima, agente gaseificante e gás) (COLLAZZO, 2013).

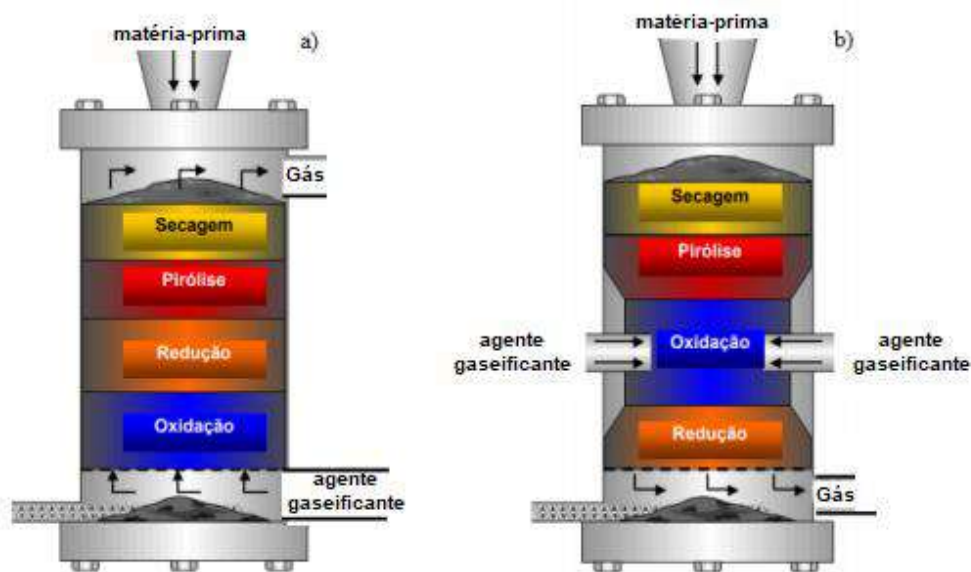
1) Leito Fixo ou Móvel:

Apresentam diferentes direções de fluxo de matéria-prima, ar gaseificante e extração do gás, em que os gases fluem de forma lenta - ascendente ou descendente - por meio do leito (COLLAZZO, 2013).

São equipamentos tradicionalmente usados no processo de gaseificação pois utilizam tecnologia simples, no entanto, com limite de capacidade da planta entre 10 e 15 ton/h de matéria-prima, operando na faixa de 800°C a 850°C (MARQUES, 2020).

Além disso, os gaseificadores de leito fixo são divididos em contracorrente (updraft) e concorrente (downdraft) de acordo com a direção da corrente dos componentes, conforme representado na figura 2.15 como (a) e (b), respectivamente.

Figura 2.15 - Representação dos gaseificadores de leito fixo: a) contracorrente e b) concorrente



Fonte: Adaptado de McKendry, 2002

No gaseificador de leito fixo contracorrente (a), a matéria-prima é inserida na parte superior e o agente gaseificante inserido na parte inferior, sendo o sentido ascendente de forma que o gás de interesse sai na parte superior. Em paralelo, no gaseificador leito fixo concorrente (b), a matéria prima é inserida na parte superior e o agente gaseificante inserido na zona de oxidação, assim, o sentido do agente de gaseificação é igual ao da matéria-prima - descendente -, com o gás saindo na parte inferior (BOSMANS *et al.*, 2013).

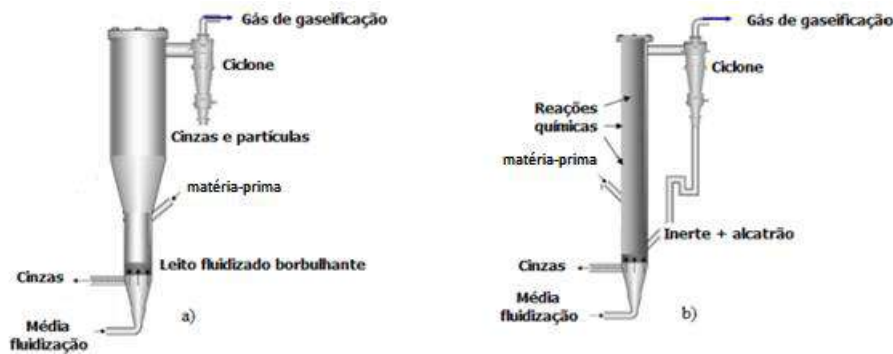
2) Leito Fluidizado:

Os gaseificadores de leito fluidizados operam geralmente em temperaturas entre 800°C a 1000°C, para gerar menor quantidade de cinzas e utilizam ciclones para remover partículas sólidas contidas no gás de gaseificação (CANABARRO *et al.*, 2013). Além disso, a matéria-prima é adicionada às partículas que estão misturadas no processo de gaseificação (COLLAZZO, 2013).

Os gaseificadores de leito fluidizados são classificados em borbulhante e circulante, conforme representado na figura 2.16. O gaseificador de leito fluidizado circulante (b), requer uma velocidade suficiente a fim de promover o arraste das partículas sólidas e com o auxílio de ciclones, promover a reinjeção, criando a recirculação do leito. Em paralelo, o leito fluidizado borbulhante (a), requer velocidade necessária apenas para a manutenção do regime de

fluidização e ocorrência das reações, não ocorrendo o arraste mais intenso das partículas (COLLAZZO, 2013).

Figura 2.16 - Esquema dos gaseificadores de leito fluidizado: (a) borbulhante e (b) circulante



Fonte: Marques, 2020

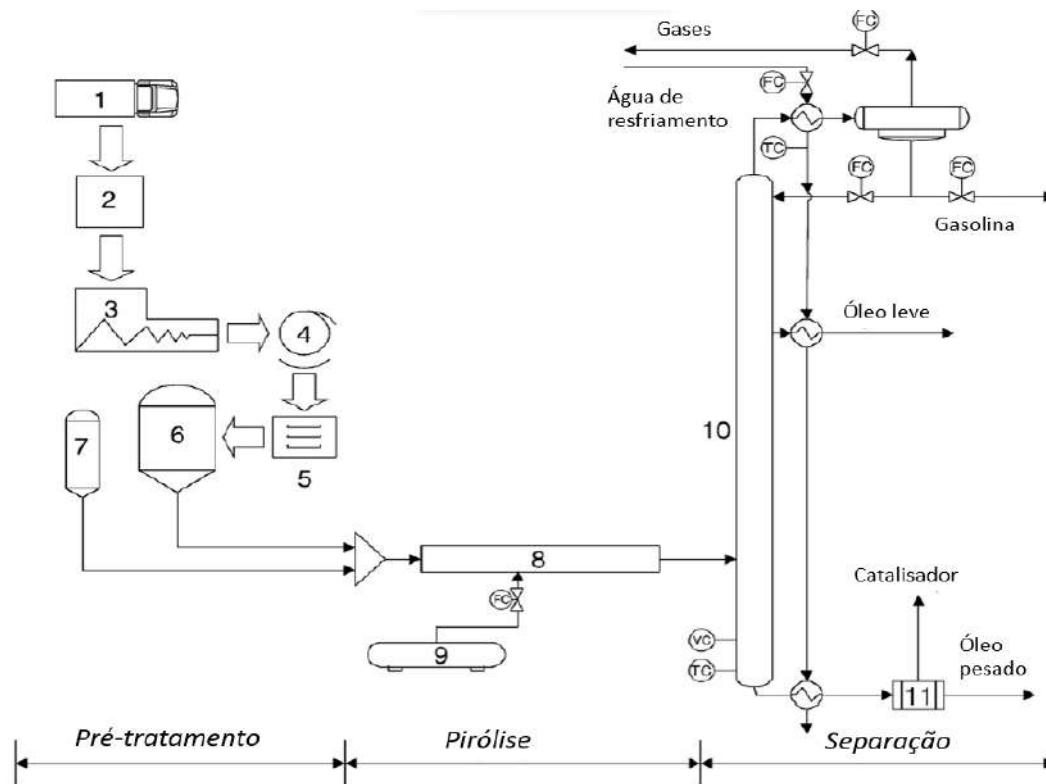
2.2.1.1.2 Pirólise

O processo de pirólise, ou termólise (do grego piro = fogo e termo = calor) é um processo de degradação, que consiste na quebra das cadeias poliméricas em cadeias menores e menos complexas, através de aquecimento e pressão controladas, sob atmosfera inerte. (SHARUDDIN *et al.*, 2016) A ausência de oxigênio é desejada, a fim de minimizar a geração de gases de queima, como o CO₂.

Nesse processo, os polímeros são convertidos em gases, óleos e sólidos residuais, como cinzas, alcatrão e pigmentos, em quantidades variáveis. Os produtos líquidos podem ser empregados como combustíveis, tendo em vista a similaridade química com o óleo diesel, insumos petroquímicos ou monômeros na indústria de plásticos. (DUAILIBE, 2018)

A figura 2.17 esquematiza as etapas da pirólise de uma planta em escala piloto de pirólise de resíduos plásticos. As etapas dessa planta exemplificam como ocorre o processo de pirólise. Primeiramente, os resíduos são submetidos a uma etapa de pré-tratamento, onde há a seleção (2), trituração (3), lavagem (4), secagem (5) e armazenamento do resíduo plástico (6). Posteriormente, ocorre a pirólise propriamente dita no reator (8), e depois os produtos são separados em uma unidade de separação, que neste caso é uma coluna de destilação.

Figura 2.17 - Esquema de pirólise de resíduos plásticos, em escala piloto

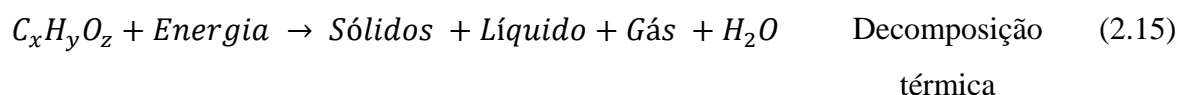


(1-Transporte, 2-Coleta seletiva, 3-Trituração, 4-Lavagem, 5-Secagem, 6-armazenamento de resíduos, 7-armazenamento de catalisadores, 8-Reator, 9-Armazenamento de gás de aquecimento, 10-Unidade de separação, 11-Filtro do catalisador).

Fonte: N. Miskolczi *et al.*, 2009.

A qualidade e a quantidade de cada produto dependem das condições do processo, tais como: catalisador, tempo de residência, taxa de aquecimento, temperatura, tipo de matéria prima e tipo de reator (Miranda,2016). E o aprofundamento dessas influências será conduzido nos resultados e discussões relacionadas às diferentes cargas de resíduo abordados neste trabalho.

De maneira geral, a pirólise pode ser representada de acordo com a reação abaixo (CHEN, et.al 2014):



Logo, a temperatura é um dos parâmetros mais importantes da pirólise, porque está diretamente relacionada às reações de quebra das ligações químicas, influenciando tanto na qualidade quanto na conversão dos polímeros nos produtos da reação 1 (MIANDAD *et al.*,

2016). Normalmente, ao se utilizar temperaturas mais brandas, em torno de 300-500°C, é possível obter um produto com maior fração líquida. Entretanto, em temperaturas acima de 500°C, produtos mais ricos em gás e carvão são favorecidos (SHARUDDIN *et al.*, 2016).

A pirólise térmica consiste no craqueamento das cadeias poliméricas através da temperatura, não utilizando catalisador. Os produtos da pirólise térmica são sensíveis a parâmetros como tempo de residência e taxa de aquecimento. Papari (2021) e T. Maqsood (2021) definiram a pirólise térmica como podendo se apresentar lenta, rápida e flash, de acordo com os seguintes valores de temperatura e taxa de aquecimento:

- 1) lenta (*slow*): temperatura entre 350 e 550°C e taxa de aquecimento de 1 a 10°C/ min.
- 2) rápida (*fast*): temperatura entre 500 e 700°C, taxa de aquecimento entre 10 a 200°C/s e tempo de residência de alguns segundos.
- 3) *flash*: também conhecida como “*very fast pyrolysis*”, possuindo alta taxa de aquecimento (maior que 1000°C/s), temperaturas muito altas (acima de 700°C) e tempo de residência curtos, na ordem de milissegundos.

A reação de craqueamento térmico ocorre por meio de um mecanismo de cisão aleatória das cadeias, proporcionando uma ampla distribuição de produtos, como gases, líquidos, graxa e resíduos sólidos. A fração gasosa pode ser utilizada em combustão, mas também é de interesse comercial principalmente por causa da alta presença de olefinas leves, sobretudo o etileno; já o produto líquido contém alcanos, alcenos e aromáticos, de cadeia C₅ até C₂₀, e é empregado principalmente como combustível, porém, é possível também obter BTX, uma vez que os produtos dependem das condições do processo. Por fim, os produtos de alto peso molecular, com cadeia linear saturada ou insaturada e de 20 a 36 átomos de carbono, sólidos à temperatura ambiente, denominados de ceras, são também produzidos. Uma aplicação das ceras é como alimentação em processos de craqueamento em refinarias, para a produção de combustíveis e produtos químicos. Além disso, devido às suas propriedades físico-químicas, seu manuseio é complicado, principalmente no equipamento de condensação do reator de pirólise (LOPEZ *et al.*, 2017).

Em contraposição da pirólise térmica, pode-se empregar um catalisador para aumentar a seletividade do processo promovendo a pirólise catalítica (LOPEZ *et al.*, 2017). Há dois tipos de catalisadores que podem ser utilizados: homogêneo (uma fase envolvida, sendo o mais utilizado um ácido de Lewis, como o AlCl₃) e heterogêneo (mais de uma fase). Os mais utilizados são os catalisadores heterogêneos, porque são mais facilmente separáveis dos

produtos, o que favorece sua reutilização. Com isso, o emprego dos catalisadores heterogêneos é economicamente preferido. (SHARUDDIN *et al.*, 2016)

O catalisador empregado na catálise heterogênea é geralmente uma zeólita, um alumínio silicato responsável por diminuir a energia de ativação das reações de quebra das cadeias poliméricas. Como consequência, temperaturas menores podem ser aplicadas no processo (para a produção de líquido semelhante ao óleo diesel, a faixa ótima é de 390 a 425°C para a pirólise catalítica, enquanto a térmica é entre 500 e 550 °C) acarretando menor demanda energética, além de apresentar uma melhor seletividade para obtenção de um determinado produto líquido com menor teor de impurezas. Outro ponto benéfico é a diminuição da fração de cinzas, principalmente se o catalisador possuir alta superfície de contato (DUAILIBE, 2019 e HUSSAIN *et al.*, 2022). Além disso, de acordo com López (2017), a utilização do catalisador tem as seguintes vantagens: aumento da eficiência com a redução do tempo de operação; aumento da conversão do polímero e maior seletividade.

Ademais, outras propriedades do catalisador também afetam sua atividade, como tamanho, volume do poro e acidez.

Apesar do uso de catalisador poder gerar um produto com maior teor de pureza e com menor demanda energética, a aplicação de catalisador é responsável por reduzir a quantidade de óleo e aumentar a produção da fração gasosa, que contém principalmente C₃ e C₄. De acordo com R. Miandad (2017), esse efeito ocorre porque alguns compostos de cadeia carbônica longa são adsorvidos, promovendo a quebra das moléculas formando compostos menores.

Outro ponto importante referente à pirólise catalítica é a necessidade de utilização de uma etapa de pré-tratamento. Antes da carga ser submetida ao reator de pirólise catalítica, a mesma deve passar por um craqueamento térmico prévio, com o objetivo de eliminar ou reduzir produtos indesejados, a exemplo do Cloro do PVC (que pode estar contido na carga em pequenas quantidades) e a deposição de coque na superfície do catalisador, que poderiam desativar o catalisador, sendo uma opção preferencial para os processos com resíduos plásticos, cuja composição é diversa (DUAILIBE, 2018).

Assim, de acordo com a literatura, de maneira geral, ao comparar os processos térmicos e catalíticos, entende-se que a pirólise térmica proporciona uma elevada produção de: C₁, C₂, naftenos e parafinas. Enquanto a pirólise catalítica fornece maior teor voláteis, produtos de menor ponto de ebulição (C₃ e C₄), olefinas, parafinas e aromáticos (DUAILIBE, 2018). Contudo, a composição dos produtos de pirólise não depende somente do catalisador,

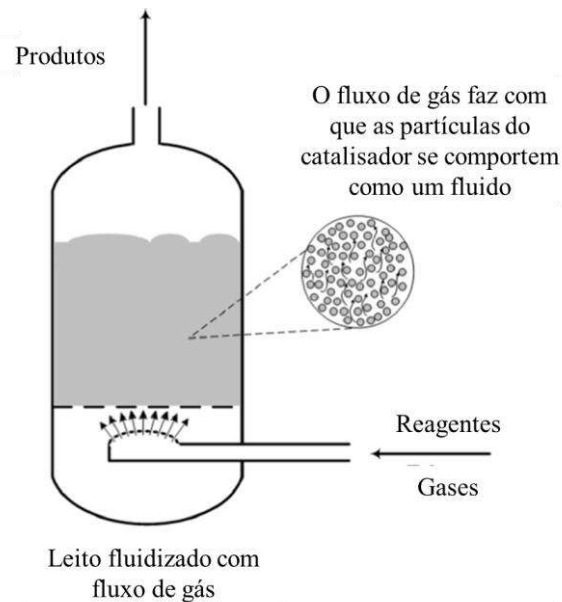
parâmetros como temperatura, tempo de residência e o tipo de carga também influenciam no produto final. Esses parâmetros serão melhor detalhados no item 3.3.

Há diferentes configurações de reatores empregados na pirólise térmica e catalítica. O reator impacta principalmente na transferência de calor, mistura e tempos de residência (DUAILIBE, 2018). As características dos principais reatores encontrados estão expressas nos itens abaixo:

1) Leito fluidizado:

O material do leito sólido a ser fluidizado é geralmente areia, uma vez que possui alta capacidade em transferência de calor e superfície de contato. O gás fluidizante, geralmente gás inerte, passa pelas partículas, tornando o leito com propriedades de fluido. Além disso, a fluidização do leito pode utilizar o ar em pequenos volumes, desde que os resíduos não sejam totalmente oxidados pelo oxigênio do ar. O calor pode ser obtido de duas maneiras: internamente, por meio da queima do gás, ou externamente, com a retirada da areia do reator, para ser aquecida, e a retornando novamente. (JAHIRUL *et al.*, 2022) (SHARUDDIN *et al.*, 2016). A figura 2.18 apresenta um esquema de processo com um reator de leito fluidizado.

Figura 2.18 - Representação de um reator leito fluidizado de pirólise



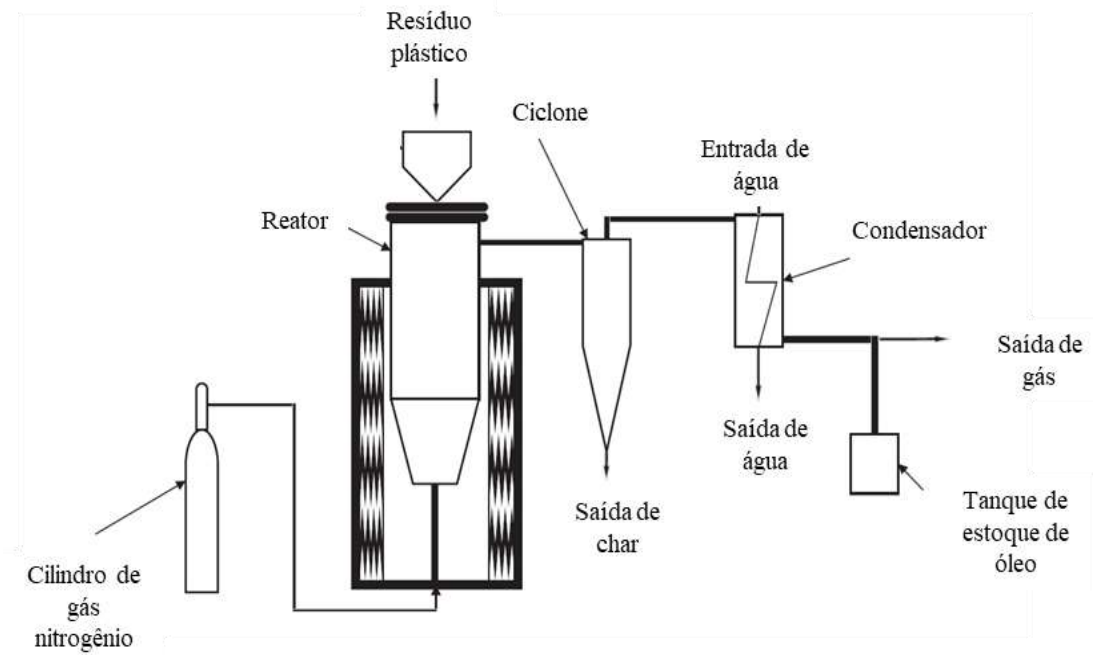
Fonte: (Sharuddin *et al.*, 2016).

1) CSBR:

Esta sigla significa *conical spouted bed reactor*, é representado na figura 2.19. Nesse tipo de reator, ocorre uma boa mistura com a capacidade de lidar com uma grande distribuição

granulométrica, partículas maiores e diferença nas densidades das partículas (SHARUDDIN *et al.*, 2016). Contudo, entraves nesse processo foram relatados, tais como design mais complexo que o reator em batelada e leito fluidizado, arraste de catalisador, etc (JAHIRUL, *et al.*, 2022). A figura 2.19 apresenta um esquema de reator CSBR.

Figura 2.19 - Representação de um reator CSBR de pirólise

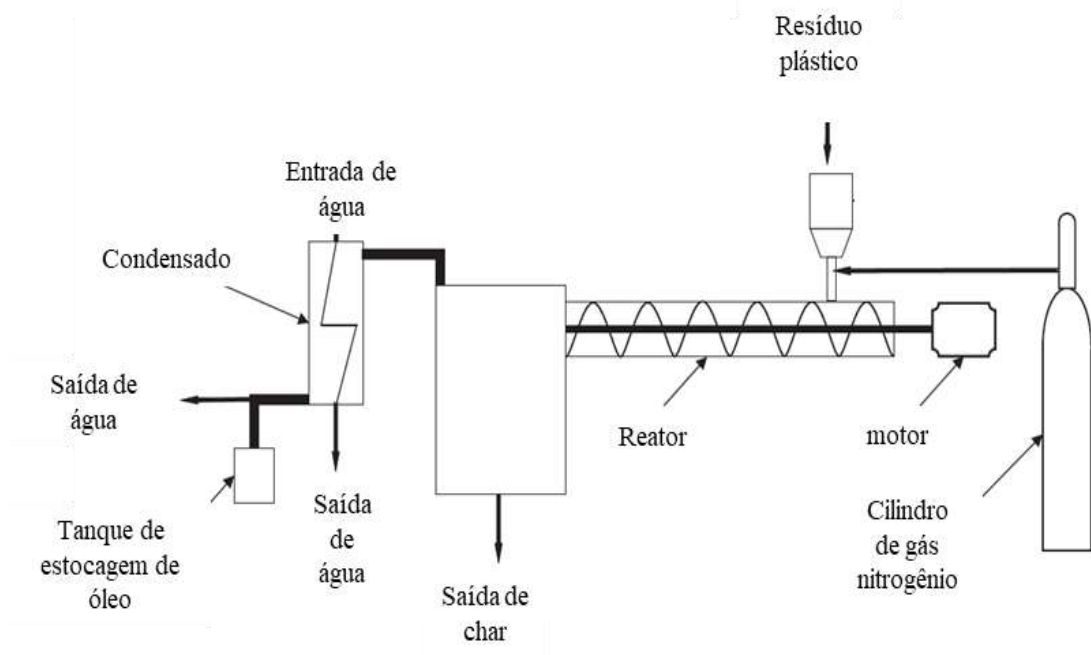


Fonte: (Jahirul *et al.*, 2022).

2) Reator com rosca de parafuso:

Esse tipo de reator possui funcionamento semelhante ao processo de extrusão utilizando a rosca parafuso, onde a rosca é responsável por transportar os materiais ao longo de seu comprimento, promover a mistura e controlando o tempo de residência, representado na figura 2.20. Além disso, a energia é fornecida por meio da parede do reator e do próprio movimento da rosca. O gás inerte pode ser empregado para garantir a ausência de oxigênio e, assim, prevenir as reações de oxidação, assim como ajudar no transporte da fração de vapor (JAHIRUL *et al.*, 2022).

Figura 2.20 - Representação de um reator com rosca de parafuso



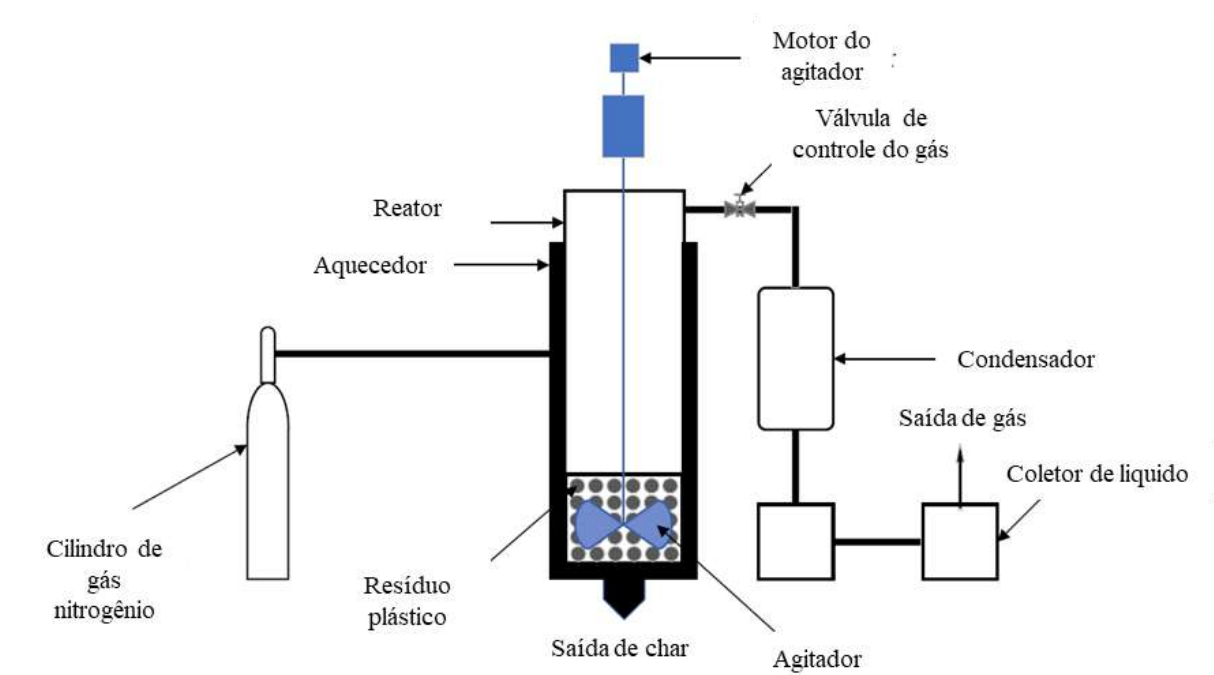
Fonte: (Jahirul *et al.*,2022).

3) Batelada:

Reatores em batelada (*batch reactors*) operam em regime fechado, sem entrada de reagentes ou retirada de produtos enquanto a reação está ocorrendo (SHARUDDIN *et al.*,2016).

Dentre seus benefícios, estão a alta taxa de conversão mantendo os materiais no reator durante um tempo prolongado. Entretanto, as desvantagens são a instabilidade do produto por batelada, baixo rendimento, altos custos de mão de obra e complexidade em fabricação em larga escala (JAHIRUL, *et al.*, 2022 e SHARUDDIN *et al.*,2016). A figura 2.21 representa um reator em pequena escala de reator de pirólise.

Figura 2.21 - Representação de um reator *small-scale* de batelada de pirólise



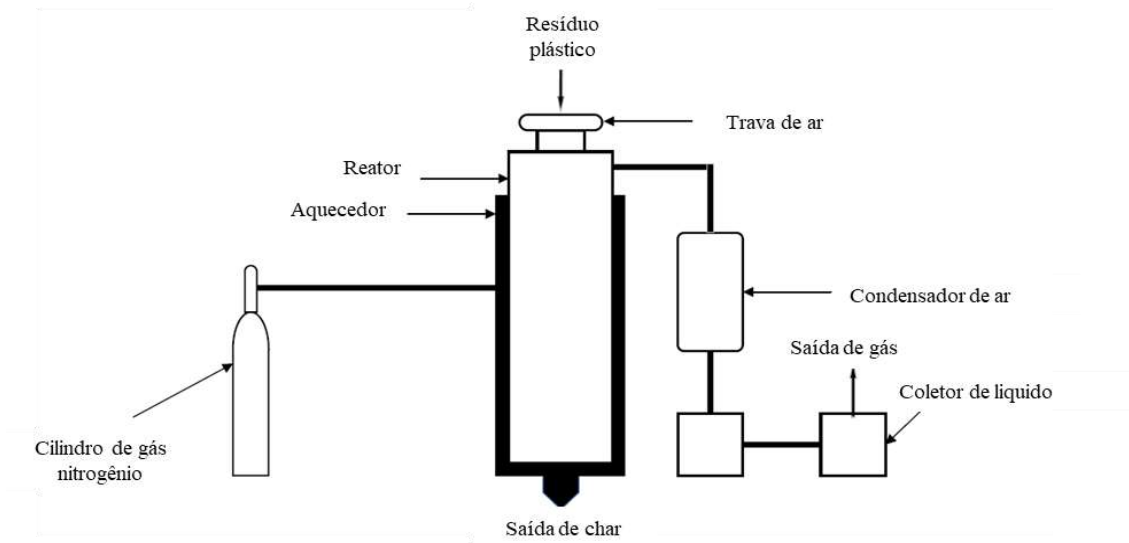
Fonte: (Jahirul *et al.*,2022).

4) Semi batelada

Ao contrário do reator batelada, o reator em semi batelada permite a adição e retirada de material durante a sua operação. Com isso, uma vantagem é a adição dos materiais sem a necessidade de espera de tempo relacionada ao aquecimento e resfriamento do reator durante as bateladas (JAHIRUL, *et al.*, 2022).

Além disso, tanto em semi batelada, quanto na batelada, é possível empregar catalisadores a fim de proporcionar maior conversão. Contudo, um entrave disso é a deposição de coque na superfície do catalisador, cuja formação ocorre durante as reações de craqueamento, e reduz a conversão do produto (JAHIRUL, *et al.*, 2022). A figura 2.22 representa um diagrama de um reator semi batelada típico.

Figura 2.22 - Representação de um reator semi batelada



Fonte: (Jahirul *et al.*,2022).

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho envolveu uma inicial busca de documentos científicos e técnicos, utilizando-se de palavras-chaves definidas previamente, com o auxílio de conectores Booleanos. Sendo assim, teve-se como objetivo proceder ao levantamento do estado da arte dos processos de gaseificação e pirólise, associados ao uso de materiais plásticos como carga.

A base de dados escolhida para a pesquisa dos artigos científicos foi a Scopus, acessada por meio do Portal da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe). Essa base foi escolhida por possuir documentos como artigos, resumos, revistas científicas, livros, como também por ser uma fonte de alta credibilidade, CAPES, 2021. Além disso, a mesma é formada por mais de 87 milhões de itens e 1,8 bilhões de referências citadas, conforme mostrado na figura 3.1, que demonstra os principais números de dados do Scopus:

Figura 3.1 - Dados numéricos do Scopus



Fonte: Scopus, 2022

A pesquisa se iniciou com a seguinte configuração de grupos de palavras chave:

Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3
“Gasification”	OR / AND	“Pyrolysis”	AND	“Plastic”
				“Solid waste”
				“Plastic waste”

Sendo possível diversas combinações aplicáveis, entre elas:

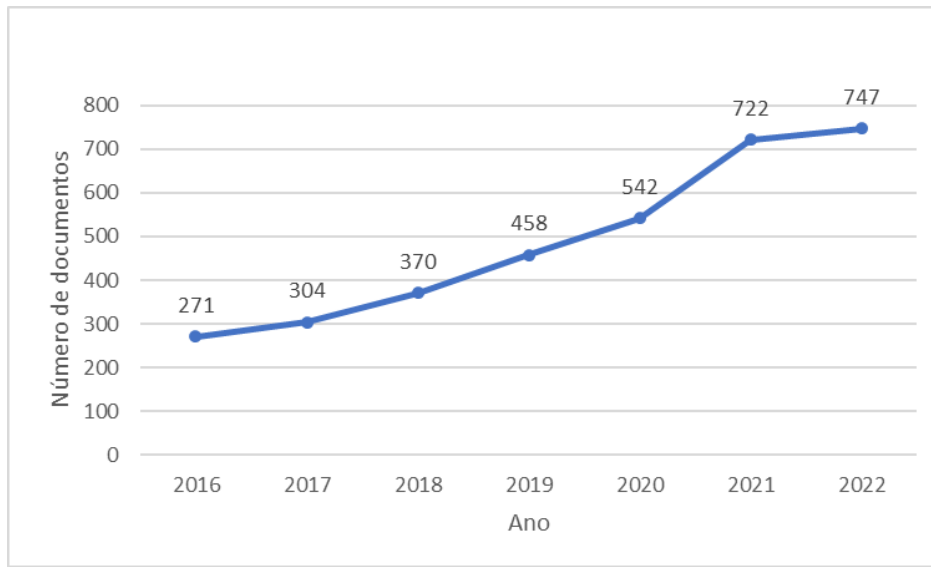
- “Gasification” OR “Pyrolysis” AND “Plastic”;
- “Pyrolysis” AND “plastic”;
- “Gasification” AND “Plastic”;
- “Gasification” AND “Pyrolysis” AND “Plastic waste”;

A fim de refinar objetivamente os resultados encontrados, filtros foram aplicados, conforme exemplo a seguir:

- Tipo de documento: artigo, revisão e capítulo de livro;
- Faixa temporal: de 2016 a 2022;
- Subárea: Energia, ciência ambiental, engenharia química, química
- Palavra exata: “gasification”, “pyrolysis”, “elastomers”, “plastic”, “plastic waste”, “plastics”, “recycling”, “synthesis gas”, “plastic recycling” e “chemical recycling”
- Organização de listagem por: relevância e citado por.

Ao final, uma planilha de dados e informações foi construída com os artigos para leitura divididos por áreas de interesse, a fim de facilitar a posterior análise dos resultados obtidos na pesquisa. Isto resultou na apresentação dos resultados estruturados em duas grandes seções: gaseificação e pirólise. Para a gaseificação, focado na influência de parâmetros para a produção do gás de síntese, como: tipos de plástico e sua proporção, razão de equivalência e agente gaseificante, temperatura, tempo de residência e tipo de reator. Já para a pirólise, focado na influência de parâmetros para a produção do óleo, como: tipos de plásticos e sua proporção, efeito da mistura da carga, temperatura, tempo de residência e tipo de reator.

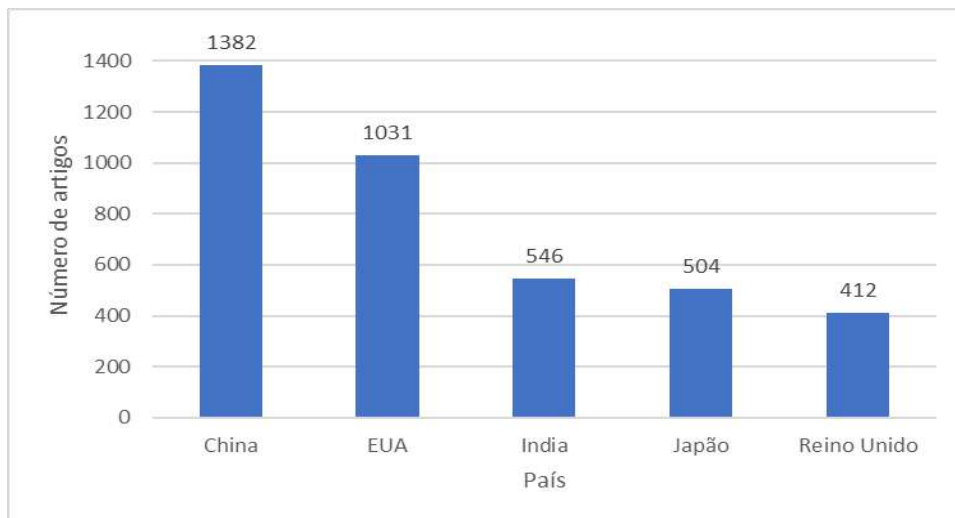
Figura 4.2 - Evolução temporal dos artigos científicos publicados - período de 2016 a 2022



Fonte: Elaboração própria

Observa-se uma evolução temporal crescente dos artigos científicos publicados no Scopus, no período de 2016 a 2022, devido ao crescente número de produção de plástico em conjunto com a conscientização da necessidade de ampliar reciclagem e rigor nas leis ambientais. Destaca-se o valor crescente acentuado em 2021, por conta do início do período de pandemia, ocorrido no primeiro trimestre de 2020, o qual impactou todos os habitantes do mundo, além de redefinir padrões de rotina em razão da necessidade do aumento de tempo de permanência na respectiva residência.

Em sequência, a respeito da localidade a nível país, em primeiro lugar no ranking está a China com 1382 artigos, à frente de países como Estados Unidos, Índia, Japão e Reino Unido. China e Estados Unidos representam juntos 62% dos artigos dos primeiros 5 países da lista citados, conforme demonstrado na figura 4.3, e tal expressão se deve à conjuntura mundial, investimento financeiro em pesquisa, além de cientistas dedicados e qualificados.

Figura 4.3 - Número de artigos dos top 5 países

Fonte: elaboração própria

Da mesma forma, a respeito da filiação, as duas primeiras filiações são da China sendo a primeira “Ministry of Education China” e a segunda “Chinese Academy of Sciences”, representando 180 e 135 artigos, respectivamente. A razão da disparidade da China em relação aos demais países é embasada nos dados divulgados pelo Escritório Nacional de Estatísticas de Pequim visto que, em 2019, a China tinha cerca de 4,86 milhões de pessoas trabalhando no setor em tempo integral, e gastos com pesquisa de mais de 2,2 trilhões de yuans (US\$ 340 bilhões).

Após a análise dos dados e sequenciamento exposto, os trabalhos foram lidos de forma a permitir a identificação das características dos processos de reciclagem mecânica e reciclagem química, de forma a compilar um comparativo entre ambas as tecnologias aplicadas aos plásticos em estudo. E, após este estudo e análise, se procedeu a um aprofundamento sobre os parâmetros que influenciam as duas principais tecnologias de reciclagem química: gaseificação e pirólise, com a discussão sobre os produtos obtidos em cada um dos casos.

4.1 RECICLAGEM MECÂNICA X RECICLAGEM QUÍMICA

Ambos os métodos são reciclagens viáveis a serem aplicadas aos plásticos, podendo colaborar para a sustentabilidade e o meio ambiente. Como discutido anteriormente, a reciclagem mecânica (secundária) é a tecnologia mais antiga e simples quando comparada com a reciclagem química (terciária).

A reciclagem química possui grande potencial para ser amplamente utilizada, de acordo com as vantagens *versus* desvantagens que esta tecnologia entrega, como sintetizado, na tabela 4.1, pelas principais diferenças dos dois métodos.

Tabela 4.1 - Principais características da reciclagem mecânica em comparação com a reciclagem química

Característica	Reciclagem Mecânica	Reciclagem Química
Reprocesso	3 a 7 vezes	Infinitas vezes
Tipo de plástico	Trata apenas termoplásticos	Trata termoplásticos, termofixos e plástico
Produto	Matéria-prima secundária Baixo valor agregado Plástico não é virgem	Matéria-prima nova Alto valor agregado Plástico virgem
Custo de nova planta	Baixo	Alto
Homogeneidade do plástico	Homogêneo	Heterogêneo
Processo de limpeza	Necessário	Facultativo

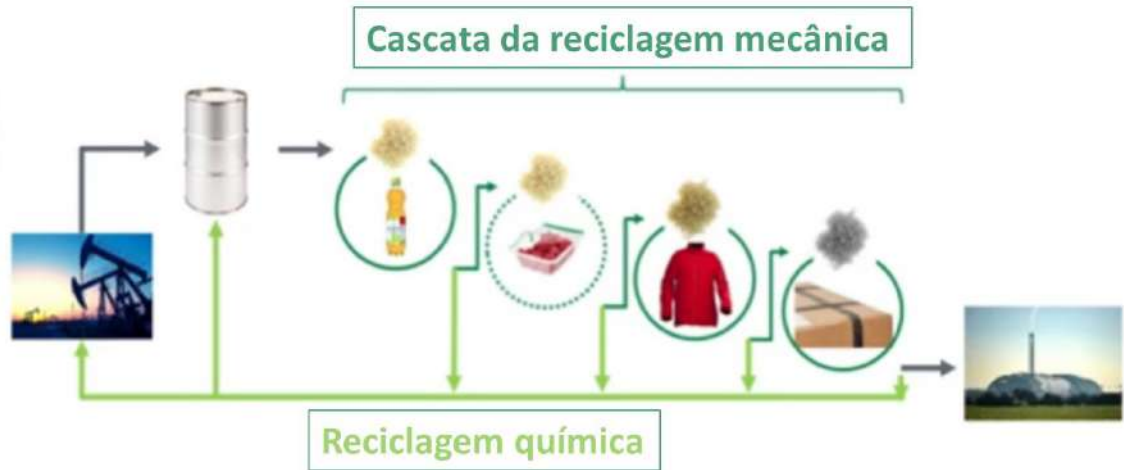
Fonte: Adaptado de Sabó, 2020

Na tabela 4.1 pode ser observado que uma das limitações da reciclagem mecânica aplicada aos plásticos é que eles não são indefinidamente recicláveis mecanicamente, possuindo um reciclo de 3 a 7 vezes. Essa restrição ocorre, pois a cada reciclagem mecânica a quantidade de polímero puro diminui devido a inserção de aditivos e demais componentes no processo de criação do plástico, além de reações como oxidação durante o ciclo uso do plástico. Dessa forma, se torna mais difícil obter as propriedades desejadas do plástico produzido, pois a cada reciclagem é uma matéria prima oriunda de um material reciclado, ou seja, menor quantidade de polímero, propriedade conhecidas e mais contaminantes.

Em paralelo, na reciclagem química, os plásticos podem ser reciclados infinitamente, pois neste método há quebra total ou parcial das moléculas dos polímeros e o produto entregue é uma matéria prima capaz de produzir novamente um plástico virgem (HENKEL, 2020).

Assim, a figura 4.4 representa os estágios da reciclagem mecânica e química, conforme discutido anteriormente.

Figura 4.4 - Estágios da reciclagem mecânica *versus* reciclagem química



Fonte: Imagem adaptada de Henkel , 2020

Financeiramente, construir uma planta de reciclagem química é mais caro que uma planta de reciclagem mecânica, devido a tecnologia associada a cada método e o controle necessário para operação. Contudo, o retorno econômico da tecnologia terciária é maior, pois ela produz novamente a matéria prima original, além da possibilidade de aplicabilidade do produto como combustível para o funcionamento da planta. Os produtos desta reciclagem são gases ricos e óleos, que podem ser utilizados como fonte de energia e combustível de forma a suprir toda a necessidade do processo, podendo tornar a planta autossuficiente em energia.

Em relação ao tipo de plástico a ser utilizado, a reciclagem mecânica só pode ser aplicada em plástico gerados por um único monômero como, por exemplo, PE, PP, PS, entre outros, devido às limitações tecnológicas a fim de garantir o produto desejado ao fim da reciclagem; enquanto a reciclagem terciária pode ser realizada em qualquer plástico reciclável (AL-SALEM, 2009). Além disso, a reciclagem química possui a capacidade de reciclar plásticos heterogêneos, ou seja, mais de um plástico no mesmo material.

Conforme apresentado na revisão bibliográfica pelo La Rocha (2016) e Collazzo (2013), a reciclagem mecânica exige a etapa de limpeza do plástico para que impurezas, principalmente resíduos orgânicos, não interfiram na qualidade do produto. Já na reciclagem terciária, a limpeza não é obrigatória e sim facultativa pois, como ocorre queima e degradação das ligações químicas para gerar gases e óleos, ela pode não ser fundamental.

Um outro fator restritivo da reciclagem mecânica é a possibilidade de degradação. Isto pode ocorrer, pois as cadeias poliméricas existentes interligadas podem sofrer quebra na estrutura química, por exemplo, na etapa de lavagem ou na sequência de secagem. Assim, diversas atividades e condições ambientais podem interferir na degradação do plástico dependendo do tipo de processo utilizado.

4.2 GASEIFICAÇÃO E PARÂMETROS INFLUENCIÁVEIS

Conforme descrito na literatura e exemplificado por Rezende (2013), o processo de gaseificação ocorre na presença de ar atmosférico, que contém nitrogênio e oxigênio. Durante o processo é aplicada pressão e temperatura, na presença de agente gaseificante, para gerar os gases de interesse. Neste trabalho, será estudada a gaseificação utilizando plástico como matéria prima e, serão destacados os principais parâmetros de interferência na qualidade do produto como, por exemplo, qualidade e quantidade da matéria prima, parâmetros de temperatura e pressão, assim como, tempo de residência. Na sequência, o mesmo estudo será aplicado para a técnica de pirólise.

Há parâmetros que influenciam na qualidade do gás produzido no processo de gaseificação e são eles: o tipo de plástico, a razão de equivalência, a temperatura e o tempo de residência, que serão discutidos a seguir.

4.2.1 Tipo de plástico

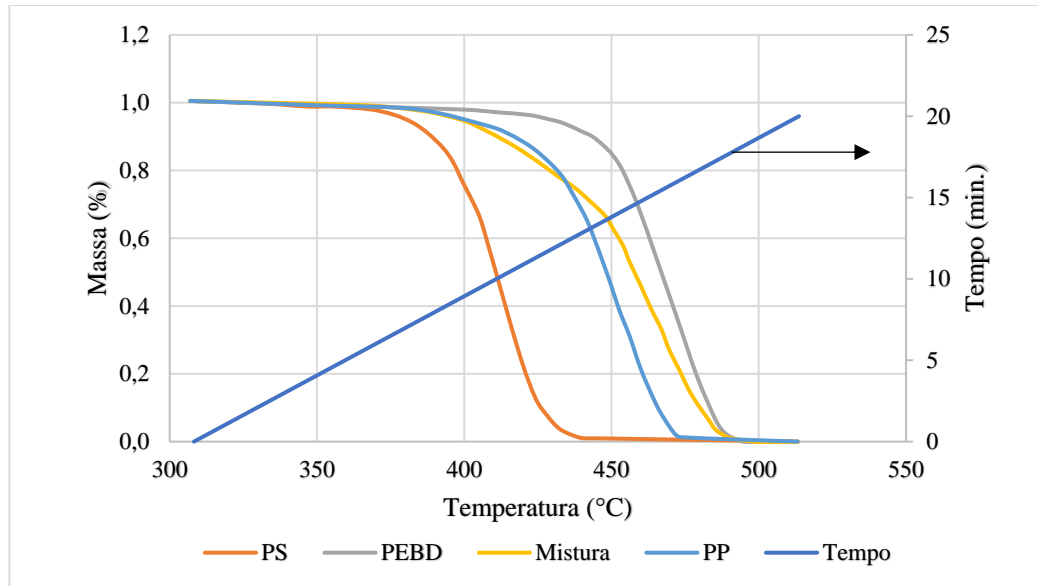
A escolha do tipo de plástico e sua proporção, enquanto matéria prima no processo de gaseificação, é determinante para a composição do produto da reciclagem química, devido à particularidade de cada polímero. Dessa forma, neste tópico serão discutidos e comparados os produtos obtidos pelos principais plásticos descritos na literatura isoladamente, além da análise dos produtos obtidos a partir da combinação dos mesmos plásticos.

Os polímeros em destaque são PP, PS, PE, PET e PEBD, em razão da estrutura polimérica com alto teor de carbono, que retorna em maior porcentagem de conversão em gás de síntese. Além disso, a representação da porcentagem de resíduo plástico dos polímeros descritos em conjunto, caracterizam 65,7% do resíduo plástico (HUANG, 2022).

De forma comparativa, a pesquisa liderada por Isam Janajreh (2020), avaliou a viabilidade da gaseificação plástica com uso de matérias-primas de resíduos de PE, PP, PS, além de uma mistura composta por 60% de PE, 25% de PP e 15% de PS. Um dos tópicos aprofundados foi a necessidade de estudo da cinética de degradação conduzida a partir da

análise termogravimétrica, como descrito na figura 4.5, e pela simulação numérica direta para que a gaseificação seja conhecida e bem sucedida (JANAJREH, 2020).

Figura 4.5 - Análise termogravimétrica do PS, PP, PEBD e mistura



Fonte: Janajreh, 2020

Entre os polímeros estudados, o PS necessita de menor temperatura para obter degradação completa, ou seja, por consequência menos energia será necessária para o processo de gaseificação do PS. Além disso, estudou-se que a eficiência para gaseificação plástica por agente gaseificante de ar com matérias primas de PEBD, PP, PS e mistura foram 59,03%, 62,73%, 73,13% e 89% respectivamente (JANAJREH, 2020), ou seja, o PS é o polímero puro que possui melhor performance frente aos demais polímero.

Adicionalmente, além de entender o comportamento cinético da matéria prima, é essencial estudar o conjunto da influência da matéria prima e parâmetro na análise da composição do gás de síntese. Dessa forma, Mehran Mojaver (2021), desenvolveu um estudo a fim de analisar a composição do gás de síntese das matérias primas de PP, PE e PET, de acordo com a influência da relação vapor/resíduos plásticos (SPR), temperatura e pressão na porcentagem, em mol, de H₂, CO e CO₂ (MOJAVER, 2021).

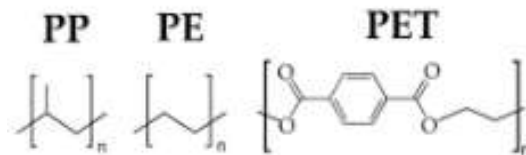
Primeiramente, é necessário entender a composição química dos polímeros, conforme representado na tabela 4.2. Para assim, analisar o comportamento de cada polímero com alteração de determinados parâmetros como SPR, temperatura e pressão.

Tabela 4.2 - Dados da composição química, em porcentagem, dos polímeros PE, PP, PET

Polímero	Em porcentagem (%)							
	C	H	N	S	O	Carbono fixo	Volatilidade	Valor de aquecimento
PE	85,81	13,86	0,12	0,06	-	-	99,85	38,04
PP	86,42	12,28	0,72	0,017	-	-	99,3	40,7
PET	62,8	4,3	0,07	0,04	32,79	12	87,96	22,77

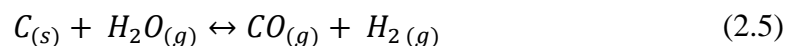
Fonte: Mojaver, 2021

A tabela 4.2 representa a composição da estrutura química dos polímeros PE, PP e PET em que é possível observar diferenças maiores na composição do carbono, oxigênio e hidrogênio devido ao PP e PE serem polímeros de cadeias lineares e homogêneas enquanto o PET possui cadeia heterogênea, conforme representado na figura 4.6. Essas diferenças de estrutura química influenciam no comportamento e produto de gás, conforme discutido a seguir.

Figura 4.6 - Comparação entre as estruturas químicas do PP, PE e PET

Fonte: Lopez, 2018

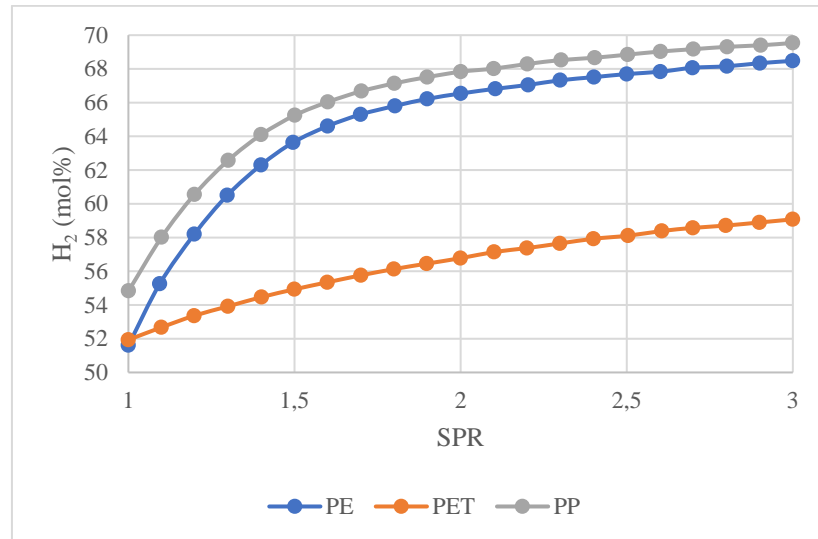
O primeiro parâmetro em análise comparativa do PP, PE e PET é o SPR, representados nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9 demonstram que há redução de produção de CO e aumento de H₂ e CO₂ à medida que há aumento de SPR. Este comportamento é embasado na reação 2.5, em que o aumento de vapor no meio desloca a reação para o consumo de CO e formação de CO₂ e H₂. Assim, o aumento de SPR, ou seja, aumento de vapor, acarreta a diminuição de CO e aumento de CO₂ e H₂.



Relativo ao componente hidrogênio, a figura 4.4, demonstra que há maior porcentagem de H₂ no gás de síntese para os polímeros PE e PP em comparação ao PET, devido a composição destes polímeros, que possuem maior porcentagem de hidrogênio, 13,86%, 12,28% e 4,3%

respectivamente. Além disso, a maior porcentagem de carbono na composição do PE e PP favorece o deslocamento da equação 2.5 para a formação de hidrogênio.

Figura 4.7 - Influência do SPR na composição de H₂ do syngas para os polímeros PE, PP e PET



Fonte: Mojaver, 2021

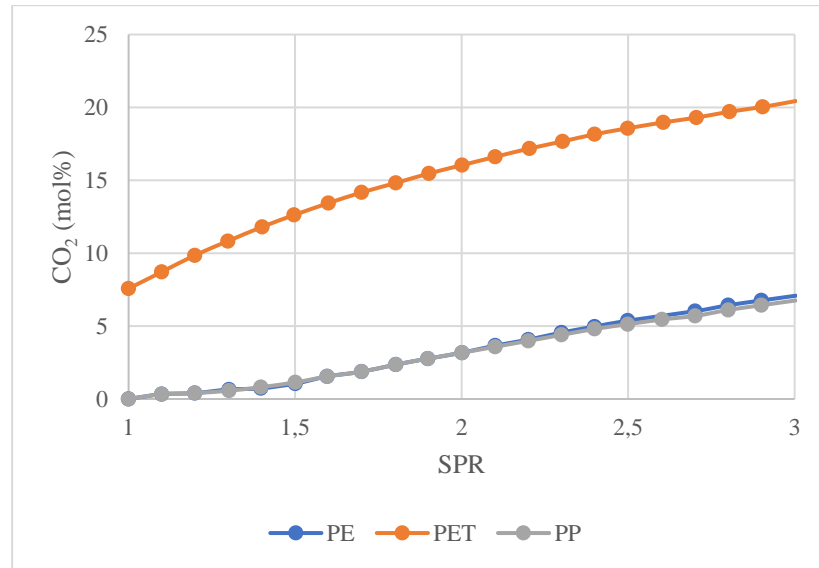
A figura 4.8 representa a porcentagem para o componente CO₂ em que há aumento da concentração à medida que o SPR aumenta. O PET apresenta maior porcentagem de CO₂ no gás em razão da maior concentração de oxigênio em conjunto da menor razão do carbono e equação de Boudouard. A porcentagem de oxigênio no PET é 32,79% enquanto no PP e PE é 0% e, em paralelo, a concentração de carbono é 86,42%, 85,81% e 62,80% para PP, PE e PET, respectivamente.

Na equação de Boudouard, o carbono em altas concentrações desloca a reação para a direita acarretando o consumo de CO₂ e produção de CO, ou seja, quanto mais carbono menor a disposição de CO₂ e em paralelo, quanto menor carbono, maior a disposição de CO₂. Assim, dado que o PET possui oxigênio em sua molécula e menor concentração de carbono em sua estrutura, de acordo com a reação de Boudouard, o PET tende a possuir mais CO₂ no gás se comparado com PP e PE.

- Reação de Boudouard



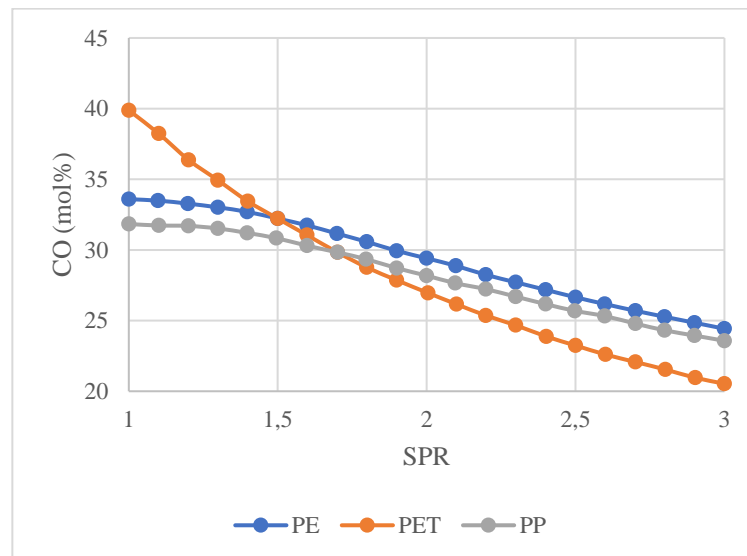
Figura 4.8 - Influência do SPR na composição de CO₂ do *syngas* para os polímeros PE, PP e PET



Fonte: Mojaver, 2021

A figura 4.9 mostra o comportamento da variação do SPR. Com o aumento da relação SPR, a reação de Shift é favorecida, implicando na diminuição do teor de CO. O PET possui maior decréscimo quando comparado com PP e PE em função da composição química, pois o PET possui oxigênio em sua estrutura enquanto o PP e PE não possuem, sendo 32,09%, 0% e 0%, respectivamente.

Figura 4.9 - Influência do SPR na composição de CO para os polímeros PE, PP e PET

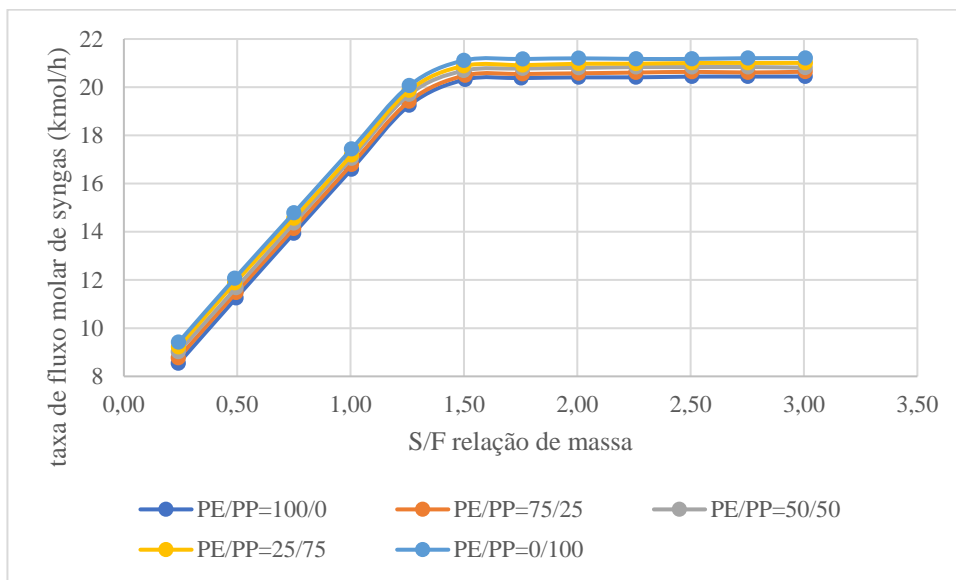


Fonte: Mojaver, 2021

Dessa forma, a influência da relação vapor/resíduos plásticos (SPR) para os materiais PET, PP e PE apresentam particularidades baseadas nas reações que ocorrem, favorecidas pela maior ou menor proporção de vapor. Se o objetivo é obter maior porcentagem de H₂ indica-se a utilização do PP ou PE, com valores de SPR acima 1,5. Se o objetivo for obter CO pode-se indicar o uso do PET com valores de SPR inferiores a 1,5, sabendo-se que será obtido, em conjunto, altas concentrações de CO₂. Em paralelo, pode-se observar que com o uso de PE fornece uma boa quantidade de CO, em SPR abaixo de 1,5, com baixa produção de CO₂. Estas variações estão relacionadas à composição molecular das matérias primas, das reações químicas preferenciais do processo de gaseificação e dos parâmetros de processo utilizados.

Adicionalmente, de forma a fomentar as conclusões, Dang Saebea (2020) indicou que o PE puro, PP puro e misturas de PE/PP (25/75, 50/50 e 75/25) produzem quantidade de *syngas* similares, porém o PE puro promove maiores proporções de gás de síntese (H₂ e CO). Os testes foram realizados a 900°C, variando-se a relação massa vapor/resíduos plásticos (SPR) em que se observou conversões melhores a partir de SPR igual a 1,5, conforme representado na figura 4.10. (SAEBEA, 2020).

Figura 4.10 - Fração molar do gás de síntese para diferentes proporções de PE/PP com variação de SPR

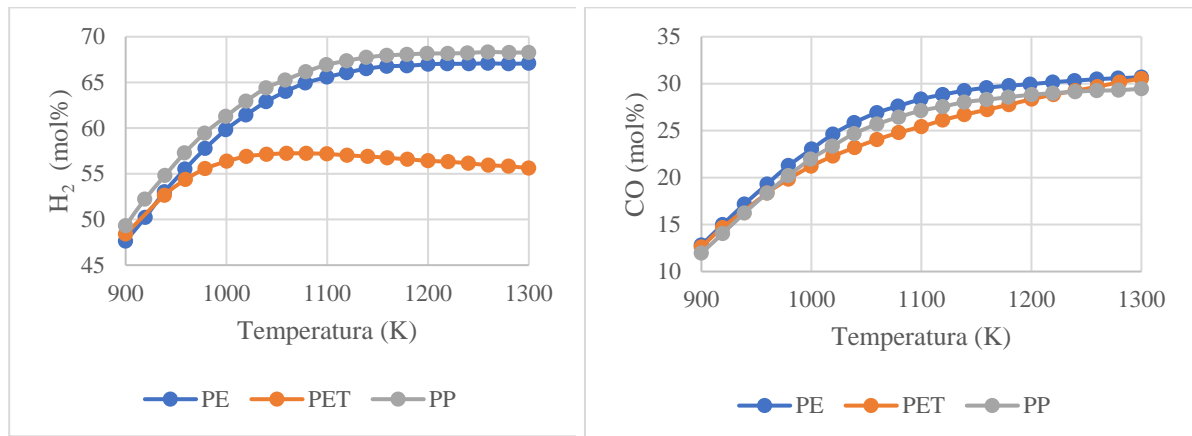


Fonte: Sabea, 2020

Sob o mesmo ponto de vista, a influência da temperatura e do tipo de plástico utilizado foram avaliadas com vistas à obtenção preferencial dos componentes H₂, CO e CO₂, representados nas figuras 4.11 e 4.12. O comportamento desses gases, em relação à temperatura,

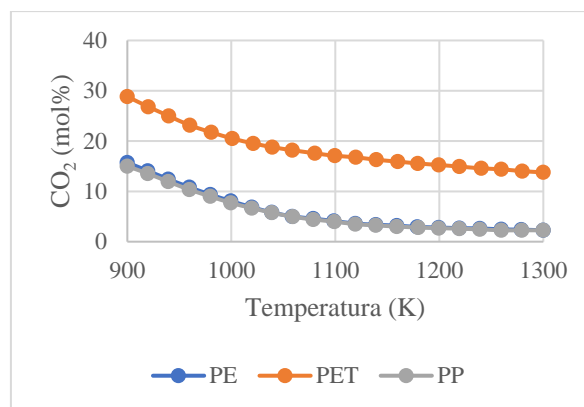
é visto com o aumento da proporção de H_2 e CO , e diminuição de CO_2 , pois a equação 4 (água-gás), é endotérmica e em altas temperaturas é deslocada para o lado da produção do hidrogênio e monóxido de carbono (MONJAVER, 2021).

Figura 4.11 - Influência da temperatura na composição de H_2 e CO para os polímeros PE, PP e PET



Fonte: Mojaver, 2021

Figura 4.12 - Influência da temperatura na composição de CO_2 para os polímeros PE, PP e PET

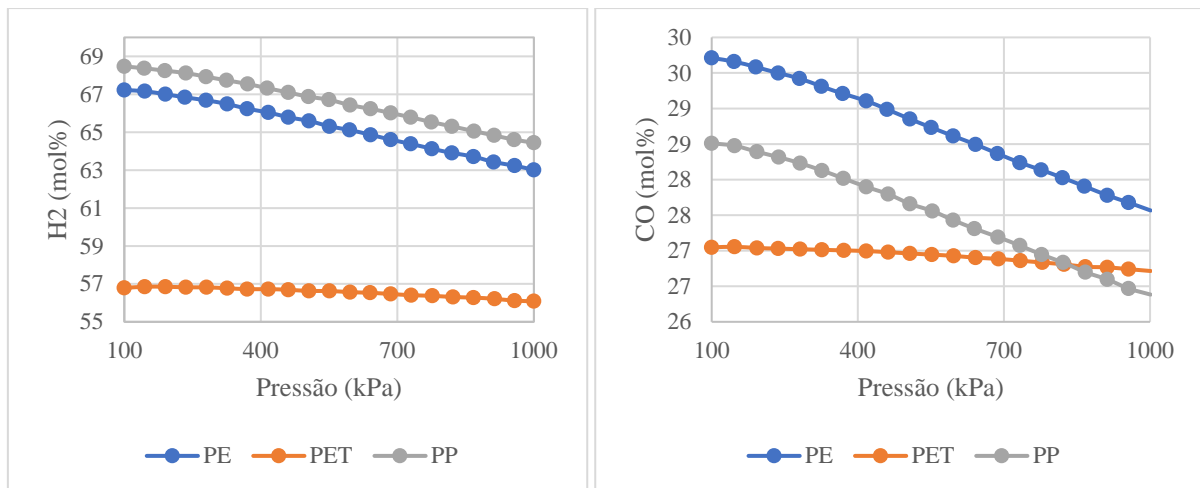


Fonte: Mojaver, 2021

A maior porcentagem de hidrogênio (H_2) foi observada com o uso dos polímeros PE e PP, em temperaturas superiores a 1050 K, onde foram obtidas também as menores proporções de CO_2 . Já para a produção de CO , os resultados se mostraram bem similares, mas especificamente na temperatura de 1050 K, existe uma leve preferência por 0,06 K, com o uso de PE, que vai se diluindo com o aumento da temperatura.

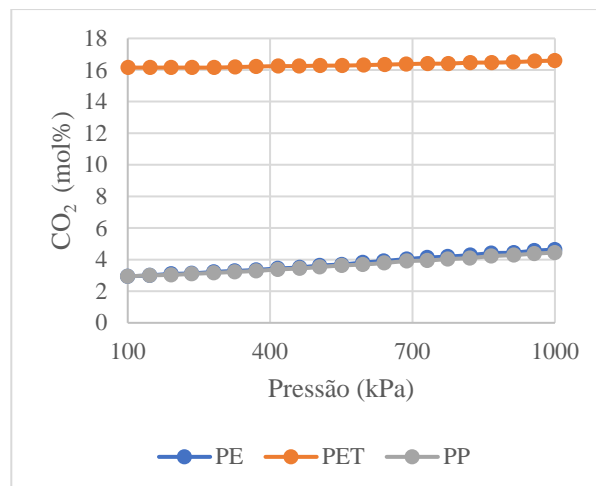
Já com relação ao impacto da variação da pressão, se observa que a porcentagem dos componentes, H₂, CO e CO₂ no gás de síntese, apresenta uma configuração distinta, conforme exemplificado nas figuras 4.13 e 4.14.

Figura 4.13 - Influência da pressão na composição de H₂ e CO para os polímeros PE, PP e PET



Fonte: Mojaver, 2021

Figura 4.14 - Influência da pressão na composição de CO₂ para os polímeros PE, PP e PET



Fonte: Mojaver, 2021

A porcentagem de H₂ é máxima em pressões mais baixas, 100kPa, com uso do PP, que também resulta em menor porcentagem de CO₂. O aumento de pressão resulta em uma diminuição da porcentagem de H₂ e ligeiro aumento de CO₂. Já para a obtenção de maiores proporções de CO, na mesma pressão de 100kPa, recomenda-se o uso de PE.

Assim, pode-se concluir de forma preliminar que, para os três parâmetros analisados (SPR, temperatura e pressão) foi observado comportamento similares em relação a matriz utilizada: com o PET gerando maior porcentagem de CO₂, o PE gerando maior proporção de CO e PP fornecendo maior porcentagem de H₂. Dessa forma, conhecendo a composição do resíduo plástico a ser reciclado, com base nas informações apresentadas, pode-se determinar as melhores condições de SPR, temperatura e pressão do processo de gaseificação para a obtenção dos produtos de interesse citados para o uso do *syngas* gerado.

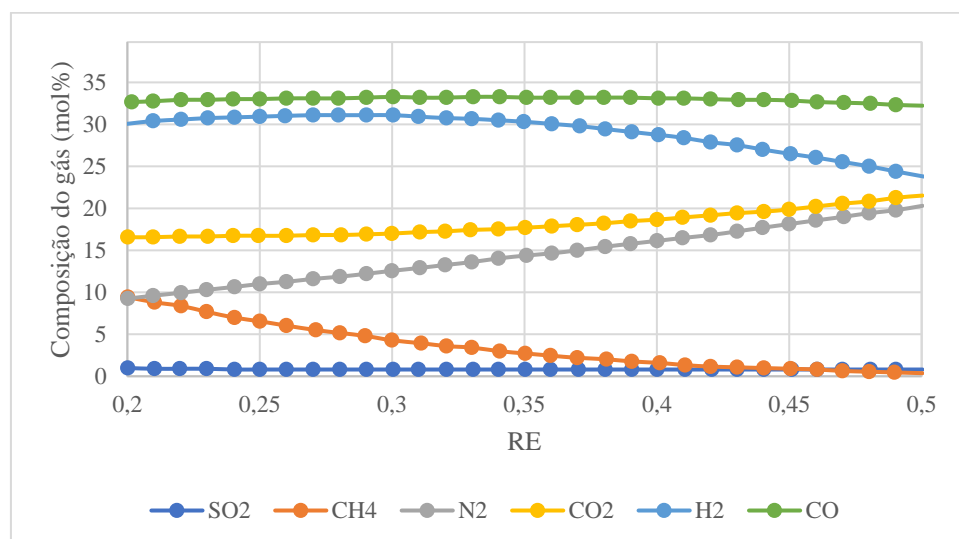
4.2.2 Razão de Equivalência (RE)

A gaseificação emprega como meio gaseificante o oxigênio, vapor d'água ou ar em presença ou não de dióxido de carbono (LYU *et al.*, 2019). O teor de oxigênio como agente gaseificante, também denominado de razão de equivalência (RE), influencia na composição final do gás a ser obtido, conforme demonstrado na figura 4.15.

A RE é um outro parâmetro a ser estudado, pois o oxigênio é essencial para esta reciclagem química (ARENA *et. al.*, 2011).

A figura 4.15 demonstra a variação dos componentes do produto da gaseificação (CO, CO₂, CH₄, H₂, N₂ e SO₂), em porcentagem (%) molar, representado no eixo Y, em função da variação da RE com ar enriquecido com 60% de oxigênio, a fim de obter visualização da influência da RE no gás. Assim, é possível notar que há queda da composição do CH₄ e H₂ à medida que o valor da RE cresce e, em paralelo, há crescimento da porcentagem do CO₂ e do N₂ (MARQUES, 2020).

Figura 4.15 - Correlação da porcentagem molar dos gases de resíduos plásticos em função da razão de equivalência com ar enriquecido com 60% de O₂

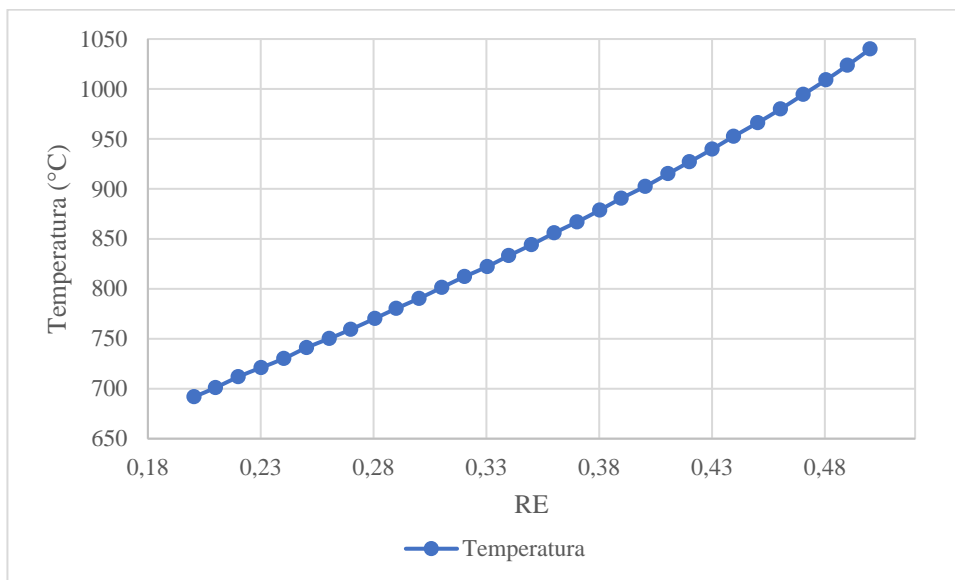


Fonte: Marques, 2020

A figura 4.15 demonstra a influência da RE na composição molar dos gases finais de resíduos plásticos e assim, nota-se que em valores altos de RE há alta porcentagem de O_2 e, de acordo com a reação de oxidação do carbono, equação (2.2) e (2.3), acarreta alto percentual de CO_2 e CO no gás, pois o oxigênio (O_2) é o reagente da reação de oxidação. Em seguida, há um estímulo da conversão do CO_2 em CO , seguindo a reação de Boudouard, equação (2.4), em conjunto com a disponibilidade de coque, de forma a gerar um deslocamento do equilíbrio com maior formação de monóxido de carbono (CO) no gás de síntese. Dessa forma, é possível compreender a influência da RE na composição dos gases e se, por exemplo, se deseja um gás de síntese com menor proporção de H_2 e maior de CO_2 , indica-se aumentar a RE.

A razão de equivalência também influencia na temperatura e, conseqüentemente, na energia necessária para que o processo ocorra. Para valores altos de RE, em que há mais oferta de O_2 e, conseqüentemente, promoção das reações de oxidação, ocorre indução do aumento da temperatura por conta da liberação de calor da reação, conforme exemplificado na figura 4.16. Em paralelo, devido a promoção da reação de oxidação, ocorre aceleração da taxa de reação e, assim, mais energia é necessária para suportar o processo.

Figura 4.16 - O comportamento ascendente da temperatura em função do aumento da variação da razão de equivalência



Fonte: Marques, 2020

Em contrapartida, para valores de RE muito baixos, a temperatura do gaseificador é reduzida, ou seja, não ocorre favorecimento das reações de gaseificação, e sim da reação de pirólise, principalmente havendo vapor d'água. Nessas condições, ocorre a diminuição da

porcentagem de H₂ no gás de síntese, por conta da operação de gaseificação estar fora da faixa ideal para este parâmetro de temperatura.

Além da influência na composição do gás de síntese, na temperatura e na energia gerada, caso a razão de equivalência apresente valores baixos, ou seja, pouca concentração de O₂, aumenta a porcentagem de alcatrão no gás produzido devido ao aumento do material não convertido, interferindo na energia química do processo.

A tabela 4.3 compila as principais vantagens e desvantagens de cada agente de gaseificação e da influência do O₂ como forma de complementar o estudo.

Tabela 4.3 - Vantagens e desvantagens de diferentes agentes de gaseificação

Agentes de Gaseificação	Vantagens	Desvantagens
Ar	Baixo custo; Combustão parcial do resíduo para geração de energia; Teor mediano de particulados e alcatrão	Baixo poder calorífico do gás e formação de NO _x a altas temperaturas
Vapor	Alto poder calorífico no gás devido a presença de H ₂	Necessidade de fonte de calor externa para gerar vapor
Oxigênio	Gás de síntese não é diluído por nitrogênio como é no caso do ar, acarretando no aumento do poder calorífico; Ausência do alcatrão no gás produzido pelas altas temperaturas de operação	Necessidade de uma planta de separação do ar (O ₂ do N ₂)
Dióxido de carbono	Alto poder calorífico no gás e grande presença de H ₂ e CO	Necessidade de limpeza catalítica do gás, e alta temperatura para dióxido ter reatividade

Fonte: Avelino, 2020

4.2.3 Temperatura

A temperatura é um outro parâmetro bastante importante, pois é determinante para a transformação completa do carbono presente na cadeia polimérica em gás de síntese. Caso não ocorra transformação do carbono, o mesmo acumula-se em cinzas, e conseqüentemente, há

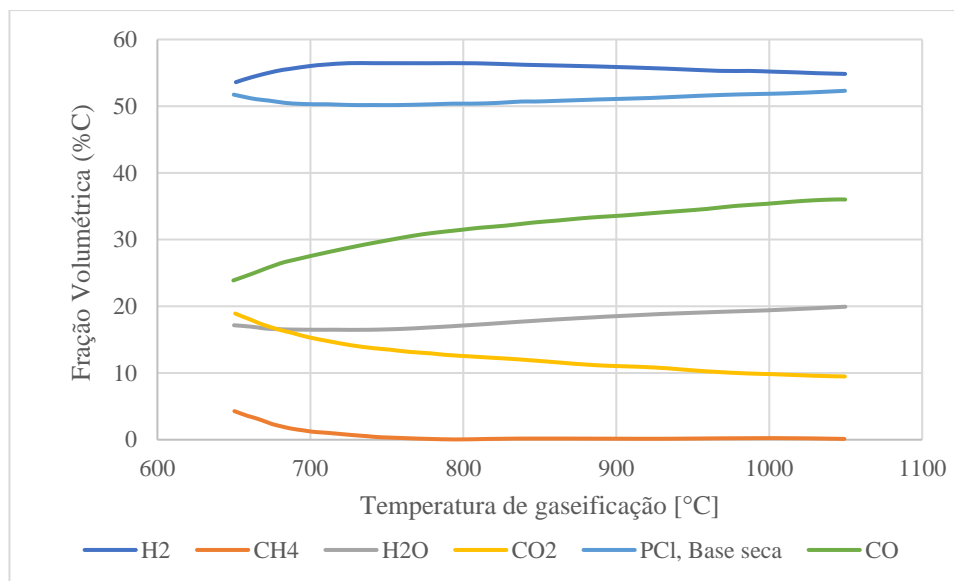
menor geração de energia, o que não é desejável, visto que não houve completa transformação do carbono em gás (LORA *et al.*, 2012). Assim, é necessário o monitoramento do parâmetro da temperatura, a fim de obter a conjuntura de melhor rendimento do processo e a menor formação de cinzas.

Além do rendimento total do processo, a temperatura influencia na composição do gás de síntese. O estudo liderado por Arena *et. al* (2011) analisou que no processo de gaseificação com temperaturas consideradas baixas, de cerca de 600°C, o carbono e o oxigênio tendem a formar dióxido de carbono. Além disso, baixas temperaturas promovem a produção de cinzas e alcatrão reduzindo assim, a conversão para gás (ARENA *et. al*, 2011).

Por outro lado, o processo de gaseificação em temperaturas elevadas, promove a conversão para gás, reduzindo o rendimento de cinzas, gerando menor um teor de voláteis, devido a estes componentes não serem estáveis a elevadas temperaturas.

Conforme demonstrado na figura 4.17, o aumento da temperatura favorece a formação de vapor de água, H₂ e CO, enquanto diminui a quantidade de CO₂ e CH₄ formados. Além de que, em caso de excesso de carbono, de acordo com a equação de Boudouard, o equilíbrio é deslocado de forma a consumir o dióxido de carbono e formar monóxido de carbono (CASTANHEIRA, 2017).

Figura 4.17 - Composição volumétrica em porcentagem (%) com o efeito da variação de temperatura de gaseificação



Fonte: Castanheira, 2017

4.2.4 Tempo de residência

O tempo de residência é um outro parâmetro importante, pois influencia diretamente na proporção dos produtos e subprodutos da gaseificação dado que quanto menor o tempo de residência, ocorrem menos reações completas e mais reações intermediárias. Este parâmetro está diretamente relacionado à temperatura, por exemplo, no caso de altas temperaturas, menor será o tempo de residência necessário, pois as reações envolvidas serão mais espontâneas e vice-versa (CASTANHEIRA, 2017).

Além disso, no caso de alto tempo de residência, maior é a probabilidade de atingir o estado de equilíbrio químico, como também de atingir uma decomposição eficiente do alcatrão formado (SANSANIWAL, 2017). Assim, na tabela 4.4, é descrita a influência do tempo de residência e da temperatura para as frações volumétricas de alcatrão e gás secundário, ou seja, gases que não são o gás de síntese (H_2 e CO)

Tabela 4.4 - Valores experimentais de frações volumétricas de alcatrão para diferentes valores de tempo e temperatura

Tempo de residência (s)	Compostos	873 K	973 K	1073 K	1173 K
34,6	Alcatrão estável	0,4365	0,3788	0,1700	0,1479
	Gás secundário	0,1393	0,2231	0,4159	0,4501
39,2	Alcatrão estável	0,3638	0,2395	0,1582	0,1213
	Gás secundário	0,2300	0,3593	0,4267	0,4544
44,0	Alcatrão estável	0,2186	0,2015	0,1162	0,0795
	Gás secundário	0,3858	0,4138	0,4848	0,4944

Fonte: Chaurasia, 2016

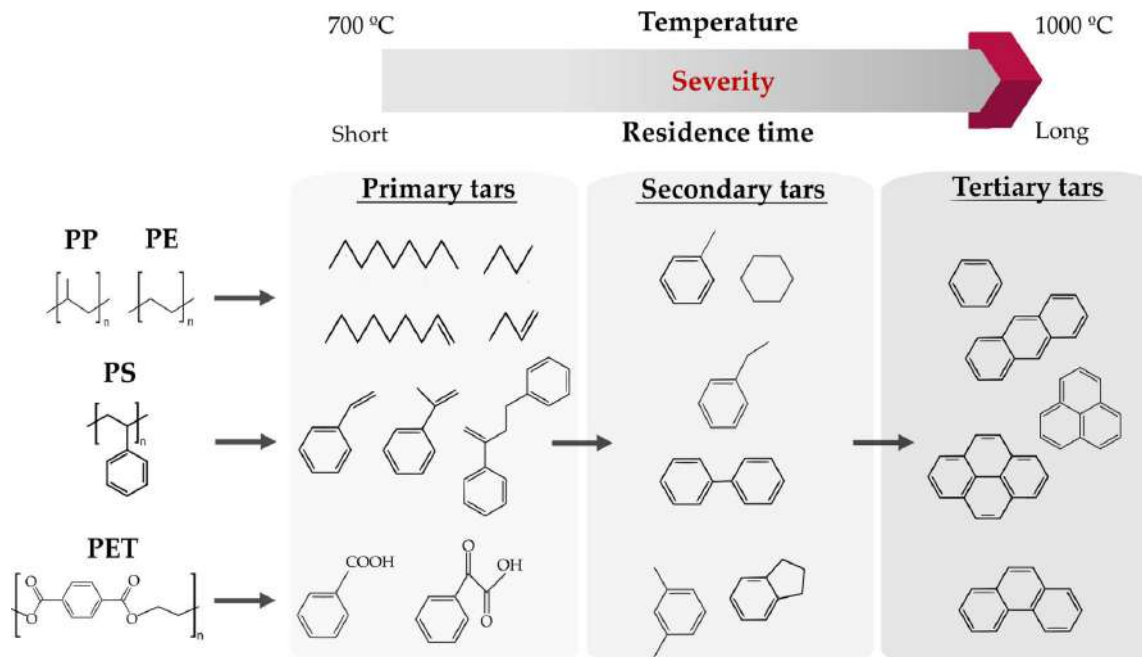
Nota-se que para maiores valores de tempo de residência há aumento de formação de gás secundário e diminuição do alcatrão estável devido a eficiência da sua decomposição. Em paralelo, maiores valores de temperatura também promovem diminuição do alcatrão e aumento

do gás, pois a alta temperatura favorece as reações de fissuração do alcatrão (CHAURASIA, 2016).

Adicionalmente, observa-se que a partir de 1173 K, não há crescimento ou diminuição proporcional com os valores de tempo de residência e, assim, conclui-se que o valor de 1173 K a 44 segundos de tempo de residência deve ser próximo ao ponto de equilíbrio químico.

Conforme discutido na revisão bibliográfica, o alcatrão é um contaminante gerado durante este processo, e ao sofrer algumas reações libera um gás secundário, carvão secundário e alcatrão estável. Dependendo da matéria prima a ser reciclada, o aumento do rendimento de alcatrão pode ser observado na gaseificação plástica como uma consequência dos teores mais elevados de hidrocarbonetos leves no produto gasoso, conforme demonstrado na figura 4.18, para os polímeros PET, PE, PP e PS (LOPEZ, 2018).

Figura 4.18 - Representação da formação do alcatrão a partir dos polímeros PP, PE, PS e PET



Fonte: Lopez, 2018

4.2.5 Tipo de Reator

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, há diversos tipos de reatores químicos para o processo de gaseificação podendo ser classificados em função da geometria de fluxo dos componentes (matéria-prima, agente gaseificante e gás). Assim, a fim de obter a melhor

tecnologia para o processo, deve-se levar em conta: o tipo de reator, o tipo de combustível a ser gaseificado, a faixa de capacidade, entre outros. (ARENA *et. al*, 2011).

Pedroso (2013) também alertaram que para compor as escolhas do processo, é necessário se atentar para a obtenção de um processo econômico de remoção de alcatrão do gás de gaseificação, pois esta remoção é apontada como principal barreira tecnológica, devendo ser um ponto a ser avaliado para qualquer escolha de tipo de gaseificador.

Na tabela 4.5 é apresentado o levantamento realizado acerca dos parâmetros pertinentes para cada escolha de cada tipo de reator:

Tabela 4.5 - Comparativo geral dos tipos de gaseificadores

Gaseificadores	Leito Fixo		Leito Fluidizado	
	Concorrente (Downdraft)	Contracorrente (Updraft)	Borbulhante	Circulante
Principais vantagens	Baixo nível de alcatrão e partículas.	Custo acessível, baixa queda de pressão e boa eficiência térmica.	Habilitado para processamento de combustíveis com diferentes características.	
Principais desvantagens	Tamanho crítico de partícula, alta concentração de particulados e sensível a umidade.	Alta qualidade do alcatrão gerado e tempo longo de partida do motor de combustão.	Produção de alcatrão intermediário.	Muito caro para pequenas escalas.
Tamanho de partícula	Diâmetro resíduos de partículas de até 100 mm.		Diâmetro resíduos de partículas de até 150 mm. O diâmetro da partícula no leito deve estar entre 0,08 e 3 mm ou o atrito das partículas no leito pode ser grave.	Partícula dos resíduos não devem ser superior a 100 mm. Diâmetro da partícula sobre o leito entre 0,05 a 0,5 mm.
Morfologia	Uniforme	Quase uniforme	Uniforme	Uniforme

Gaseificadores	Leito Fixo		Leito Fluidizado	
	Concorrente (Downdraft)	Contracorrente (Updraft)	Borbulhante	Circulante
Teor de umidade	< 20%	< 50%	< 55%	< 55%
Teor de cinzas	< 5% base seca	< 15% base seca	< 25% base seca	< 25% base seca
Ponto de fusão de cinzas	> 1250 °C	> 1000 °C	> 1000 °C	> 1000 °C
Densidade aparente	> 500 kg/m ³	> 400 kg/m ³	> 100 kg/m ³	> 100 kg/m ³
Perfil de temperatura	Grandes gradientes de temperatura podem ocorrer	Grandes gradientes de temperatura. Normalmente temperaturas baixas na saída do gás	A temperatura pode ser considerada constante na direção vertical. Muito pequena variação na direção radial. O intervalo é 550-1000°C	Pequenos gradientes de temperatura na direção do fluxo de sólidos. Podem ser limitados pela elevada taxa de circulação de escoamento de sólidos. O intervalo é 900-1000°C
Troca de calor, típica transferência de calor e coeficiente de suspensão	Troca ineficaz. Necessidade de grande superfície do permutador de calor (20-100)		Troca muito eficiente. De transferência de calor grande ativado por meio de circulação de sólido (200-700)	Troca eficiente, especialmente ao longo da direção longitudinal (100-350)

Gaseificadores	Leito Fixo		Leito Fluidizado	
	Concorrente (Downdraft)	Contracorrente (Updraft)	Borbulhante	Circulante
Tempo de residência	Partículas permanecem no leito até a descarga		Partículas gastam um tempo considerável (minutos ou horas) na cama. Tempo de residência de gás depende da velocidade do gás que é inferior a 2 m/s	Tempo de residência de segundos para cada circuito. As partículas passam repetidamente através do circuito de circulação. Velocidade do gás é de 3 a 15 m/s
Conversão	Alta conversão com fluxo em pistão de gás e controle de temperatura adequada	Alta eficiência de gaseificação	Conversão mediana devido a mistura de sólidos	Alta conversão é possível
Flexibilidade do processo	Muito limitado. Para qualquer alteração nas variáveis de processo geralmente precisa de um novo projeto de reator		Excelente. Ele pode ser usado para baixa e alta temperatura de pirólise e gaseificação, em presença ou não de um catalisador. Diferentes resíduos sólidos podem ser tratados	Excelente. Adição de agentes de gaseificação podem ser em diferentes alturas do tubo ascendente
Processo não catalítico	Altas temperaturas gaseificadores proporcionam operações contínuas confiáveis		Excelente para operações contínuas, obtendo-se um produto uniforme	Excelente para operações contínuas

Gaseificadores	Leito Fixo		Leito Fluidizado	
	Concorrente (Downdraft)	Contracorrente (Updraft)	Borbulhante	Circulante
Custo	A principal vantagem é a simplicidade do reator e os custos de investimento relativamente limitados.		Moderado. A possibilidade de plantas de pequena escala torna mais ampla as alternativas de investimento. Baixos custos de manutenção.	Capital custos mais elevados do que aqueles para L.F Borbulhante. Geralmente conveniente para plantas de grande escala.

Fonte: Adaptado de Arena *et. al*, 2011

Dessa forma, de acordo com o processo escolhido, catalítico ou não, das particularidades ressaltadas e do custo necessário, conforme descrito na tabela acima exposta, é possível definir a melhor tecnologia para o gaseificador a ser utilizado.

4.3 PIRÓLISE E PARÂMETROS INFLUENCIÁVEIS

De acordo com a literatura, a pirólise ocorre na ausência de oxigênio e na faixa de temperatura acima de 300 °C, sob presença de catalisador ou não, com o objetivo de gerar, principalmente, óleo com características semelhantes ao diesel. A pirólise é um processo flexível, tendo em vista que os parâmetros, como tempo de residência e temperatura, podendo ser manipulados para otimizar a conversão do produto de interesse.

Neste tópico serão abordados os parâmetros que influenciam tanto a qualidade quanto a conversão do produto de interesse, como: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, tipo de plástico, catalisador e efeito do tipo de reator, que serão explicados a seguir.

4.3.1 Temperatura

A temperatura pode ser considerada um dos parâmetros mais importantes pois impacta diretamente no craqueamento das cadeias poliméricas, o que afeta tanto a qualidade quanto a quantidade dos produtos, tendo em vista que as reações de pirólise são termicamente ativadas. Em temperaturas baixas, até em torno de 500°C, são observados produtos com cadeias

hidrocarbônicas maiores. Em contrapartida, à medida que a temperatura aumenta, predominam compostos de cadeia menores, devido à quebra das ligações carbono-carbono.

López (2011) avaliou a relação entre fração de gás e o aumento da temperatura, na obtenção majoritária de componentes gasosos, de C₁ até C₆, como também CO, CO₂ e H₂. Neste estudo, foi possível concluir que o aumento da temperatura é responsável por gerar H₂, metano e eteno, com diminuição das frações gasosas de dióxido e monóxido de carbono e das frações líquidas de C₅ e C₆. Ademais, de acordo com o Sharuddin (2016), temperaturas superiores à 500°C favorecem produtos gasosos e cinzas, enquanto temperaturas entre 300 e 500°C favorecem produtos líquidos, sendo esta condição aplicada a todos os plásticos.

Além do aumento de temperatura proporcionar uma maior porcentagem de fração gasosa, ele também é responsável por ativar reações secundárias, como a aromatização, o que acaba proporcionando a obtenção de uma fração líquida com teor maior de aromáticos. (MIANDADA, *et al.*, 2016)

López (2011) avaliou a composição dos produtos de pirólise de uma mistura plástica contendo os seguintes polímeros em porcentagem mássica: PE (40%), PP (35%), PS (18%), PET (4%) e PVC (3%). Em 460°C foi observada a maior composição dos produtos líquidos, o que pode ser explicado devido às reações de quebra de cadeia aleatória, que geram compostos de maior massa molar. Além disso, ao aumentar a temperatura, ocorre o aumento da composição dos produtos gasosos, devido ao prosseguimento do craqueamento, gerando produtos de menor massa molar.

Tabela 4.6 - Quantidades dos produtos da pirólise em diferentes temperaturas.

Temperatura	Líquido (m%)	Gás (m%)	Sólido (m%)
460 °C	72,0	26,9	1,1
500 °C	65,2	34,0	0,8
600 °C	42,9	56,2	0,9

Fonte: López, *et al.*, 2011

Além disso, no mesmo estudo conduzido, foi observado que em maiores valores de temperatura ocorrem maior composição de aromáticos, como tolueno, naftaleno e xileno. Esse comportamento pode ser explicado devido à geração de radicais livres, que formam: (1) ligação dupla, gerando olefina, (2) naftenos e, (3) produtos insaturados ou aromáticos. A tabela 4.6

sintetiza a relação entre temperatura e os produtos gerados, mantendo o tempo de residência de 30 minutos.

Tabela 4.7 - Principais compostos aromáticos no líquido da pirólise de resíduos plásticos em função da temperatura

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

⁰Não detectado

Fonte: López, 2011

Segundo a análise do mesmo autor, conduzida em 2017, acima de 650°C, é possível obter quantidades significativas de compostos aromáticos, entre eles HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) e BTX (mistura dos seguintes hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno e xilenos), porém este último com rendimento limitado, abaixo de 20%. Sendo assim, o autor conclui que, dada à seletividade limitada de obtenção de BTX, o objetivo da pirólise não deve ser apenas o de obter esses produtos, mas também otimizar a produção dos produtos líquidos e gasosos.

4.3.2 Taxa de aquecimento

Na literatura revisada, a taxa de aquecimento é geralmente avaliada atrelada à temperatura e ao tempo de residência, o que classifica a pirólise em lenta, rápida e *flash*.

Em relação à pirólise lenta, cuja temperatura está entre 350 e 550°C, com taxa de aquecimento entre 1 a 10°C/min e tempos de residência mais longos, são esperados produtos de maior composição líquida, tendo em vista que o tempo de residência permite que as reações de craqueamento prossigam, gerando compostos de menor massa, principalmente olefinas

alifáticas e parafinas. Esse craqueamento em baixa taxa de aquecimento é causado, primeiramente, pela cisão aleatória da ligação carbono-carbono. (PAPARI *et al.*, 2021 e SINGH *et al.*, 2019).

Sobre a pirólise rápida, cuja temperatura é na faixa entre 500 e 700°C e com taxa de aquecimento entre 10 e 200°C/min, com tempo de residência de alguns segundos, é esperada uma maior fração de ceras (>C₂₀), se comparado à pirólise lenta, por causa da quantidade menor das reações de craqueamento devido ao curto tempo de residência (PAPARI *et al.*, 2021).

R.K. Singh (2019) conduziu a pirólise lenta e rápida de resíduos de PS, PET, PP, PEAD e uma mistura desses plásticos, a taxa de aquecimento de 10 e 20°C/min, e os resultados estão sumarizados nas tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.8 - Proporção dos produtos da pirólise à 500°C em diferentes taxas de aquecimento da mistura de resíduo plástico de PS, PET, PP e PEAD

Taxa de aquecimento	Óleo (m%)	Sólido (m%)	Gás (m%)
10°C/min	75,8 ± 0,8	10,0 ± 1,2	14,2 ± 2,0
20°C/min	82,0 ± 1,2	8,5 ± 1,1	10,5 ± 1,8

Fonte: Adaptado de R.K. Singh *et al.*, 2019

Tabela 4.9 - Fração da pirólise à 500°C em diferentes taxas de aquecimento da mistura de resíduo plástico de PS, PET, PP e PEAD

Cadeia carbônica	Produtos (%)	
	10°C/min	20°C/min
C ₅ -C ₉	39,29	14,11
C ₁₀ -C ₁₄	24,09	24,57
C ₁₅ -C ₁₉	6,57	12,19
>C ₁₉	3,21	19,56
Teor de aromáticos	38	29

Fonte: Adaptado de R.K. Singh *et al.*, 2019

Com 10°C/min, foi observada uma menor quantidade de produto líquido e uma maior quantidade de compostos aromáticos e alifáticos. Isso ocorre porque, em taxas menores de aquecimentos (10°C/min, no caso avaliado), ocorre o craqueamento das cadeias carbônicas em C₉-C₃₄, enquanto em tempos de residência maiores, há a continuação do craqueamento dessas cadeias em C₁-C₁₆, produzindo menor teor de líquido e maior de gás, se comparado à taxa de aquecimento a 20°C/min.

Em relação à taxa de 20°C/min, foi observado uma quantidade menor de produtos gasosos, de compostos de menor cadeia carbônica, como também um aumento da fração líquida. Isso se deve ao fato das cadeias carbônicas craqueadas terem menor oportunidade de se craquearem ainda mais devido ao baixo tempo de residência dos voláteis no reator.

Durante o aquecimento rápido, após o craqueamento aleatório, há formação dos monômeros dos plásticos da mistura e também de hidrocarbonetos de cadeia curta (SINGH *et al.*, 2019), o que coincide com a literatura analisada. A geração desses produtos ocorre devido a cisão Beta, que ocorre após o craqueamento aleatório, e consiste numa reação radicalar, que ocorre em posições específicas da cadeia polimérica, como as extremidades, o que produz um monômero e uma molécula insaturada (DOGU *et al.*, 2021). O esquema da cisão Beta está apresentado na figura 4.19.

Figura 4.19 - Reação beta de cisão



Fonte: Dogu *et al.*, 2021

Em resumo, foram observados que uma maior taxa de aquecimento proporciona um aumento da fração líquida, enquanto uma menor taxa de aquecimento proporciona menor fração líquida, porém com maior teor de aromáticos.

Sobre a pirólise flash, cuja temperatura é acima de 700°C, taxa de aquecimento superior a 1000°C/min e tempo de residência de milissegundos (a exemplo de 250-750ms). O craqueamento em altas temperaturas (superior a 700°C) proporciona maior fração gasosa devido ao prosseguimento do craqueamento das cadeias poliméricas. (PAPARI *et al.*, 2021).

Papari (2021) resumiu os resultados da pirólise *flash* de PEBD, realizada por diferentes autores, em temperaturas de 600-1000°C e tempo de residência variando conforme tabela 4.10.

Comparando esta com a pirólise rápida e lenta é possível notar uma quantidade superior de gases.

Tabela 4.10 – Composição do produto da pirólise *flash* em relação à temperatura para PEBD

Temperatura (°C)	Tempo de residência	Líquido (%m)	Sólidos (%m)	Gases (%m)	Recuperação do monômero (%m)
1000	0,75	-	-	95	50
900	0,6	11,1	-	88,6	-
850	0,4	5	2	93	75
825	0,5	32,1	0,2	62,2	51,6
790	0,25	-	-	99	68

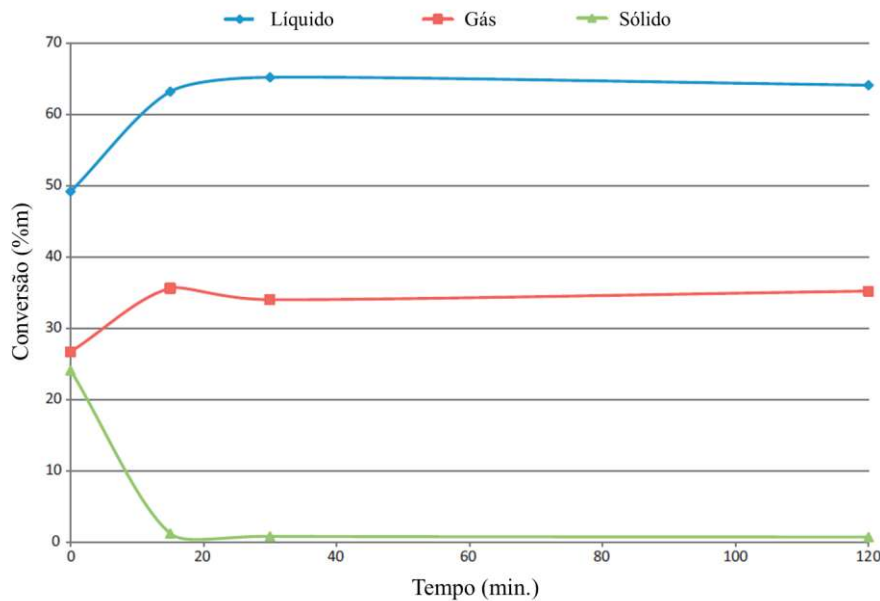
Fonte: Papari *et al.*, 2021

4.3.3 Tempo de residência

Conforme discutido no tópico 4.3.1, a temperatura é um dos parâmetros mais importantes no processo pirolítico, uma vez que influencia no craqueamento. Consequentemente, dada à importância desse parâmetro, a temperatura acaba sendo um dos parâmetros mais estudados. Sendo assim, há poucos dados da literatura que avaliam especificamente o tempo de residência.

López (2011) avaliou a influência do tempo de residência em um reator *semi-batch* à 500°C, de uma pirólise de mistura plástica de resíduo sólido urbano. Em seu estudo pode-se perceber que, considerado o intervalo pequeno entre 0 a 15 minutos, o tempo de residência possui efeito tão significativo quanto a temperatura, o que não é observado em tempos de residência maiores. Depois desse tempo, a conversão total é alcançada e não há efeitos perceptíveis nas características do produto. O gráfico 4.20 expressa a conversão do resíduo plástico nos respectivos produtos, em função do tempo de residência, onde é possível verificar um platô em tempo próximo a 20 minutos, o que significa que o efeito de tempo de residência pode ser desprezível à medida que o tempo aumenta.

Figura 4.20 – Conversão do resíduo plástico em função do tempo de residência.



Fonte: Lopez *et al.*, (2011)

Ademais, o tempo de residência também está atrelado à formação de compostos aromáticos, devido à ocorrência de reações secundárias, complementando a discussão realizada no item 4.3.1. Em temperaturas superiores a 600°C, é possível aumentar a produção de BTX, com tempos de residência curtos. Mastral (2006) conduziu pirólise de PEAD, verificando que, na temperatura de 800°C e tempo de residência de 1 segundo, foi obtido produto com 1,7% de aromáticos totais. Com o aumento do tempo de residência para 6 segundos, e com o acoplamento de um segundo reator, obteve-se o aumento para 49% de aromáticos, porém sendo a maioria de HPA (apud López *et al.*, 2017). A produção de HPA não se mostra interessante, principalmente devido aos seus malefícios à saúde dos seres humanos e outros organismos, além de ser um contaminante para o meio ambiente. (IARC, 2010 apud Brasil, 2022)

Lopez (2017) resumiu na figura 4.21 a relação da temperatura com os tempos de residência em termos dos principais produtos gerados.

Figura 4.21 - Resumo dos principais produtos de pirólise em termos de temperatura e tempo de residência



Fonte: López *et al.*, 2017

4.3.4 Tipo de plástico

Os diferentes plásticos possuem particularidades, tendo em vista tanto a estrutura da cadeia polimérica quanto às cargas adicionadas para sua aplicação, que afetam as suas propriedades térmicas e mecânicas. Consequentemente, a estabilidade térmica e os produtos de degradação estão relacionados às características do polímero. Na pesquisa liderada por Jahirul (2022), verificou-se que a diferença nas propriedades químicas dos plásticos em termos de teor de voláteis, carbono, umidade e teor de cinzas influenciam o processo e o rendimento da pirólise. A presença de voláteis favorece uma maior quantidade de óleo, enquanto o teor de cinzas diminui. De maneira geral, a pesquisa indicou que a maioria dos plásticos tem alto potencial de produção de óleo, uma vez que a maioria dos plásticos possuem alto teor de matérias voláteis e baixo teor de cinzas. Analogamente à gaseificação, destacam-se o PP, PS, PE, PET, PEBD, como também PEAD.

Segundo R. Miandad (2017), PE e PP requerem temperaturas maiores, se comparado a PS, para o craqueamento, tendo em vista sua estrutura da cadeia. Além disso, tendo em vista que os resíduos sólidos contêm mistura de diferentes tipos de plásticos, é necessário levar em consideração como os polímeros interagem entre si durante as reações que ocorrem na pirólise. Essa interação pode ser considerada sinérgica, quando há otimização dos parâmetros de interesse, a exemplo do aumento da conversão da fração líquida e diminuição do intervalo da degradação térmica. Ou efeito antagônico, quando há, por exemplo, aumento dos resíduos ou então reações indesejadas/secundárias, que podem ocorrer através da formação de compostos gerados durante a pirólise, como radicais. Na literatura revisada, foram observados o comportamento de polímeros puros e, também, das misturas dos mesmos sob pirólise.

De acordo com Singh (2019) a mistura dos plásticos pode acarretar efeitos sinérgicos e antagônicos, o que pode influenciar as temperaturas de início e final da decomposição das cadeias poliméricas, conversão dos produtos e a sua qualidade, como também os resíduos gerados e suas quantidades. Em relação à pirólise da mistura de diferentes tipos de plástico, observou-se na literatura analisada que, de modo geral, há queda no rendimento da fração de óleo, quando se comparado a pirólise individual de cada plástico. De acordo com Peng (2022) a conversão em líquido é de menos de 50%, quando utilizada a mistura de plásticos. Esse dado é confirmado nos artigos revisados, tendo em vista que se encontrou uma faixa de 20-54% de conversão.

A combinação com PS é bastante estudada, tendo em vista a sua contribuição para o efeito de quebra das cadeias. Durante a pirólise, ocorre a formação de radicais do monômero estireno, os quais são reportados como catalisadores, ou seja, diminuem a energia de ativação, acarretando menor temperatura para a cisão das ligações e maior rapidez. Singh (2019) verificaram tal efeito em misturas contendo PEAD, PET, PP, sendo a temperatura de degradação destes polímeros individualmente superior à da mistura com PS. Em contrapartida, foi observado um efeito antagônico, uma vez que na literatura analisada, a conversão do PS em óleo é cerca de 88-92%, e nas misturas, esse valor não ultrapassa 50%.

Portanto, pode-se concluir que a composição da carga a ser alimentada no reator de pirólise é um parâmetro importante na obtenção de produtos com propriedades e características de interesse. A tabela 4.11, resume o efeito que alguns polímeros proporcionam na pirólise.

Tabela 4.11 – Produtos gerados dos polímeros e seus efeitos em mistura com outros plásticos.

Polímero / Mistura	Componentes do produto	Efeitos na pirólise
PP	Alpha-Methylstyrene, Ethylbenzene, Benzene, Propylbenzene, Xylene, Naphthalene, Methyl-naphthalene, Biphenyl, Phenanthrene, 2-Phenyl-naphthalene [1]	Aumenta quantidade de alcenos, voláteis, olefinas e naftenos [2] Aumenta a octanagem do produto [2] Diminui a quantidade de olefinas e naftenos [2]

Polímero / Mistura	Componentes do produto	Efeitos na pirólise
PE	1- e 3-metilciclopenteno, 1-hexeno, Ciclohexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, Benzeno, Toluenos, Xileno	Maior formação de gás, alcanos, parafinas, eteno e butadieno menor formação de líquido [2]
PS	Estireno, Tolueno, Etilbenzeno [1]	Aumenta quantidade de aromático e octanagem do produto [2] Diminui produção de gás [2] Aumenta quantidade de líquido [2]
PET	1-Propanona, Ácido Benzóico, Bifenilo, Fluoreno, Difenilmetano, Antraceno, Benzofenona, 1-butanona. [1]	Aumenta teor de cinzas [3] Aumento na formação de poliaromáticos [3] Maior formação de gases CO e CO ₂ [3]

Fonte:[1] R. Miandad *et al.*, 2017; [2] Duailibe, 2018; [3] R.K. Singh *et al.*, 2019

O aumento da quantidade de aromáticos à mistura, por causa da adição de PS, ocorre devido à natureza poli aromática da sua estrutura. Segundo Peng (2022), uma quantidade ínfima de hidrocarboneto alifático é produzida durante a pirólise térmica do PS. Contudo, com altas temperaturas e catalisadores, os monômeros de estireno poderiam ser alquilados para produzir etileno e benzeno.

R. Miandad (2017), analisou a degradação do PP e verificou que se inicia em torno de 240°C, chega a 50% de degradação em torno de 350°C, e 90% em torno de 425°C. Sua composição é majoritariamente de aromáticos, principalmente propilbenzeno (23,4%), 1-Metilnaftaleno (8,4%) e xileno (7,8%). O mecanismo de craqueamento do PP se inicia com sua cisão aleatória, que resulta na formação de dois radicais. Esses radicais podem reagir de diferentes maneiras, gerando produtos saturados e insaturados. O prosseguimento da reação, à medida que a temperatura aumenta, pode explicar a geração dos produtos aromáticos, principalmente dada que a aromatização é uma reação secundária, e a degradação do PP que se inicia em temperaturas mais baixas (iniciando em 350°C). Segundo Peng (2022), tanto PP

quanto PE possuem mecanismo de craqueamento semelhantes, contudo, a cisão C-C do PP precisa de menor energia, porque em sua cadeia carbônica há um carbono terciário.

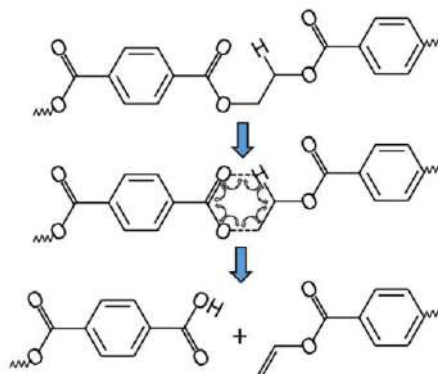
Segundo os autores, a composição líquida da pirólise do PP geralmente apresenta composição mais complexa, o que confirma os dados encontrados na literatura analisada. Além disso, na cisão aleatória do PP, há a formação de um radical terciário (devido à estrutura do PP, que possui uma ramificação metil), capaz de abstrair um átomo de hidrogênio de outra molécula, amplificando o craqueamento da mistura. Esse efeito foi observado por Anene (2018), na pirólise de PP com PEBD, cuja pirólise com o polímero puro ocorre na faixa de 437-486°C, e em mistura com PP ocorre na faixa de 378-456°C.

Por fim, de acordo com Duailibe (2018), o PP tem o efeito de aumentar a quantidade de naftenos, olefinas, alcenos e a octanagem do produto.

Ademais, a problemática em relação a presença de aditivos é evidenciada na presença de PET. Singh (2019) verificou por meio de termogravimetria que, tanto em misturas com PEAD, PP e PS, ou puro, o PET acarretou uma quantidade de massa residual, inexistente na pirólise dos demais polímeros. Isso ocorre devido a presença de cargas e aditivos. Além disso, a presença de PET também está relacionada à presença de cinzas, pois causa ligação cruzada com os produtos de pirólise, produzindo mais poliaromáticos, que são considerados precursores da formação de cinzas. (R.K. Singh *et al.*, 2019)

Singh (2019) verificou que a presença do PET em misturas com PEAD /PP e PP/PS proporcionou a formação de CO e CO₂, que ocorre devido à presença de oxigênio na estrutura do PET. Além disso, há também a formação de ácido benzóico a partir da sua degradação, que pode ser explicado porque a ligação C-O é mais fraca que a ligação C-C, proporcionando reação de decomposição molecular de “seis-centros”, gerando compostos com grupos funcionais carboxílicos e vinílicos, de acordo com a figura 4.21 (DOGU *et al.*, 2021).

Figura 4.22 - Mecanismo proposto de degradação do PET



Em relação à pirólise do PEAD, na pirólise da mistura desse polímero com PS, PET e PP, Singh (2022) observou que o efeito desse polímero em combinação ao PS e ao PP, atrasando a temperatura de degradação de ambos os polímeros. Em relação ao PS, quando o mesmo começa a se degradar, há outro efeito sinérgico porque ele atua como catalisador da degradação do PEAD, conforme explicado anteriormente.

Acerca da cadeia carbônica, a quantidade de hidrogênios também é um fator que impacta nos produtos. Compostos ricos em H, como PE e PP, geram olefinas que liberam átomos de hidrogênio durante o craqueamento, através de sua aromatização, que podem ser utilizados por radicais livres de benzeno provenientes do PS, aumentando assim a quantidade de aromáticos de anel único (C₆-C₉). (PENG *et al.*, 2022). A formação de compostos aromáticos de anel único, em detrimento do coque, é um fator importante para evitar a queda de rendimento do catalisador, visto que o coque tem a tendência de se acumular na superfície do catalisador.

4.3.5 Catalisador

Conforme anunciado nos itens anteriores, a pirólise térmica é caracterizada pelo craqueamento das cadeias poliméricas utilizando a temperatura, e produz um líquido com uma ampla variação de produtos. Em contrapartida, a pirólise catalítica emprega catalisadores e obtém um óleo de melhor qualidade, além de aumentar a quantidade gasosa reduzindo a líquida, e também diminuindo a energia de ativação da reação de craqueamento. Apesar de ocorrer a diminuição da fração líquida, há uma compensação nesta devido ao aumento de sua qualidade, uma vez que a mesma contém uma quantidade maior de moléculas de interesse comercial, como os monômeros de plásticos e componentes de combustíveis, como a gasolina e diesel (MIANDADA, *et al.*, 2016) (PENG *et al.*, 2022).

A presença e o tipo de catalisador não têm uma influência significativa no processo a temperaturas elevadas (DOGU *et al.*, 2022). Entre os diferentes tipos de catalisadores, podemos destacar: Zeólitas, catalisador básico e aluminossilicatos.

As zeólitas são um dos catalisadores mais estudados na pirólise e são formados de alumino-silicatos cristalinos microporosos dos grupos Ia e IIA da tabela periódica, sobretudo cálcio, magnésio potássio e sódio (DUAILIBE, 2018). As zeólitas são divididas em dois grupos: microporosos (HZSM-5, HY, HMOR, HUSY, etc.) e mesoporos (MCM-41, SBA-15, etc.) (PENG *et al.*, 2022)

As zeólitas podem conter dois tipos de sítios ácidos ativos cataliticamente: os sítios ácidos de Brønsted e os sítios ácidos de Lewis (VALADARES, 2022). Com isso, a acidez dos

sítios da zeólita possui um papel importante no craqueamento: quanto maior a acidez da zeólita, maior é a eficiência, na medida que as zeólitas ácidas, como a HZSM-5 E -USY possuem maior eficiência de conversão do que as menos ácidas, como a MCM-41. Um exemplo disso, é o caso da nanazeólita HZSM-5, que segundo (DUAILIBE, 2018), produz principalmente compostos leves, de cadeia carbônica C₃ até C₆, e já com a HMCM-41 mesoporoso é possível obter produtos com maior massa molar, o que indica predominância de cisão aleatória da cadeia.

As zeólitas amplamente utilizadas são HZSM-5, HY, H β and HUSY (LÓPEZ *et al.*, 2017)

Na catálise FCC, que significa Craqueamento Catalítico Fluido, os compostos de sílica-alumina são utilizados com aglutinante feito de matriz não zeolítica e cristais de zeólita. Em comparação aos outros processos catalíticos, o FCC aumenta a quantidade de líquido produzido. (MIANDAD *et al.*, 2016). Além disso, o FCC, reutilizado ou virgem, também proporciona uma quantidade maior de aromáticos (HUANG *et al.*, 2022).

Com relação aos catalisadores básicos, como os óxidos metálicos, carbonatos alcalinos e complexos metálicos, a exemplo de Carbonato de Cálcio, carbonatos e magnésio, eles são empregados para melhorar a recuperação dos monômeros, que podem ser utilizados para sintetizar novos plásticos. Utilizando este tipo de catalisador, obtém-se um óleo rico em olefinas e com baixo teor de aromáticos. (PENG *et al.*, 2022)

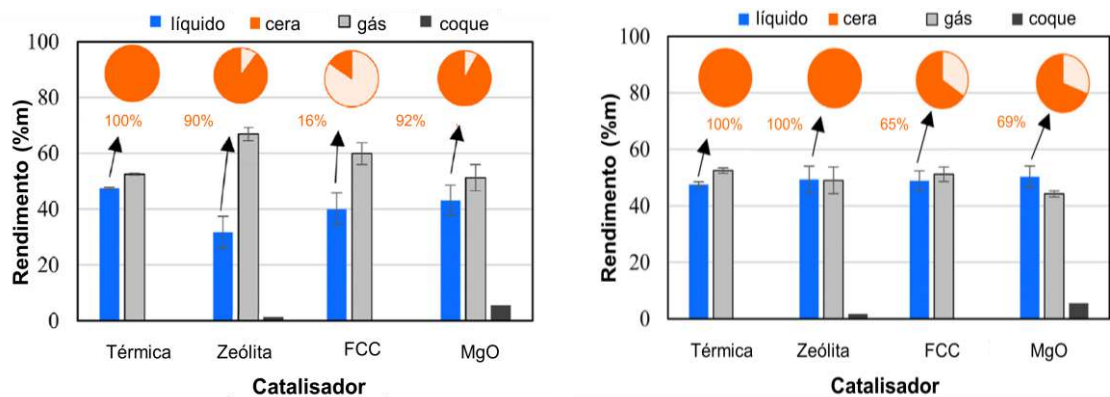
Já os catalisadores de aluminossilicato, em geral são menos reativos que as zeólitas abaixo de 326°C (600K), porém com reatividade aumentada com o acréscimo de temperatura, tornando-se superior às zeólitas. (PENG *et al.*, 2022). De acordo com o estudo realizado por Budsareechai (2019), a pirólise com bentonita como catalisador, em um reator de leito fixo, em escala de bancada, à temperatura de 500°C dos seguintes polímeros: PP, PS, HDPE e LDPE, resulta em rendimentos entre 86-90% em peso de produto líquido, similares aos da pirólise térmica (85–89 p%), porém contendo majoritariamente compostos presentes na gasolina (C₅-C₉).

Saeung (2021) avaliaram a pirólise catalítica de PP, PEAD e PEDB, a 600 °C, com os seguintes catalisadores: zeólita Linde tipo A, FC3R (catalisador FCC) e MgO (catalisador básico). Neste estudo, o uso dos catalisadores resultou num aumento do rendimento dos produtos gasosos, usando PP e PEBD, para cerca de 65%. Este efeito foi melhor observado com o emprego de zeólita. Quando o catalisador utilizado foi o MgO, foi observado alta formação de coque nos polímeros, próximo a 10%. O emprego do FCC aumentou a quantidade de C₈-C₁₂, como também a composição de aromáticos e de iso-alcanos, o que significa uma boa opção

para o emprego como combustível, uma vez que a qualidade da gasolina depende da volatilidade e da sua octanagem e o estudo mostrou a adequação da pirólise com FCC nestes quesitos.

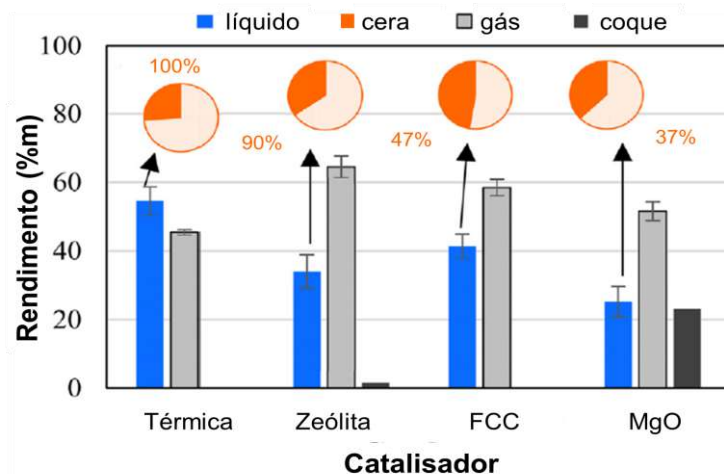
Em relação ao PEAD, a fração gasosa foi maior na pirólise térmica, com rendimento de 52%. Os gráficos, representados na figura 4.23 e 4.24 resumem os resultados obtidos.

Figura 4.23 – Efeito do tipo de catalisador na conversão da pirólise de PEAD e PEBD, respectivamente.



Fonte: Saeung *et al.*, (2021)

Figura 4.24 - Efeito do tipo de catalisador na conversão da pirólise do PP.

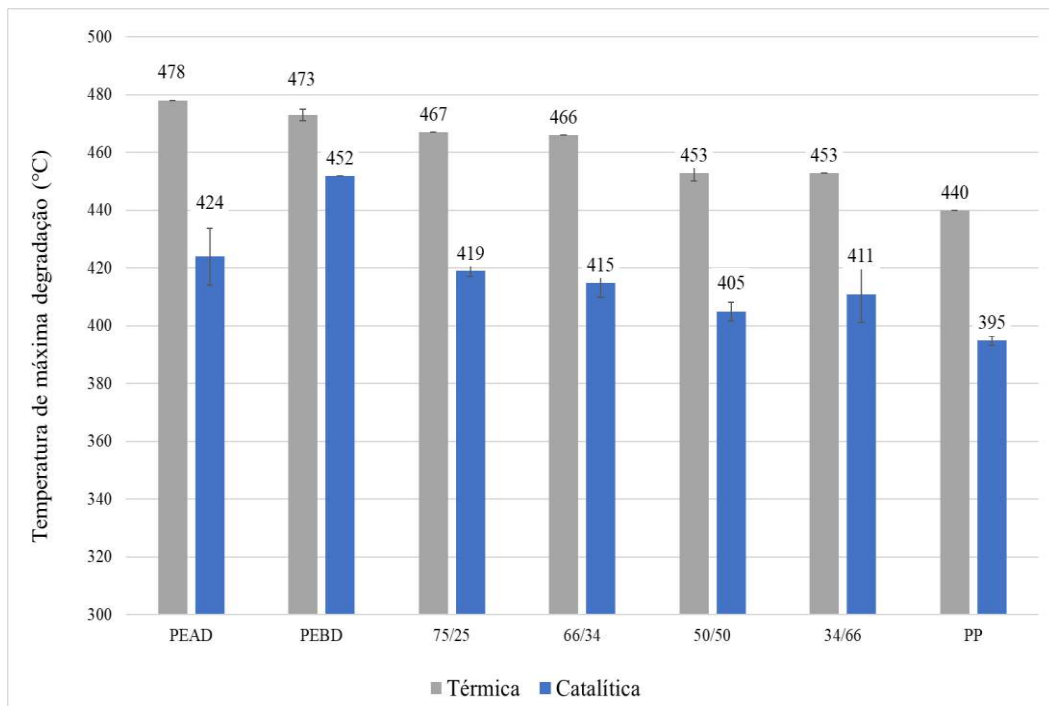


Fonte: Saeung *et al.*, (2021)

Na literatura, conforme explicitado no item na revisão bibliográfica, o emprego do catalisador permite que a degradação ocorra em temperaturas menores. Anene (2018) verificou a pirólise de PEAD, PP e misturas de PEBD/ PP, em um reator batelada de escala laboratorial a 460°C. É possível observar que o emprego de catalisador de fato diminui a temperatura de

máxima degradação dos polímeros puros e das misturas, o que confirma o efeito catalítico. Com isso, dado que o craqueamento ocorre em temperaturas menores, há o indicativo de menor consumo de energia para o processo. Ademais, a variação de temperatura entre a pirólise térmica e catalítica é mais pronunciada com PEAD, o que pode indicar que o catalisador possui maior especificidade para este polímero. Os resultados estão expressos na figura 4.26.

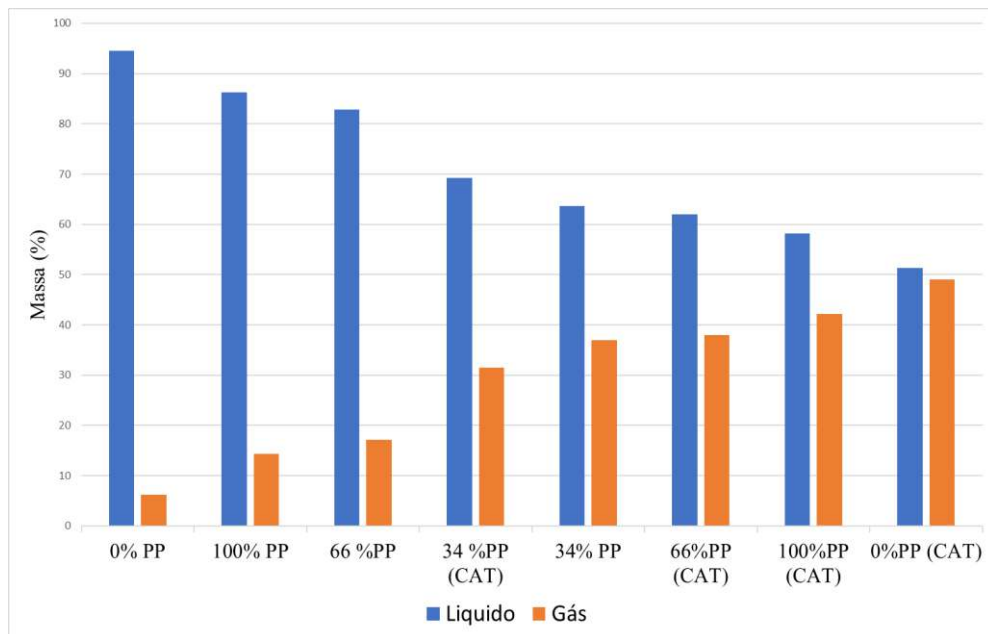
Figura 4.25 - Comparação entre temperatura de máximo craqueamento da pirólise térmica e catalítica com diferentes cargas



Fonte: Anene *et al.*, 2018.

Nesse mesmo estudo, foi analisada a composição dos produtos. Com a utilização do catalisador, foi observado que o rendimento da fração líquida diminuiu para os plásticos puros e a mistura, de acordo com a figura 4.27, exceto para a mistura de 34% de PP, cuja composição de líquido aumentou de 62 m% para 68 m%. Além disso, segundo os autores, a pirólise deve ocorrer em duas etapas.

Figura 4.26 - Comparação entre os produtos líquido e gasoso da pirólise térmica e catalítica de polímeros puros e suas misturas à diferentes composições



Fonte: Anene *et al.*, 2018.

Um fato a destacar sobre o uso de pirólise catalítica se deve a necessidade de etapa de pré-tratamento da carga, conforme discutido anteriormente, devido às limitações geradas pela complexidade das misturas plásticas. Entre elas, há a limitação do reuso, o que exige uma resistência do catalisador em meio heterogêneo, como também a possibilidade de uma etapa de pré-tratamento, dado à presença de contaminantes. A adição dessa etapa de pré tratamento, no entanto, consiste em um custo adicional que pode encarecer a pirólise catalítica.

Outrossim, o emprego de catalisador é sensível à contaminação de matéria prima. O depósito de materiais carbonosos e inorgânicos podem bloquear os poros do catalisador e o desativar, acarretando, inclusive, na desativação permanente. Exemplo disso, são contaminantes presentes no resíduo plástico que contenham cloreto e nitrogênio. (DOGU, *et al.*, 2021)

Por fim, Duailibe (2018) realizou uma modelagem e comparação dos impactos da pirólise catalítica e térmica de resíduos de PEAD e de HIPS (High Impact Polystyrene, poliestireno de alto impacto). Segundo a autora, a pirólise catalítica não se mostrou um processo vantajoso no quesito eficiência energética, pois como a redução de temperatura está relacionada ao calor sensível, que corresponde a 36% do calor necessário para o craqueamento das cadeias, são necessários 64% de calor restantes para se atingir a energia necessário para a reação.

Além disso, ainda no caso estudado de HIPS, a catálise não se apresentou promissora financeiramente, uma vez que os produtos, compostos de gases leves, benzeno, etilbenzeno e tolueno possuem valor agregado inferior ao monômero estireno, gerado na pirólise catalítica. Essa comparação em termos mercadológicos é devido ao estireno ser um monômero usado na produção de plásticos e elastômeros, enquanto os aromáticos da fração BTX apresentam toxicidade e exigências de segurança e de manuseio, tendo sido gradualmente banidos. (DUAILIBE, 2018)

Esses resultados contrariam o que é encontrado na maioria da literatura analisada sobre a pirólise catalítica, que se mostra como um processo energeticamente mais atrativo e com produtos de melhor qualidade, comparando-se com a pirólise térmica. Contudo, a autora ressalta que a avaliação dos impactos do processo é dependente da mistura que se pretende obter, de seu retorno financeiro e do impacto ambiental, sendo necessária uma análise individualizada para verificar a viabilidade do emprego do catalisador.

4.3.6 Tipo de reator

Dado a baixa condutividade térmica dos resíduos plásticos fundidos e de sua alta viscosidade, a homogeneidade da temperatura deve ser levada em consideração durante o projeto do reator. Sendo assim, o leito dos reatores batelada e semi-batelada podem sofrer com gradientes de temperatura, principalmente com quantidades grandes de plástico. Com isso, esses tipos de reatores são mais empregados em escala laboratorial, com cargas inferiores a 1 grama, ou superior a 100 gramas. Esse fator é minimizado com a utilização de reatores de leito fluidizado, que vem sendo utilizados na pirólise catalítica com o catalisador *in situ*, devido a permitir uma melhor homogeneidade da temperatura, como também um maior contato entre o sólido e o gás. (Duailibe, 2018 e López *et al.*, 2017).

Na literatura analisada, não houve uma análise comparativa entre diferentes tipos de reatores utilizando a mesma carga e condições semelhantes, de modo a verificar o efeito do reator no rendimento e qualidade dos gases e olefinas.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE

O estudo bibliográfico conduzido em bases de artigos foi suficiente para a aquisição de conhecimentos a respeito dos processos de reciclagem química de gaseificação e pirólise aplicada a resíduos plásticos sobre os seguinte parâmetros: temperatura, tipo de plástico, tipo de reator, tempo de residência, e razão de equivalência para gaseificação, além da taxa de

aquecimento e catalisador para pirólise; a fim de garantir a avaliação comparativa entre as tecnologias sob a perspectiva do melhor cenário para cada tecnologia.

Os parâmetros e itens de influência discutidos no decorrer deste trabalho foram:

- Temperatura

Para o processo de gaseificação temperaturas de 600°C são consideradas baixas, pois nessa condição não há o favorecimento da formação dos gases de interesse. Além disso, segundo o estudo liderado por Castanheira, temperaturas entre 650°C a 850°C são consideradas ideais, com aumento dos gases de interesse e decréscimo dos gases secundários e a partir de 850°C nota-se uma estabilidade das variações das concentrações dos gases.

Em paralelo, para o processo de pirólise, no estudo liderado por S.D. Anuar Sharuddin foi concluído que a faixa de 300°C a 500°C, para a pirólise térmica, e 395 a 425°C para a pirólise catalítica, são as faixas ideais de trabalho sendo aplicadas a todos os plásticos, pois nessa condição há maior geração de líquidos, enquanto para temperaturas acima de 500°C há o aumento de produtos gasosos e cinzas, além de formação de maior quantidade de aromáticos, fator desejável apenas se a produção de BTX for almejada.

Dessa forma, cada processo possui sua faixa ideal de operação, em que para gaseificação é de 650°C a 850°C enquanto para o processo de pirólise varia de acordo com o produto de interesse, estando entre 300°C a 500°C para a produção preferencial de fração líquida.

- Tipo de Plástico

No processo de gaseificação estudou-se os polímeros PP, PEBD, PS e PET. No estudo liderado por Janajreh entre os plásticos PP, PS e PEBD, o PS obteve melhor desempenho na análise termogravimétrica sendo decomposto mais rápido por possuir maior teor de carbono em sua estrutura química, além de obter melhor desempenho de interação com o agente gaseificante.

Adicionalmente, no estudo liderado por Mojaver, os plásticos PE, PP e PET foram estudados, com o PE e PP apresentando resultados similares para o gás de síntese, dado a estrutura química similar. No gás de síntese (H₂ e CO), o PP obteve melhor rendimento para H₂ enquanto o PE para o CO e, de forma complementar, o Sabea realizou estudo de PP puro, PE puro e frações de mistura, concluindo que o PE puro promove o melhor rendimento para gás de síntese.

Dessa forma, o PE é melhor polímero para obter bons rendimentos de gás de síntese, seguido pelo PP, além do PS que possui ótimos rendimentos para reações e interação com agente gaseificante.

Já para o processo de pirólise, estudou-se os efeitos do PP, PE, PS, PEAD e PET. Quando a mistura plástica é submetida ao processo de pirólise, ocorrem efeitos sinérgicos, que favorecem a fração líquida, e antagônicos, que favorecem a produção de compostos indesejados, como sólidos residuais e coque. Foi observado que PS aumenta a octanagem do produto, teor de líquidos e o teor de aromáticos, como também diminui a temperatura de degradação dos outros polímeros. O PET aumenta a quantidade de resíduos sólidos, devido à presença de aditivos e de heteroátomos, o que pode ser prejudicial ao catalisador. Em relação ao PP e PE, ambos proporcionam efeito sinérgico, uma vez que diminuem a geração de coque.

- Tipo de Reator

Para a gaseificação há diversos fatores que influenciam a escolha do reator ideal conforme discutido na tabela 4.5 (página 66-68), porém pode-se indicar o uso do leito fixo concorrente em casos envolvendo baixo custo e baixa concentração de partículas e alcatrão.

Para a pirólise, tendo em vista a baixa condutividade térmica dos polímeros fundidos, o reator em leito fluidizado tem sido mais utilizado, por ajudar na homogeneização da temperatura.

- Tempo de Residência

O tempo de residência possui ligação direta com o parâmetro de temperatura, e para a gaseificação: quanto menor o tempo de residência, menor é o número de reações completas e mais reações intermediárias ocorrem. No caso de alto tempo de residência, maior é a probabilidade de atingir o estado de equilíbrio químico, como também de atingir uma decomposição eficiente do alcatrão formado. De acordo com Chaurasia (2016), o tempo de 44s com 1173 K de temperatura, gera bons resultados.

O tempo de residência possui pouco efeito na qualidade do produto, possuindo efeito significativo apenas em um curto intervalo, até 15 minutos. Até esse tempo, há um aumento da composição líquida e gasosa, em detrimento dos sólidos. Após esse curto período, a variação não é considerável, mantendo-se os parâmetros constantes. Além disso, o maior tempo de residência proporciona maior teor de aromático devido às reações secundárias.

- Razão de equivalência (Gaseificação)

A razão de equivalência em valores baixos gera baixas temperaturas no processo, o que dificulta as reações químicas desejadas, enquanto em valores de RE alto, geram altas temperaturas necessitando de mais energia para o processo, além de induzir a produção de CO₂ e CO. Assim, para evitar desvantagens dos valores de extremos superiores e inferiores de RE, é indicado a faixa intermediária.

- Taxa de aquecimento (Pirólise)

A taxa de aquecimento está geralmente atrelada ao tempo de residência e temperatura, caracterizando a pirólise como lenta, rápida e flash. A pirólise lenta favorece (350-550°, 1-10°C/min) favorece produtos líquidos. Na rápida, (500-700°C, >1000°C/min), espera-se uma quantidade maior de ceras devido ao curto tempo de residência. A flash (>700°C, >1000°C/min) favorece compostos gasosos e recuperação do monômero.

- Catalisador (Pirólise)

Os catalisadores mais empregados na pirólise são as zeólitas, catalisadores básicos e aluminossilicatos. De maneira geral, eles são responsáveis por diminuir a fração líquida do produto, porém aumentam a qualidade.

Além disso, o emprego de catalisadores tem limitações, tais como o reuso, desativação do catalisador por conta de contaminantes, levando à necessidade de ter uma etapa de pré-tratamento. Por fim, Duailibe, 2018, verificou que a catálise não se mostrou um processo tão eficiente energeticamente, contrariando a literatura, uma vez que o uso do catalisador está relacionado à uma pequena fração do calor necessário para o craqueamento.

Após os apontamentos e discussões escritas, a tabela 4.12 expressa de forma sucinta e comparativa as principais características dos processos de Gaseificação e Pirólise.

Tabela 4.12 – Comparação entre as principais características da Gaseificação e Pirólise

	Gaseificação	Pirólise Térmica	Pirólise Catalítica
Pré-tratamento	Desejável	Desejável	Necessário
Pós tratamento	Necessário	Necessário	
Mistura	Evitar PVC (corrosivo)	Evitar PVC (corrosivo) e PET (coque e hetero-átomo)	
Tipo de Plástico (matéria-prima)	Melhor polímero: PE Seguido do PP (estrutura química) PS (agente gaseificante)	PS aumenta a octanagem, líquidos, aromáticos, diminui a temperatura de degradação. PP e PE proporcionam efeito sinérgico porque diminuem a geração de coque	
Produto	Gás de síntese com diversas aplicações - foco em energia	Produto com ampla faixa de compostos	Produto faixa de compostos mais estreita
Temperatura	650-850°C	300-500°C	395-425°C
Reator	Leito fixo concorrente (baixo custo e baixa concentração de partículas e alcatrão)	Leito fluidizado (gradiente de temperatura)	
Tempo de residência	Alto tempo diminui alcatrão Bons resultados em 44s e 1173K	Pouco efeito em tempo superior a 15 minutos Maior teor de aromáticos em maiores tempos de residência	

Fonte: elaboração própria.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os plásticos PP e PEBD foram identificados como os de maior representatividade de consumo no Brasil, 20,1% e 13,2%, respectivamente, representado na figura 2.1 (página 5).

Foram identificadas quatro classificações relevantes de reciclagem de polímeros: primária, secundária, terciária e quaternária. As duas primeiras envolvendo processos mecânicos, a terceira envolvendo reciclagem química e a quarta, energética. Além disso, foi possível observar que a taxa de reciclagem dos resíduos plásticos ainda representa um valor muito baixo relacionado a sua produção e uso, com destaque para o PP tem a maior taxa de reciclagem mecânica (18.7%).

Os processos de gaseificação e pirólise foram descritos e ressaltadas as particularidades em relação aos parâmetros identificados como mais relevantes. O efeito de cada parâmetro sobre cada um dos processos foi estudado, o que permitiu e a avaliação do emprego de tecnologias de gaseificação e pirólise aplicáveis a resíduos plásticos e a criação de uma tabela comparativa visando possibilitar um processo de reciclagem química dos mesmos.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se:

- fazer testes experimentais para verificar e confirmar na prática o comportamento do processo frente às variações de discutidas no decorrer do trabalho como, por exemplo, a influência no rendimento de acordo com o tipo de polímero escolhido enquanto matéria-prima;
- verificar como a variação do tipo de resíduo plástico e de diferentes misturas influencia no rendimento e seletividade do processo;
- comparar mais detalhadamente o processo de gaseificação e pirólise utilizando simulação ou testes com misturas iguais para ambos os processos, através do uso, por exemplo, do Aspen Plus, a fim de complementar e afirmar o levantamento de dados realizados no presente trabalho, além de avaliar o comportamento da cinética e a variação do parâmetro da temperatura;
- por fim, estudar a necessidade de pré-tratamento para os resíduos plásticos utilizados, obter e quantificar o ganho em cada um dos processos (pirólise ou gaseificação) para avaliação de qual deles apresenta uma relação custo x benefício favorável, justificando o investimento financeiro com base nos ganhos de rendimento do processo e da sustentabilidade proporcionada.

6 REFERÊNCIAS

“Conteúdo SCOPUS” Disponível em: https://www.elsevier.com/solutions/scopus/how-scopus-works/content?dgcid=RN_AGCM_Sourced_300005030 Acesso em: 05/Nov/2022.

A Indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil. **ABIPLAST**, São Paulo, ano 2020, p. 7 – 51. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2020/>. Acesso em: 03/Nov/2022.

AL-ASADI, M., et al. High Temperature Pyrolysis of Municipal Plastic Waste Using Me/Ni/ZSM-5 Catalysts: The Effect of Metal/Nickel Ratio. *Energies*. Hungria, V. 13, P. 1284-1285, 2020. DOI: 10.3390/en13051284

AL-SALEM S.M., et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*. Kuwait, V.197, P. 117-198, 2017. DOI:10.1016/j.jenvman.2017.03.084

AL-SALEM, S. M., LETTIERI, P., BAEYENS, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, Reino Unido, v. 29, n. 10, p. 2625-2643, 2009. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.06.004

ALVES, R. P. **Elementos estruturais de plástico reciclado**. 2006. 142f. Tese de Mestrado (Mestre em Engenharia de Estruturas) - Universidade Federal de São Carlos – (UFSCar), São Carlos, 2006.

ANENE A. F., et al. Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of PlasticWaste Components. **Sustainability**. Noruega, V.10, 2018. DOI:10.3390/su10113979

ARENA, U. Process and Technological Aspects of Municipal Solid Waste Gasification. A review. **Waste Manegement**. Itália, v. 32 p. 625 – 639, Set/2011. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.09.025

Associação Brasileira da Indústria de Plástico (ABIPLAST), São Paulo. 02/02/2021, Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/noticias/indice-de-plastico-reciclado-pos-consumo-cresceu-em-2019-segundo-estudo-encomendado-pelo-picplast/#:~:text=Em%202019%20o%20volume%20reciclado,foram%20>

recicladadas%20757%20mil%20 toneladas.&textO%20%C3%ADndio%20de%20 reciclagem%20p%C3%B3s, era%20 de%2022%2C1%25>, Acesso em: 22 out. /2022.

AVELINO, G. M. **A reciclagem química como alternativa ao tratamento de resíduos plásticos no Brasil.** 2020. 64f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos – (UFSCar), São Carlos, 2020.

BOSMANS, A.; VANDERREYDT, I.; GEYSEN, D.; HELSEN, L. The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review. **Journal of Cleaner Production**, Bélgica, v. 55, p. 10–23, 2013. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.05.032

BOYLE, D., CATARINO, A. I., CLARK, N. J., HENRY, T. B. Polyvinyl chloride (PVC) plastic fragments release Pb additives that are bioavailable in zebrafish. **Environmental Pollution**, Reino Unido, v. 263, Ago/2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114422

BUDSAEREECHAI S., et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. Royal Society of Chemistry. V.9, P. 5844-5857, 2019. DOI: 10.1039/c8ra10058f

CANABARRO, N., SOARES J. F. ANCHIETA C. G., KELLING C. S., MAZUTTI M. A. Thermochemical processes for biofuels production from biomass. **Sustainable Chemical Processes**, v. 1, n. 1, p. 22, 2013. DOI: 10.1186/2043-7129-1-22

CANEVAROLO, JR. S. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CASTANHEIRA, D. F. D. **Estudo de um sistema de gaseificação para cogeração – Estudo experimental e de aplicação.** 2017. 114f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto, Jun/2017.

CHANDRAN M., et al. A review on conversion techniques of liquid fuel from waste plastic materials: Waste plastics, conversion techniques, CI engine operations. International Journal of Energy Research. India, V.41, P. 1534-1552. DOI: 10.1002/er.3720

CHAURASIA A. **Modeling, simulation and optimization of downdraft gasifier: Studies on chemical kinetics and operating conditions on the performance of the biomass**

gasification process. Energy, v. 116, p. 1065 - 1076. Dez/2016 DOI: 10.1016/j.energy.2016.10.037.

COLLAZZO, G. C., **Gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água visando a produção de gás de síntese.** 2013. 149f. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina, 2013.

DIMASSI, S. N. et. al. Degradation-fragmentation of marine plastic waste and their environmental implications: A critical review. **Arabian Journal of Chemistry**, Catar, v. 15, Cap. 11, 2022. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104262

DOGU O., et al. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*. Bélgica. V. 84, 2021. DOI: 10.1016/j.peccs.2020.100901.

DUAILIBE A.R. Contribuição da Reciclagem Química de Resíduos Plásticos para o Desenvolvimento Sustentável. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2018

GIOACOMUCCI, L., RADDADI, N., SOCCIO, M., LOTTI, N., FAVA, F. Biodegradation of polyvinyl chloride plastic films by enriched anaerobic marine consortia. **Marine Environmental Research**, Itália, v. 158, Jun/2020. DOI: 10.1016/j.marenvres.2020.104949

GUAN G., KAEWPANHA M., HAO X., ABUDULA A. Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Japão, v. 58, p. 450 – 461, Mai/2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.316

HAGE, E. Jr. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, São Carlos, 1998. DOI: 10.1590/S0104-14281998000200003 Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/dxqsKgLFHQT6dC7hK3cjK7r/?lang=pt>. Acesso em: 25/12/2022.

HARIADI, D., SALEH S. M., YAMIN, A. R, APRILIAD S. Utilization of LDPE plastic waste on the quality of pyrolysis oil as an asphalt solvent alternative. **Thermal Science and Engineering Progress**, Indonésia, v. 23, Jun/2021. DOI: 10.1016/j.tsep.2021.100872

HUANG, J., VEKSHA, A., CHAN, W., GIANNIS, A., LISAK, G. Chemical recycling of plastic waste for sustainable material management: a prospective review on catalysts and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, China, v. 154, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111866

HUSSAIN I., et al. A state-of-the-art review on waste plastics-derived aviation fuel: Unveiling the heterogeneous catalytic systems and techno-economy feasibility of catalytic pyrolysis. *Energy Conversion and Management*. Arabia Saudita. V. 274, 2022. DOI:10.1016/j.enconman.2022.116433

JAHIRUL M.I., et al. Transport fuel from waste plastics pyrolysis – A review on technologies, challenges and opportunities. *Energy Conversion and Management*. Australia, V. 258, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.115451

JANAJREH I., ADEYEMI, I., ELAGROUDY, S. Gasification feasibility of polyethylene, polypropylene, polystyrene waste and their mixture: Experimental studies and modeling. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, Dubai, v, Jun/2020. DOI: 10.1016/j.seta.2020.100684

KARTIK S., et al. Valorization of plastic wastes for production of fuels and value-added chemicals through pyrolysis – A review. *Thermal Science and Engineering Progress*. India, V.32, 2022. DOI: 10.1016/j.tsep.2022.101316.

KARTIK S., et al. Valorization of plastic wastes for production of fuels and value-added chemicals through pyrolysis – A review. *Thermal Science and Engineering Progress*. India. V. 32, 2022. DOI: 10.1016/j.tsep.2022.101316.

KULKARNI, P. et al., Recycling of waste HDPE and PP plastic in preparation of plastic brick and its mechanical Properties. **Cleaner Materials**, India, v. 5, Set/2022. DOI: 10.1016/j.clema.2022.100113

LA ROCHA, M. R. **Simulação de um reator de combustão e gaseificação através de uma rede de reatores equivalentes baseada em fluidodinâmica computacional**. 2016. 117f.

Dissertação, Mestrado em Engenharia Química, Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

LI, K., et al. Investigation into the Catalytic Activity of Microporous and Mesoporous Catalysts in the Pyrolysis of Waste Polyethylene and Polypropylene Mixture. *Energies*. Singapura. V. 9, P. 431-446, 2016. DOI: 10.3390/en906043

LÓPEZ A., et al. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*. V 173, Cap. 1, P. 62-71, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.037.

LOPEZ G., et al. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Espanha, V. 73, P. 346-368, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.142.

LORA, E. E. S. et al. **Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**. Interciência, Cap. 6, p. 411 – 498, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284163742_Gaseificacao_e_piroalise_para_a_conversao_da_biomassa_em_eletricidade_e_biocombustiveis. Acessado em: 15/Out/2022.

LYU, S., CAO, T., ZHANG, L., LIU, J., LI G., REN, X. Assessment of low-rank coal and biomass co-pyrolysis system coupled with gasification. **International Journal of Energy Research**, China, v. 4, p. 2652 – 2664, Nov/2019. DOI: 10.1002/er.5011

MAQSOOD T., et al. Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. China. V. 159, 2021. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105295.

MARQUES, T. E., **Avaliação Técnica e Ambiental da Gaseificação do Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2020. 108f. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciência de Energia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/2265>. Acesso em: 18/Set/2022.

MARTÍN, A. J., et al. Catalytic processing of plastic waste on the rise. **Chem**, Suíça, v. 7, n. 6, p. 1487-1533, Junho/2021. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.12.006

MCKENDRY, P. Energy Production from Biomass: Overview of Biomass, **Bioresource Technology**, Reino Unido, v. 83, p. 37 – 46, Mai/2002. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3

Mecânica, energética ou química? Como os tipos de reciclagem funcionam. **BlueVision Braskem**. Mai/2019. Disponível em: <https://bluevisionbraskem.com/inteligencia/mecanica-energetica-ou-quimica-como-os-tipos-de-reciclagem-funcionam/>. Acesso em: 23/Nov/2022

Mechanical and chemical recycling of plastics - Henkel Circular Economy On The Go - Episode 7. Düsseldorf, Alemanha, 2020. 1 vídeo (3min11s). Publicado pelo canal: Henkel Adhesive Technologies. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=uxrb1TBymtM>. Acesso em: 22/Nov/2022

MIANDAD R., et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*. V. 102, P. 822-838, 2016. DOI: 10.1016/j.psep.2016.06.022.

MIANDAD R., et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Arabia Saudita, V. 119, P.239-252, 2017. DOI: /10.1016/j.ibiod.2016.09.017.

MISKOLCZI N., et al. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*. Hungria. V.90, Cap. 7–8, P. 1032-1040, 2009. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.04.019.

MOJAVER, M., AZDAST, T., HASANZADEH R. Assessments of key features and Taguchi analysis on hydrogen rich syngas production via gasification of polyethylene, polypropylene, polycarbonate and polyethylene terephthalate wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**. Iran, v. 46. P. 29846-2985. Ago/2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.161

MONTENEGRO M., VIANNA M., TELES D. B. Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos. **Atlas Plástico 2020**. 1 ed. Rio de Janeiro, ano 2020, p. 6 – 57. Disponível em: <https://br.boell.org/pt-br/2020/11/29/atlas-do-plastico>. Acesso em: 17/Set/2022.

Norma Brasileira, ABNT NBR 13230. Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis – Identificação e simbologia. 2 ed. 2008. 5 p.

ODEJOB I O.J., et al. Oil yield optimization from co-pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE), polystyrene (PS) and polyethylene terephthalate (PET) using simplex lattice mixture design. *Fuel Communications*. Nigeria, V. 2–5, 2020. DOI: /10.1016/j.jfueco.2020.100006.

PAPARI S., et al. Pyrolytic Conversion of Plastic Waste to Value-Added Products and Fuels: A Review. *Materials*. Londres. V. 14, 2021. DOI: 10.3390/ma14102586

PEDROSO, D. T. ; MACHÍN E. B., SILVEIRA J. L., NEMOTO, Y. Experimental study of bottom feed updraft gasifier. **Renewable Energy**, São Paulo, v. 57, p. 311–316, Set/2013. DOI: 10.1016/j.renene.2013.01.056

PENG Y., et al. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. *Energy Conversion and Management*. China, V. 254, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.115243.

PLASTIC EUROPE, **Plastics the facts - 2021**. P. 12, 2021. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>>. Acesso em: 22 out. 2022.

RAKENDRAN K.M., et al. Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW). *Materials Today Communications*. V. 24, 2020. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.100982.

RAMOS, A.; MONTEIRO, E.; SILVA, V.; ROUBOA, A. Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Portugal, v. 81, p. 380–398, Jan/2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.07.025

RHODES, C. J., Plastic pollution and potential solutions. **Science Progress**, p. 207 – 260, 2018). DOI: 10.3184/003685018X15294876706211

SABÓ. Reciclagem automotiva: um bom negócio para a economia e para o meio ambiente,2020. Disponível em: <https://www.sabo.com.br/caderninho/curiosidades/reciclagem-automotiva-um-bom-negocio-para-a-economia-e-para-o-meio-ambiente/> Acesso em: 22/Nov/2022.

SADIK, W. A., et al. Innovative high-density polyethylene/waste glass powder composite with remarkable mechanical, thermal and recyclable properties for technical applications. **Heliyon**, Egito, v. 7, n. 4, Abril/2021. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06627

SAEAUNG, K., et al. Catalytic pyrolysis of petroleum-based and biodegradable plastic waste to obtain high-value chemicals. *Waste Manag. Tailandia*, V. 15, P. 101- 111, 2021. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.04.024.

SAEBEA D., et. al, Gasification of plastic waste for synthesis gas production. **Energy Reports**. Tailandia, v. 6, p. 202-207. Fev/2020. DOI: 10.1016/j.egy.2019.08.043

SAMIRAN, N. A.; JAAFAR, M. N. M.; NG, J.; LAM, S. S.; CHONG, C. T. Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Malásia, v. 62, p. 1047 – 1062, Set/2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.04.049

SANSANIWAL, S. K., PAL K., ROSEN, M. A., Tyagi, S. K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Índia, v. 72, p. 63 - 384. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.038

SHARUDDIN S.D.A., et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**. Malásia, V. 115, P. 308-326, 2016 DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.037

SINGH R.K., et al. A TG-FTIR investigation on the co-pyrolysis of the waste HDPE, PP, PS and PET under high heating conditions. *Journal of the Energy Institute*. Índia, V. 93, Cap. 3, P. 1020-1035, 2020. DOI: 10.1016/j.joei.2019.09.003.

SINGH R.K., et al. Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. **Journal of the Energy Institute**. India, V. 92, Cap 6. Pag. 1647-1657, 2019. DOI: 10.1016/j.joei.2019.01.009.

SINGH, B., SHARMA, N. Mechanistic implication of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, India, v. 93. Cap. 3. Pag 561-584, 2008. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008

VALADARES, D.S. Modificação de Zeólita BEA para desidratação de etanol em dietil éter. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília. Brasília. 2020

WAN, Y., et al. Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. **Science of The Total Environment**, China, v. 654, p. 576-582, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.123

WENMINF, F., et al. Heating performances of high density polyethylene (HDPE) plastic particles in a microwave chamber. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, Estados Unidos, v. 48, 2021. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101581

XING H.E., et al. ReaxFF MD study on the early stage co-pyrolysis of mixed PE/PP/PS plastic waste. China, V.50, P. 346-356, 2022.

XU. F., et al. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Conversion and Management*. China, V. 171, Pag. 1106-1115, 2018. DOI: /10.1016/j.enconman.2018.06.047.

YAO, D. et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of waste plastics on Ni-Fe bimetallic catalyst. **Energy Conversion and Management**. v. 148, p. 692-700, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.012