



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Análise de Processos de Pirólise para a Reciclagem de Polietileno e Polipropileno

Autor: Amanda Ferreira Berwanger

Orientadores: Prof^a Dr^a Isabel C. Tessaro e Prof. Dr. Nilo S. M. Cardozo

Porto Alegre, novembro de 2021

Autor: Amanda Ferreira Berwanger

Análise de Processos de Pirólise para a Reciclagem de Polietileno e Polipropileno

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientadores: Prof^a Dr^a Isabel C. Tessaro e Prof. Dr. Nilo S. M. Cardozo

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr^a Cláudia Leites Luchese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais que sempre apoiaram meus sonhos e objetivos, me ensinaram valores importantes para a vida, proporcionaram condições para eu adquirir uma educação e formação acadêmica de qualidade e incentivaram minha busca constante por novos desafios e oportunidades dentro e fora da universidade durante o período do curso.

Agradeço a todos meus amigos, que são também meu apoio nas horas mais desafiadoras e comemoraram junto as minhas conquistas. Agradeço especialmente a Alessandra Krick, Andresa Motta, Bruno Zanette, Eduarda Limberger, Guilherme Schoffen e Thea Pessoa, amigos que foram estímulo e motivação durante a realização deste trabalho e também foram parte, junto comigo, da AIESEC, organização que contribuiu significativamente para meu desenvolvimento.

Aos colegas e amigos de curso Débora Onoda, Eduardo Damiani, Giorgio Rama, Natália de Sá, Rubens Zobot e Tainara Amaral que desde o primeiro até o último semestre se fizeram presentes nesta trajetória e àqueles que não ingressaram no mesmo semestre, mas se tornaram colegas e amigos muito especiais: Arthur Costa, Hugo Perez e Mariana Günther.

Agradeço à prof.^a Isabel Cristina Tessaro e ao prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, pela orientação e apoio constante neste trabalho de conclusão de curso, e por todos ensinamentos e contribuições para meu desenvolvimento profissional durante a graduação.

Por fim, agradeço a UFRGS e ao Departamento de Engenharia Química pelo ensino público de qualidade, que formam pessoas e profissionais excelentes, e que tornaram este período de formação superior um marco muito importante da minha vida.

RESUMO

O consumo e o descarte de plásticos vêm crescendo ao longo dos anos de forma acelerada e insustentável. Grandes quantidades de plástico, principalmente as embalagens, são descartadas na natureza incorretamente, e se acumulam em oceanos causando impactos negativos na vida marinha e em toda cadeia animal. Além do reuso do produto plástico, transformações mecânicas e/ou químicas podem ser realizadas para a redução do resíduo plástico na natureza. A reciclagem química é uma alternativa frente à reciclagem mecânica e à incineração e possibilita a transformação do resíduo plástico em produtos de alto valor agregado, como combustíveis e monômeros para a produção de novos plásticos. Com o objetivo de propor uma economia circular para a cadeia do plástico no Brasil, neste trabalho foi analisado qual processo da reciclagem química seria mais adequado para geração de monômeros dos plásticos mais descartados. Primeiramente, o contexto da produção e consumo de plásticos no Brasil e no mundo foi estudado. Polietileno (PE) e polipropileno (PP) são os plásticos mais consumidos para embalagens tanto no Brasil quanto no mundo. Essas embalagens possuem curto tempo de vida e acabam sendo descartadas rapidamente na natureza. A partir da revisão bibliográfica, entre os quatro principais métodos de reciclagem química apontados na literatura (despolimerização, hidrocraqueamento, gaseificação e pirólise), a pirólise foi identificada como o método mais viável nos quesitos técnico, econômico e ambiental. Trabalhos que estudaram o rendimento de gases a partir da pirólise de plásticos foram analisados e identificou-se que processos utilizando um reator de rosca como ativador a 300 °C e um reator de leito fluidizado a 450 °C apresentaram maiores rendimentos de eteno e propeno. O catalisador de zeólita, entre as pirólises catalíticas, foi o que apresentou melhores resultados. Além disso, o aquecimento de micro-ondas é uma tecnologia promissora para aquecimento mais seletivo e mais rápido que o convencional, e pode ser escalonado para aplicações industriais.

Palavras-chave: *plásticos, polímeros, reciclagem química, pirólise*

ABSTRACT

The consumption and disposal of plastics has been growing over the years in an accelerated and unsustainable way. Large amounts of plastic, especially packaging, are incorrectly thrown away in nature, and accumulate in oceans causing negative impacts on marine life and on the entire animal chain. Besides reusing the plastic product, mechanical and/or chemical transformations can be carried out to reduce plastic waste in nature. Chemical recycling is an alternative to mechanical recycling and incineration and enables the transformation of plastic waste into high value products, such as fuels and also monomers for the production of new plastics. In order to propose a circular economy for the plastic chain in Brazil, this work analyzed which chemical recycling process would be more suitable for the generation of monomers from the most discarded plastics. First, the context of production and consumption of plastics in Brazil and worldwide was studied. Polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are the most consumed plastics for packaging in Brazil and in the world, and due to its short lifetime, they end up being quickly discarded in nature. Based on the literature review between the four mainly chemical recycling methods (depolymerization, hydrocracking, gasification and pyrolysis), pyrolysis was identified as the method most viable technical, economical and environmentally sustainable. Papers that studied the gas yield from the pyrolysis of plastics were analyzed and it was identified that processes using an activator at 300°C and a fluidized bed reactor at 450°C had higher yields of ethylene and propene. The zeolite catalyst, among the catalytic pyrolysis, showed the best results. Furthermore, microwave heating is a promising technology for more selective and faster heating than conventional heating, and it can be scaled to industrial applications.

Keywords: *plastics, polymers, chemical recycling, pyrolysis*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular elementar do polietileno.....	4
Figura 2. Estrutura molecular elementar do polipropileno.	4
Figura 3. Comparação entre a estrutura molecular elementar do PVC (a) e do PE (b).	5
Figura 4. Estrutura molecular elementar do PET.	5
Figura 5. Produção mundial de plásticos por região.....	6
Figura 6. Resinas plásticas por segmento de mercado na Europa no ano de 2019.....	7
Figura 7. Principais resinas consumidas no Brasil (%) em 2019.....	7
Figura 8. Vendas da Braskem no primeiro e quarto trimestre de 2019 e primeiro trimestre de 2020 por setor da Economia de PE (a), PP (b) e PVC (c).....	8
Figura 9. Implicações da COVID-19 na geração de resíduos plásticos.....	9
Figura 10. Distribuição de tempo de vida de produto de oito setores de consumo de plástico.	9
Figura 11. Métodos e produtos de tratamento de resíduos plásticos.....	10
Figura 12. Diagrama de loop representando os destinos e produtos do plástico.....	11
Figura 13. Produção, uso e descarte global de plásticos entre 1950 e 2017 (em milhões de toneladas).....	11
Figura 14. Quantidades de pedidos de patente no mundo de 2006 a 2016 por processo.	12
Figura 15. Produtos da pirólise de interesse principal nos 17 artigos analisados.	24
Figura 16. Quantidade de experimentos por faixa de rendimento de gás (wt%) do produto da pirólise.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Termoplásticos mais utilizados no mundo, listados por código e aplicação.	3
Tabela 2. Demanda energética, eficiência energética e emissões de gases de efeito estufa (GEE) para a produção de polímero virgem e gasolina comparado com diferentes métodos de reciclagem de resíduos de plástico.	17
Tabela 3. Resultados da busca realizada por artigos de pesquisa e artigos de revisão publicados em 2019, 2020 e 2021 no Science Direct.	21
Tabela 4. Artigos selecionados e analisados no presente trabalho.	23
Tabela 5. Tipo de pirólise, reator, catalisador e temperatura utilizados nos artigos estudados.	26
Tabela 7. Resultados dos Experimentos 8 e 9 apresentados por Park et al. (2019) ^b	34
Tabela 8. Experimentos de pirólise de PEAD com maior rendimento de eteno e propeno. ...	35
Tabela 9. Temperatura de operação, tipo de catalisador e rendimento para os gases nos experimentos apresentados por Lee et al. (2021) ^a , utilizando forno de quartzo.	36
Tabela 10. Comparação entre pirólise de misturas plásticas e pirólise de PEBD em temperaturas entre 420 e 500 °C.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico
- ABS - Acrilonitrila butadieno estireno
- Al_2O_3 - Óxido de alumínio
- CIS - Commonwealth of Independent States (Comunidade de Estados Independentes)
- CeO_2 - Óxido de Cério
- CFA - Coal Flash Ash (Cinzas volantes de carvão)
- FC3R - Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue (Resíduo do catalisador de craqueamento catalítico em leito fluidizado)
- MgO - Óxido de magnésio
- N_2 - Nitrogênio
- NAFTA - North American Free Trade Agreement (Acordo de Livre Comércio da América do Norte)
- NaOH - Hidróxido de sódio
- PC - Policarbonato
- PE - Polietileno
- PEAD - Polietileno de Alta Densidade
- PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
- PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear
- PET - Polietileno tereftalato
- PP - Polipropileno
- PS - Poliestireno
- PU/PUR - Poliuretanos
- PVC - Policloreto de vinila
- SiO_2 - Dióxido de silício
- TiO_2 - Dióxido de titânio

Y_2O_3 - Óxido de ítrio

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Termoplásticos	2
2.1.1	Polietileno	4
2.1.2	Polipropileno	4
2.1.3	Poli(cloreto de vinila)	4
2.1.4	Poliésteres	5
2.2	Mercado mundial de resinas termoplásticas	6
2.3	Mercado de resinas plásticas no Brasil	7
2.4	Pandemia COVID-19 e o plástico	8
2.5	Poluição e destino dos plásticos	9
2.6	Tipos de reciclagem	12
2.6.1	Reciclagem Mecânica	12
2.6.2	Reciclagem Química	13
2.6.2.1	Despolimerização	13
2.6.2.2	Gaseificação	13
2.6.2.3	Hidrocraqueamento	14
2.7	Pirólise	14
2.7.1	Produtos da pirólise	15
2.7.2	Vantagens da pirólise frente a outros processos	16
3	Metodologia	18
4	Resultados e discussão	20
4.1	Panorama de uso e descarte de plásticos no Brasil e no mundo	20
4.2	Mapeamento de tecnologias de reciclagem química de plásticos existentes	21
4.3	Pirólise de plásticos: variantes tecnológicas e principais parâmetros	22
4.3.1	Efeito da temperatura	27
4.3.2	Efeito do catalisador	29
4.3.3	Efeito do tipo de reator	31
4.3.4	Discussão geral e comparativa	31
4.4	Possibilidades de aplicação no panorama nacional	37
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	39
	REFERÊNCIAS	40

1 Introdução

Plásticos são materiais muito utilizados para diversos fins no mundo inteiro. Devido às suas diferentes propriedades, estes materiais são encontrados em embalagens de alimentos, materiais de construção, peças automotivas, entre outros. Devido à sua alta versatilidade e excelente relação custo-benefício, a geração e, conseqüentemente, o descarte de plásticos cresceram exponencialmente nos últimos 50 anos e têm previsões de mais que dobrar nos próximos 30 (GEYER et al., 2017).

A desenfreada produção de plásticos e o descarte incorreto destes materiais vêm acarretando sérios problemas ambientais. Grandes quantidades de plásticos hoje são descartadas diretamente na natureza, se acumulando inevitavelmente nos oceanos. Plásticos podem durar por centenas ou até milhares de anos, dependendo da sua composição química. É comum animais se enroscarem em objetos plásticos e, principalmente, ingerirem pequenos fragmentos, que podem levar ao sufocamento, à fome e à morte destes animais (BISHOP; STYLES; LENS, 2020).

Para reduzir o impacto causado pelos plásticos na natureza, atitudes devem ser tomadas pelos usuários destes produtos. A primeira forma é reutilizar estes materiais, quando possível, para a mesma ou diferente finalidade mantendo a forma original do produto. Caso a reutilização não seja viável, tem-se a reciclagem ou a queima para geração de energia elétrica como alternativas para reduzir o descarte na natureza. A reciclagem consiste na utilização dos resíduos plásticos na produção de novos artefatos ou na produção de matéria-prima para novas reações de polimerização. A queima para geração de energia elétrica auxilia a reduzir o problema do descarte incorreto de plásticos na natureza, porém pode gerar poluentes gasosos e não é considerada uma medida circular, pois neste caso o resíduo não retorna para a cadeia de produção de plásticos.

A reciclagem de plásticos ocorre por meio de processos mecânicos ou químicos. A reciclagem mecânica é a mais utilizada nos dias atuais, principalmente para plásticos feitos de poli(etileno tereftalato) (PET). Entretanto este método possui algumas desvantagens e exige uma separação prévia dos diferentes tipos de plásticos. Atualmente, embora existam classificações e identificadores em alguns materiais plásticos, a coleta e separação destes materiais exige trabalho manual ou uso de equipamentos caros de separação, e por conta disso não são realizados na maioria dos países. A reciclagem química é uma forma de reciclar misturas de diferentes plásticos e transformá-los em matéria-prima para a produção de novos plásticos ou produtos de valor agregado para a indústria química.

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a reciclagem química como uma forma de tratamento dos resíduos plásticos compostos majoritariamente de polietileno e/ou polipropileno, com o fim de retorná-los para a cadeia de produção e contribuir para a diminuição deles na natureza, tornando seu uso mais sustentável. Primeiramente foi estudado o panorama dos plásticos no Brasil em relação aos plásticos mais consumidos e, conseqüentemente mais descartados para se definir o tipo de plástico foco para o trabalho. A seguir as diferentes técnicas de reciclagem química foram estudadas e avaliadas para a escolha daquela mais viável e adequada, e por fim uma análise dos resultados de artigos da literatura foi realizada com o objetivo de identificar o processo de reciclagem química mais eficiente na geração de monômeros.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica dos principais temas abordados neste trabalho, a fim de definir alguns conceitos e analisar o panorama atual do uso do plástico no Brasil e no mundo. Será dada ênfase para os plásticos relevantes para o entendimento deste trabalho.

2.1 Termoplásticos

Polímeros são substâncias formadas por moléculas de alta massa molar, constituídas pela repetição de unidades químicas menores e mais simples, contendo essencialmente moléculas de carbono e hidrogênio.

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos, elastômeros e termorrígidos. Termoplásticos são polímeros com cadeia linear ou ramificada que fundem ou plastificam quando aquecidos até certa temperatura, podendo passar por diversos ciclos de fusão e solidificação. Elastômeros são polímeros de cadeia muito flexível, que podem ser deformados facilmente a grandes extensões e retornarem a sua forma original quando a força aplicada for suspensa. Os polímeros termorrígidos são constituídos por unidades repetitivas de baixa flexibilidade e que solidificam via reações de reticulação, de forma que a passagem de líquido para sólido é irreversível e o produto final é geralmente um material rígido e de elevado módulo. Dentre estas classes de polímeros, o termo “plástico” é usado geralmente para fazer referência aos termoplásticos e termorrígidos.

Os termoplásticos representam a classe de maior importância no mercado de plásticos desde a Segunda Guerra Mundial, quando houve um grande desenvolvimento na ciência em relação a esses materiais (BRYDSON, 1999). Para facilitar sua classificação e reciclagem, os termoplásticos são identificados com um número de 1 a 7, de acordo à codificação apresentada na Tabela 1, que inclui também a fórmula molecular e as principais aplicações de cada tipo de termoplástico.

Tabela 1. Termoplásticos mais utilizados no mundo, listados por código e aplicação.

Código	Nome	Abreviação	Fórmula molecular	Aplicação
1	Poli(etileno tereftalato)	PET	$(C_{10}H_8O_4)_x$	Garrafas de bebidas, recipientes para alimentos, filmes, fibras de poliéster para roupas, peças elétricas e outras aplicações domésticas.
2	Poli(etileno de alta densidade)	PEAD	$(C_2H_4)_x$	Garrafas mais duras, tubulações, brinquedos, geomembranas, persianas e painéis decorativos para construção, etc.
3	Poli(cloreto de vinila)	PVC	$(C_2H_3Cl)_x$	Tubos de drenagem, fios e cabos elétricos, caixilhos de janelas, ladrilhos e encanamentos de água.
4	Poli(etileno de baixa densidade)	PEBD	$(C_2H_4)_x$	Recipientes, bolsas, garrafas macias, tubos macios, materiais dúcteis, materiais moldados de equipamentos de laboratório, etc.
5	Polipropileno	PP	$(C_3H_6)_x$	Garrafas, tampas de garrafas, canudos, recipientes para alimentos, etc.
6	Poliestireno	PS	$(C_8H_8)_x$	Recipientes para alimentos, embalagens de proteção de eletrodomésticos, garrafas, isolamento de edifícios, etc.
7	Outros			
	Exemplos:			
	Policarbonato	PC	$[(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2]_x$	Componentes eletrônicos; materiais de construção, como janelas e semáforos; armazenamento de dados, como discos compactos, DVDs.
	Poliuretanos	PU ou PUR	$(C_{17}H_{16}N_2O_4)_x$	Várias espumas, paredes / folhas de plástico da maioria dos refrigeradores e freezers, sapatos, painel de construção, etc.
	Acrilonitrila butadieno estireno	ABS	$(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$	Peças automotivas, aparelhos eletrônicos, eletrodomésticos, materiais de construção, tubulação, etc.

Fonte: Adaptado de Wang et al. (2021)

2.1.1 Polietileno

Polímero de base molecular mais simples, o polietileno (PE) (Figura 1) pode ser produzido através da polimerização por adição do monômero eteno (ou etileno) ou ainda reações de condensação. Esses processos de polimerização podem ser conduzidos a baixas temperaturas e pressões, tornando o polímero um material de alta densidade. Estes polímeros são conhecidos como PEAD (polietileno de alta densidade), enquanto aqueles produzidos a altas temperaturas e pressões são chamados de PEBD (polietileno de baixa densidade). Foram desenvolvidas ainda outras variações do PEBD, como o PEBDL (polietileno de baixa densidade linear), que apresentam propriedades e estrutura tanto do polímero de baixa densidade quanto do de alta.

Figura 1. Estrutura molecular elementar do polietileno.



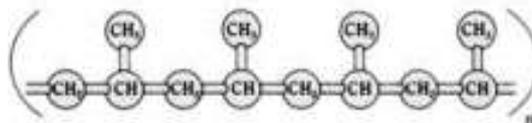
Fonte: BRYDSON, 1999

Atualmente existem diversas variações do polietileno, os chamados *grades*, que se diferenciam por suas propriedades. Na sua essência, este alcano de alta massa molar (também denominado como parafina) é moderadamente resistente à tração, excelente isolante elétrico e possui uma boa resistência química, translúcido e opaco (BRYDSON, 1999).

2.1.2 Polipropileno

Com propriedades muito semelhantes ao polietileno, o polipropileno (PP) é um polímero de hidrocarbonetos linear com pouca ou nenhuma insaturação, constituído por unidades provenientes do propeno (ou propileno). Possui em sua estrutura molecular um grupo metila ligado a átomos de carbono alternados (Figura 2), que podem afetar suas propriedades de várias maneiras. O grupo metila causa o endurecimento da cadeia, interferência na simetria molecular e influencia em alguns aspectos do comportamento químico. O átomo de carbono terciário fornece um local para a oxidação de modo que o polímero é menos estável do que o polietileno à influência do oxigênio em altas temperaturas (BRYDSON, 1999).

Figura 2. Estrutura molecular elementar do polipropileno.



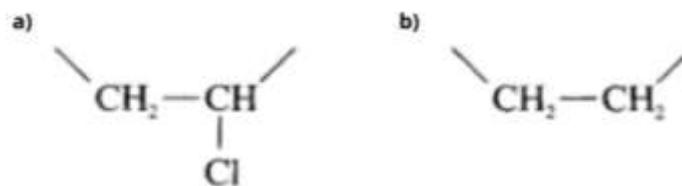
Fonte: Maier et al. (1998)

2.1.3 Poli(cloreto de vinila)

Outro polímero com grande importância comercial é o poli(cloreto de vinila) (PVC). Assim como o polietileno, o PVC possui cadeia linear e é substancialmente termoplástico.

Conforme é apresentado na Figura 3, a diferença entre os dois polímeros está na presença de um átomo de cloro no PVC, que causa o aumento da atração entre as cadeias aumentando a dureza e a rigidez do material (BRYDSON, 1999).

Figura 3. Comparação entre a estrutura molecular elementar do PVC (a) e do PE (b).



Fonte: BRYDSON (1999)

Comercialmente, o monômero do PVC é preparado por dois principais processos. O primeiro chamado de processo balanceado de eteno, em que, primeiramente, o eteno reage com cloro formando 1,2-dicloroetano que, então, é craqueado a cloreto de vinila e destilado para a formação do monômero de PVC. O segundo processo, que por muitos anos foi a principal rota de produção deste monômero, consiste na adição de ácido clorídrico em acetileno (BRYDSON, 1999).

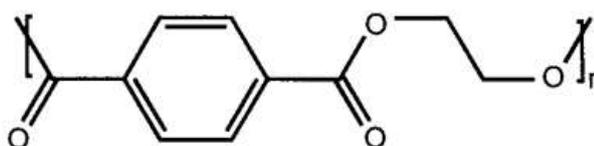
2.1.4 Poliésteres

Os poliésteres podem ser encontrados em diferentes formas como fibras, laminados, filmes, resinas para revestimento de superfícies, borrachas e plastificantes. Existem várias técnicas para a produção desses polímeros. Entre as mais relevantes estão: autocondensação de o-hidroxiácidos, condensação de compostos polihidroxílicos com ácidos polibásicos, troca de éster, abertura do anel de uma lactona e alcoólise do cloreto de ácido de um ácido dicarboxílico com um álcool poli-hidroxi.

Apesar da extensa variedade de materiais poliésteres, o fator comum entre todos estes plásticos está na presença da ligação de éster ($-\text{COO}-$), que mesmo tendo pequena presença na cadeia molecular, pode influenciar as propriedades deste polímero.

Dentro do grupo de poliésteres, o termoplástico que se tornou mais conhecido nas últimas décadas é o PET. O PET, entre outras formas, pode ser produzido através da condensação direta do glicol ácido com o ácido tereftálico purificado (BRYDSON, 1999). Sua estrutura molecular é linear a parcialmente aromática, composta por repetidas unidades de $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ (Figura 4).

Figura 4. Estrutura molecular elementar do PET.



Fonte: Lepoittevin et al. (2011)

2.2 Mercado mundial de resinas termoplásticas

Entre 1950 e 2017, foram produzidas cerca de 9,2 bilhões de toneladas de termoplásticos. (Fundação Heirich Böll, 2020). Em 2019, a produção mundial de resinas plásticas chegou a 368 milhões de toneladas (PlasticsEurope, 2020), sendo a liderança da Ásia (51 %), seguida por Canadá, Estados Unidos e México, com 19 %, e Europa, com 16 %, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Produção mundial de plásticos por região.

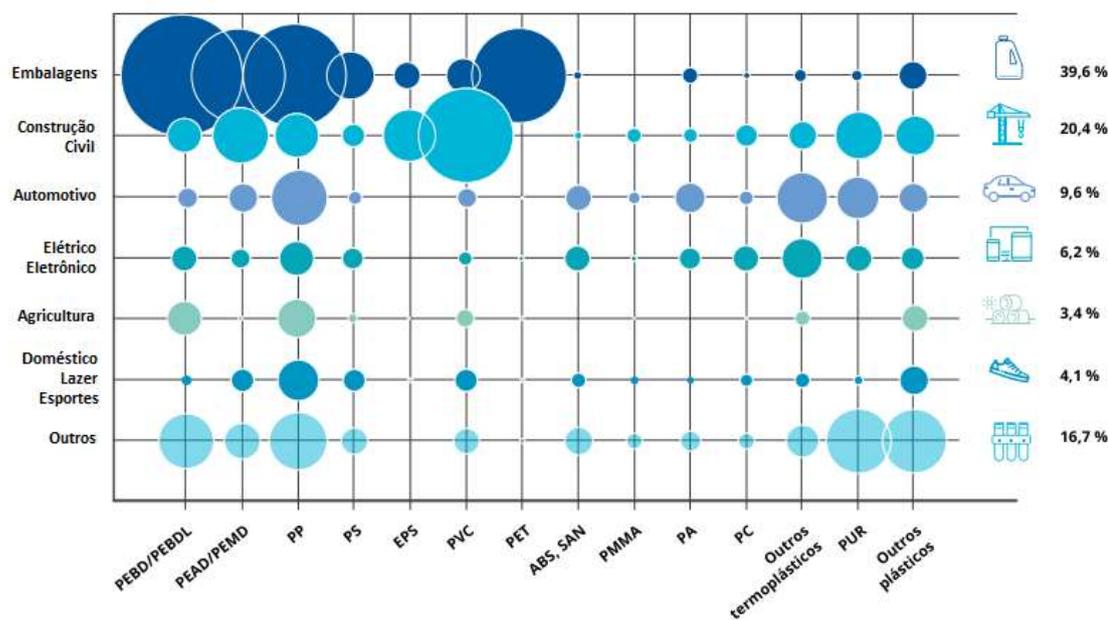


NAFTA: North American Free Trade Agreement - Integrantes: Canadá, Estados Unidos e México.
 CIS: Commonwealth of Independent States – Integrantes: Azerbaijão, Armênia, Belarus, Georgia, Moldávia, Kazaquistão, Rússia, Ucrânia, Uzbequistão, Tajiquistão, Quirguistão.

Fonte: Adaptado de PlasticsEurope (2020)

A demanda por plásticos na Europa no mesmo ano chegou a 50,7 milhões de toneladas. Na Figura 6 está apresentada a participação de cada segmento de mercado e tipos de resina plástica na demanda Europeia. As embalagens são o principal destino dos plásticos, 39,6 %, sendo principalmente utilizado o PEBD, PEBDL, PP e PET. A construção civil aparece em segundo lugar com 20,4 %, sendo o PVC a principal resina plástica para este destino.

Figura 6. Resinas plásticas por segmento de mercado na Europa no ano de 2019.



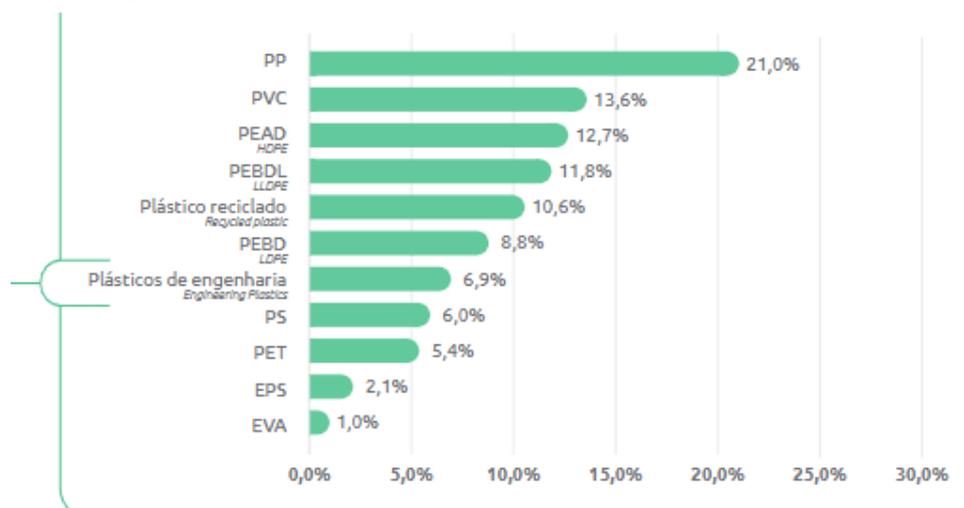
Fonte: Adaptado de PlasticsEurope (2020)

2.3 Mercado de resinas plásticas no Brasil

Em 2018, o Brasil produziu 8,3 milhões de toneladas de resina plástica, e 7,2 milhões de toneladas de transformados plásticos. (ABIPLAST, 2019).

Na Figura 7 estão apresentadas as principais resinas plásticas consumidas no Brasil no ano de 2019. O polipropileno encontra-se em primeiro lugar representando 21 %, seguido do PVC e polietilenos de baixa e alta densidade.

Figura 7. Principais resinas consumidas no Brasil (%) em 2019.

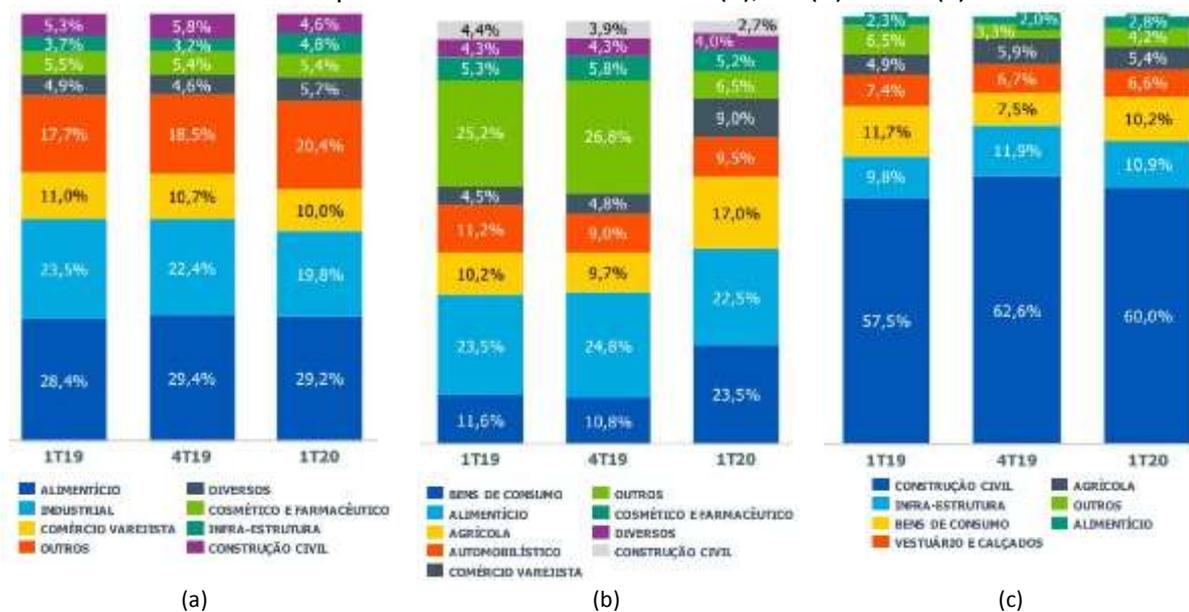


Plásticos de engenharia: PAs (Poliamidas), PU (Poliuretano), ABS (Acrlonitrila-Butadieno-Estireno), PC (Policarbonato), PBT (Poli (tereftalato de butileno)), POM (Polioximetileno) e PPO (Polioxifenileno), PSU (Polissulfona) e PTFE (Politetrafluoretileno)

Fonte: ABIPLAST (2020)

A Braskem, sexta maior petroquímica no mundo e líder nas Américas em produção de resinas termoplásticas (BRASKEM, 2021), vendeu 3,4 milhões de toneladas de PE, PP e PVC em 2019 no Brasil, representando uma participação de 66 % no mercado brasileiro (BRASKEM^a, 2020). No primeiro trimestre de 2020, a empresa divulgou em seu relatório institucional, que no primeiro e quarto trimestre de 2019 e primeiro trimestre de 2020, o principal destino das vendas das resinas de PE e PP no Brasil foi o setor de alimentício, enquanto de PVC foi o de construção civil, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8. Vendas da Braskem no primeiro e quarto trimestre de 2019 e primeiro trimestre de 2020 por setor da Economia de PE (a), PP (b) e PVC (c).



Fonte: Braskem^b (2020)

2.4 Pandemia COVID-19 e o plástico

O ano de 2020 foi marcado pelo início da Pandemia da COVID-19, que afetou não só o Brasil, mas também o mundo inteiro em diversos aspectos. Embora a demanda em alguns setores como automobilístico, aviação e construção tenha diminuído, o uso e descarte de materiais plásticos aumentou. Na Figura 9 estão apresentados alguns fatores que contribuíram para esse aumento, destacando-se a necessidade de equipamentos de proteção pessoal para evitar o contágio pelo vírus (HERRON et al., 2020; VANAPALLI et al., 2021), e um aumento no uso de embalagens plásticas descartáveis destinadas à tele entrega de alimentos, devido às restrições nas cidades e quarentena domiciliar (PRATA et al., 2020).

Máscaras descartáveis são feitas de plástico, principalmente o polipropileno, poliuretano ou poliácridonitrila (CZIGANY; RONKAY, 2020). Elas se tornaram uso frequente entre os profissionais de saúde e toda a população. De acordo com estudos, se todas as pessoas no mundo utilizassem máscaras diariamente conforme recomendado, seriam necessárias aproximadamente 129 bilhões de máscaras faciais por mês. No Brasil, seriam 3,5 bilhões por mês para toda a população. Considerando uma massa aproximada de 3 g por máscara, somente no Brasil seriam geradas 10,5 mil toneladas/mês de resíduo plástico proveniente do seu uso (Fundação Heirich Böll, 2020).

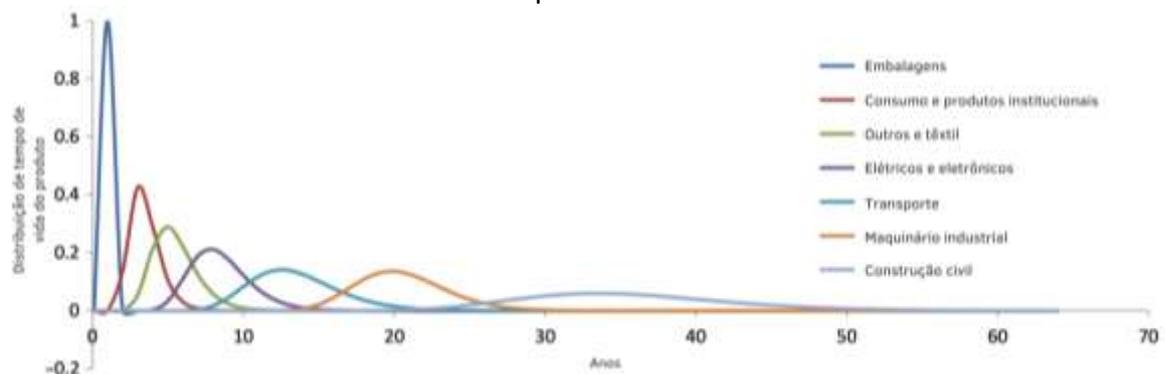
Figura 9. Implicações da COVID-19 na geração de resíduos plásticos.

Fonte: Adaptado de VANAPALLI et al. (2021)

2.5 Poluição e destino dos plásticos

Após seus variados usos, sem um destino apropriado, os plásticos se tornam um problema para o meio ambiente e para a saúde humana (RODRIGUES et al., 2019). Antes mesmo da pandemia da COVID-19 em 2020, a produção de plásticos já apresentava crescimento ano após ano, assim como seu descarte. Uma pesquisa realizada pela Ellen MacArthur Foundation e McKinsey & Company divulgada no Fórum Econômico Mundial, estima que até 2025 haveria uma tonelada de plástico para cada três toneladas de peixes, e até 2050, haveria mais plásticos do que peixes nos oceanos, se o ritmo de descarte continuar o mesmo.

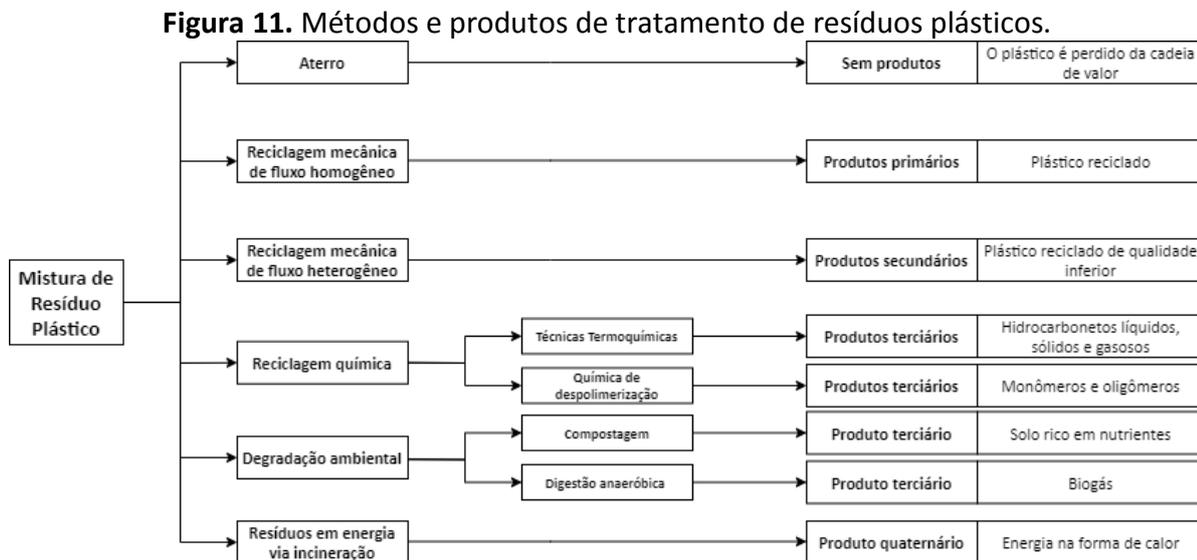
Diferentes plásticos têm diferentes finalidades e são diversos os setores econômicos que demandam resinas plásticas. O tempo de utilização do plástico, denominado também como tempo de vida, varia de acordo com sua finalidade, desde alguns minutos, como é o caso das embalagens, até anos, como é o caso do setor de construção civil. Geyer et al. (2017) apresentam a relação entre setor econômico e tempo de vida útil até o descarte do plástico, que pode ser vista na Figura 10.

Figura 10. Distribuição de tempo de vida de produto de oito setores de consumo de plástico.

Fonte: Adaptado de Geyer et al. (2017)

Existem essencialmente três tipos de destino para os resíduos plásticos após seu uso: (i) descarte e contenção em sistemas gerenciados (aterros sanitários, por exemplo) ou em sistemas não gerenciados (lixões a céu aberto ou ambiente natural); (ii) destruição térmica, principalmente através da incineração, que pode ou não converter energia térmica em energia elétrica; e (iii) reciclagem ou reprocesso do plástico para o mesmo ou diferente tipo de produto (GEYER et al., 2017).

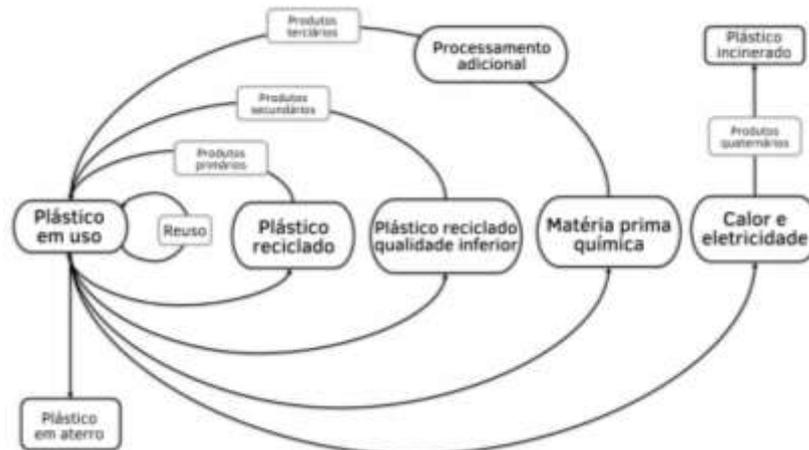
Davidson et al. (2021) apresentam os possíveis métodos para tratamento dos resíduos plásticos (Figura 11). Os produtos são classificados de primários a quaternários. Produtos primários são aqueles que não perdem sua complexidade e são utilizados com a mesma finalidade que o material original. Produtos secundários passaram por algum processo de redução em sua complexidade, e já não podem mais ser utilizados para mesma aplicação do original. Produtos terciários provêm de processos de transformação química, que resultam em hidrocarbonetos (sólidos, líquidos e gasosos) monômeros/oligômeros, nutrientes para o solo ou biogás. Energia proveniente da queima de resíduo por incineração é considerado produto quaternário.



Fonte: Adaptado de Davidson et al. (2021)

Davidson et al. (2021) propuseram um fluxograma que representa a teoria da economia circular aplicada aos processos de gestão dos resíduos plásticos (Figura 12). Neste fluxograma, quanto maior o círculo, mais distantes são as características do produto que está retornando com relação ao material original e maior é a quebra desse polímero. O reuso, e os produtos primários, secundários e terciários têm potencial para se encaixarem em uma economia circular em que os plásticos são mantidos no sistema e não são descartados ou transformados em calor e energia. Disposição em aterros e incineração, mesmo que este segundo gere produtos quaternários são representados como setas saindo do sistema e não são considerados processos circulares, pois geram produtos que não retornam para a cadeia do plástico. Deve-se ressaltar que nenhum processo é 100 % circular, pois ainda haverá perda de material no processamento.

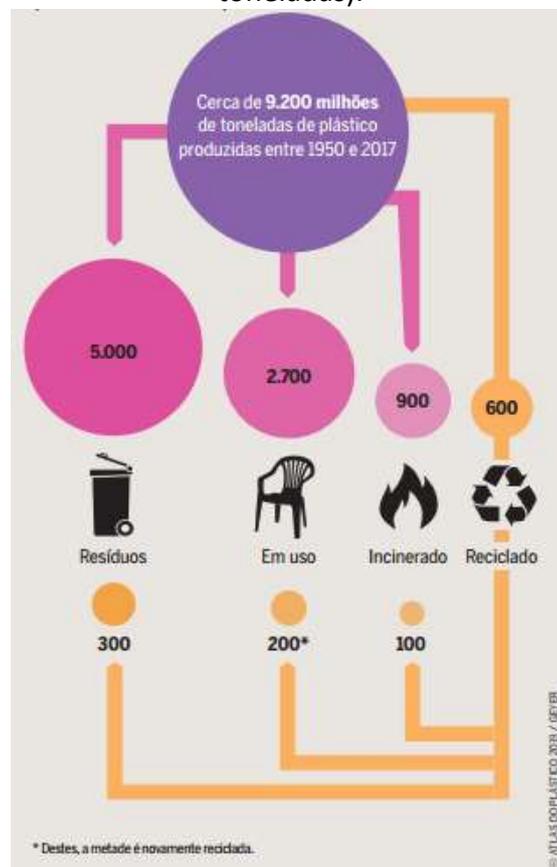
Figura 12. Diagrama de loop representando os destinos e produtos do plástico.



Fonte: Adaptado de Davidson et al. (2021)

Em termos de economia circular e sustentabilidade do meio ambiente, a reciclagem é preferível à incineração e ao descarte em aterros e no meio ambiente. Entretanto, estudos apontam que apenas 10 % de todo plástico produzido entre 1950 e 2017 foi reciclado (Fundação Heirich Böll, 2020). Na Figura 13 está apresentada a representatividade dos destinos de resíduos plásticos.

Figura 13. Produção, uso e descarte global de plásticos entre 1950 e 2017 (em milhões de toneladas).



Fonte: Fundação Heirich Böll (2020)

2.6 Tipos de reciclagem

Considerando a importância da reciclagem no contexto da busca por promover uma economia mais circular na cadeia dos plásticos e diminuir o descarte incorreto de materiais plásticos, nesta seção abordam-se de forma mais aprofundada os tipos de reciclagem utilizados no processamento de plásticos pós-consumo.

2.6.1 Reciclagem Mecânica

O método de reciclagem de resíduos plásticos mais comum é a reciclagem mecânica (RAGAERT et al., 2017). Esse processo normalmente inclui coleta, classificação, lavagem e trituração do material. Locock et al. (2017) apresentam a quantidade de patentes no mundo para cada tipo de processamento de plástico de 2006 a 2016. A reciclagem mecânica representa a maior parte conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14. Quantidades de pedidos de patente no mundo de 2006 a 2016 por processo.



Fonte: Locock et al. (2017)

Atualmente, o plástico com maior percentual de reciclagem mecânica é o PET. Geralmente, garrafas PET são transformadas em fibras poliméricas, por exemplo, ou embalagens para os setores de higiene e limpeza (DAVIDSON et al., 2021). No Brasil, o PET representou 42 % das 838 mil toneladas de plástico pós-consumo recicladas em 2019 e seu índice de reciclagem mecânica foi de 56,5 % (ABIPLAST, 2020).

Embora seja o processo mais comumente utilizado, a reciclagem mecânica apresenta vários desafios que incluem:

- Degradação termomecânica: causada pelo aquecimento e tensão do polímero no processo de fusão. As suas principais consequências são a cisão ou ramificação da cadeia polimérica, que afetam as propriedades reológicas, mecânicas, térmicas e físicas do material.
- Degradação durante o tempo de vida: causada pela exposição do polímero ao calor, oxigênio, luz, radiação, umidade e impactos mecânicos durante seu tempo de vida. Os efeitos são muito similares aos da degradação termomecânica.

- Dificuldade de processamento de misturas complexas: é resultante da diferença de temperatura de fusão e processamento dos polímeros e das limitações de miscibilidade em misturas poliméricas em estado fundido. Com relação à temperatura, normalmente se toma como referência a temperatura de fusão mais alta entre os componentes. Isso causa superaquecimento e degradação dos componentes com menores temperaturas de fusão. As limitações de miscibilidade entre componentes dificultam a geração de um produto homogêneo na reciclagem mecânica de resíduos que contenham misturas de diferentes plásticos.
- Limitação de tipos de polímeros, como é o caso de termorrígidos e filmes. Os plásticos termorrígidos não podem ser mecanicamente reciclados, pois sua estrutura química não permite que sejam fundidos novamente. Os filmes plásticos ou laminados apresentam maiores desafios, devido a uma série de fatores que incluem: baixa massa específica aparente (requerendo etapa de aglomeração previamente à reciclagem mecânica), dificuldade de triagem e presença de mais de um tipo de polímero (no caso de laminados) (RAGAERT et al., 2017).

2.6.2 Reciclagem Química

Em frente aos desafios da reciclagem mecânica, a reciclagem química torna-se um potencial método para o tratamento de resíduos plásticos (DAVIDSON et al., 2021).

A reciclagem química usa técnicas térmicas ou químicas para quebrar o plástico em componentes menores, como monômeros, oligômeros ou em misturas de hidrocarbonetos líquidos, sólidos e gasosos. Clark et al. (1999) definem quatro métodos de reciclagem química: despolimerização; gaseificação e oxidação parcial; hidrólise e craqueamento; e pirólise. Esses métodos serão descritos brevemente, exceto o processo de pirólise que será apresentado mais detalhadamente (Seção 2.7), uma vez que é o processo analisado neste trabalho.

2.6.2.1 Despolimerização

A despolimerização consiste na utilização da reação inversa à reação de polimerização para o retorno do material à forma de monômeros e oligômeros, que podem então ser reaproveitados para polimerização de plásticos. Existem diferentes métodos com significativas variações nos parâmetros do processo e na aplicabilidade em diferentes tipos de polímeros, embora ainda seja mais comumente utilizado com alimentação de um único tipo de plástico, como é o caso da despolimerização do PET (DAVIDSON et al., 2021; KANG et al., 2020).

2.6.2.2 Gaseificação

Na gaseificação utiliza-se calor e vapor, oxigênio e/ou ar para quebrar a cadeia molecular do polímero produzindo gás de síntese (mistura gasosa rica em hidrogênio e monóxido de carbono) que pode ser utilizado na produção de diferentes combustíveis, produtos químicos ou ainda matéria-prima para plástico (WEILAND et al., 2021). Embora já conhecida desde os meados de 1800, e muito utilizada na produção de combustíveis a

partir de biomassa e carvão (CIUFFI et al., 2020), a gaseificação tem recebido mais atenção como uma tecnologia com grande potencial para a reciclagem química de resíduos plásticos (LOPEZ et al., 2018).

Lopez et al. (2018) apresentam os principais métodos de gaseificação utilizados na reciclagem de resíduos plásticos: reatores de leito fluidizado, reatores de leito fixo, reatores de jorro, reatores de plasma, reator batelada descendente. Recentemente, Ciuffi et al. (2020) também revisaram as tecnologias mais utilizadas e incluíram a gaseificação usando água supercrítica.

A gaseificação ocorre em vários estágios, envolvendo diversas reações químicas, mas pode ser simplificada em quatro etapas principais: secagem da matéria-prima, pirólise, oxidação e reações de redução (CIUFFI et al., 2020; MAHINPEY, GOMEZ, 2016).

2.6.2.3 Hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento é um processo que utiliza calor e pressão em um inerte, quebrando as ligações de carbono e adicionando hidrogênio para produção de hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos. Atualmente, são poucos os estudos que abordam o hidrocraqueamento para reciclagem de resíduos plásticos (DAVIDSON et al., 2021), entretanto é uma tecnologia promissora visto que produz combustível líquido de alta qualidade para uso diretamente no transporte e produção energética, sem a necessidade de processos de purificação subsequentes (MUNIR et al., 2018).

2.7 Pirólise

A pirólise consiste é um processo térmico, que geralmente ocorre entre 300 e 800 °C (AGUADO et al., 2007) em atmosfera deficiente de oxigênio, com ou sem a ação de um catalisador, provocando a quebra das ligações da cadeia do polímero para produzir uma variedade de hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos. Além de ser aplicável em grande escala, o processo de pirólise permite uma eficiente redução de escala para plantas menores ou ainda plantas móveis, podendo ser implementado próximo a locais de grande concentração de resíduos evitando uso e custos de transporte (QURESHI et al., 2020).

Existem diferentes reatores utilizados em processos de pirólise: leito fixo, leito fluidizado (borbulhante ou circulado), fornos rotativos, a vácuo, vasos de fusão ou reator de tanque agitado (STR) e micro-ondas.

Leitos fluidizados possuem a vantagem de terem uma excelente transferência de calor e massa, e parâmetros operacionais, como a temperatura, podem ser facilmente controlados. Estes reatores têm sido muito utilizados em pirólises catalíticas, permitindo o uso de temperaturas de reação mais baixas e gerando diversos produtos. Apesar de suas vantagens, leitos fluidizados exigem altos investimentos especialmente para escalas menores (QURESHI et al., 2020).

Fornos rotativos são robustos e acessíveis e por conta disso são muito utilizados para tratar resíduos de automóveis, pneus e resíduos industriais. O calor é fornecido ao forno através do aquecimento da parede do forno. Os reatores de forno helicoidal são outra variante dos fornos rotativos. O parafuso ou uma broca transporta a alimentação através

do reator aquecido, permitindo um melhor controle sobre o tempo de residência no reator e o manuseio mais fácil de plásticos complexos. Estes reatores possuem *design* simples e podem processar diferentes formas e tamanhos de plásticos, mas a baixa eficiência na transferência de calor e o controle de temperatura são suas principais desvantagens (QURESHI et al., 2020).

Um modelo de reator mais recente de pirólise a vácuo possui a forma vertical e é aquecido por gases não condensáveis. Pratos ociosos de aquecimento são dispostos um em cima do outro permitindo que o plástico circule de cima para baixo. Sais eutéticos agem como portadores de calor promovendo uma temperatura uniforme e elevada ao sistema. A pirólise a vácuo protege os monômeros gerados da pirólise de repolimerização. Entretanto, são reatores que não possuem uma transferência de calor eficiente e apresentam elevados custos devido aos equipamentos de controle de pressão necessários (QURESHI et al., 2020).

Vasos de fusão ou reatores de tanque agitado são os mais comumente utilizados em diversos processos químicos. São reatores flexíveis quanto ao tempo de residência, mas ineficientes na transferência de calor mesmo com uso de agitadores, que resultam em gradientes de temperatura e reações secundárias. Ainda requerem grande infraestrutura e frequente manutenção (QURESHI et al., 2020).

Recentemente, a pirólise por micro-ondas tem sido estudada com mais atenção para a reciclagem de resíduos plásticos. Entre suas vantagens está a elevação da temperatura em um curto período de tempo se comparado aos processos térmicos tradicionais. Plásticos domésticos, principalmente embalagens de alimentos e bebidas laminadas, contêm quantidades significativas de alumínio que não são facilmente processadas em métodos convencionais. Na pirólise de micro-ondas o alumínio pode ser processado com segurança, facilmente recuperado e reciclado. Este método, entretanto, apresenta baixa condutividade térmica (constantes dielétricas muito baixas) e necessita a adição de materiais condutores misturados ao resíduo plástico para exercerem tal função (QURESHI et al., 2020).

2.7.1 Produtos da pirólise

A pirólise pode render em maior quantidade cera, óleo, combustível, gás de síntese, monômeros ou outros subprodutos. A natureza dos produtos resultantes da pirólise depende de diversos fatores tais como características da alimentação, parâmetros operacionais e a tecnologia utilizada. Diversos são os estudos referentes aos produtos originados da pirólise de diferentes plásticos (DOGU et al., 2021).

A cera de pirólise possui aspecto amarelado com alta viscosidade na temperatura ambiente composta principalmente por hidrocarbonetos de alcanos e alquenos com alto ponto de ebulição (C₂₀+). A cera é um produto intermediário que requer outros processos como craqueamento catalítico para produção de combustíveis líquidos. A parte líquida do produto da pirólise é uma mistura de diferentes grupos hidrocarbonetos, principalmente compostos alifáticos, e também mono ou poliaromáticos (WILLIAMS et al., 1999). A parte líquida é um precursor promissor para aplicação como combustível, a depender de sua composição. Para a gasolina o mais importante é a presença de octanas e para o diesel é cetanos (ZHOU et al., 2021). O líquido pode ainda ser craqueado a altas temperaturas para

produção de etileno e propileno. A fração gasosa da pirólise contém principalmente metano, eteno, etano, propeno, butadieno e butano (TSUJI et al., 2003) que podem ser utilizados como fonte de energia e tornar o próprio processo autossustentável e independente de fontes de energia externa. Outros componentes de olefinas presentes na corrente de gás também podem ser separados e recuperados. O resíduo sólido é composto principalmente de coque (carvão) e cinzas. O carvão pode ser ativado em condições padrão para serem usados em tratamento de água residuais, remoção de metais pesados, e remoção de odores, por exemplo, (MIANDAD et al., 2016).

Atualmente os estudos em relação aos produtos da pirólise de resíduos plásticos focam principalmente em combustíveis como resultado deste processo. Embora sejam poucos os estudos neste sentido, a pirólise também pode resultar em nafta (produto intermediário contendo principalmente parafinas C5-C12) para ser usada como matéria-prima para a indústria petroquímica e em monômeros para produção de novos plásticos (DAI et al., 2021; HAKKIMETECAN et al., 2005).

2.7.2 *Vantagens da pirólise frente a outros processos*

Dogu et al. (2021) apresentaram a comparação entre a produção de polímero virgem de polipropileno e gasolina, com diferentes processos de reciclagem de resíduos plásticos sólido em termos econômicos e ambientais. Conforme apresentado na Tabela 2, de forma geral, os processos de reciclagem apresentam menores valores de energia consumida e emissões de poluentes que a produção de plástico virgem. Embora a pirólise não apresente o maior valor de eficiência energética se comparado aos processos de incineração, extração de solvente e liquefação hidrotérmica, é um processo ambientalmente vantajoso, pois a emissão de gases poluentes direta é praticamente nula e insignificante se comparado aos demais processos. A incineração, além de não ser considerado um processo circular por não gerar matéria prima para a cadeia do plástico, é um processo que gera maiores quantidades de emissões gasosas. A reciclagem usando solventes pode apresentar também riscos ambientais dependendo do solvente a ser utilizado, pois gera efluentes que podem conter substâncias nocivas ao meio ambiente. Já a liquefação hidrotérmica é citada como uma tecnologia menos viável ao escalonamento para plantas industriais, por requer altos investimentos devido às condições de alta pressão, além de ser ambientalmente menos favorável por consumir quantidade elevada de água no seu processo (DOGU et al., 2021). Devido a esses aspectos, a pirólise é considerada uma tecnologia mais simples, flexível e adaptável e por esta razão é a mais utilizada e estudada (DAVIDSON et al., 2021; DOGU et al., 2021).

Ao contrário da reciclagem mecânica, a pirólise tem a capacidade de processar misturas de diferentes resíduos plásticos, desde embalagens até materiais mais complexos como borrachas, plásticos de equipamentos elétricos e eletrônicos, lixo hospitalar e plásticos de automóveis que são considerados tóxicos e contêm substâncias perigosas. A pirólise tolera ainda níveis consideráveis de contaminantes na alimentação. Por conta disso, esta é uma tecnologia atrativa em termos econômicos, visto que é reduzido o número de processos de tratamento prévio se comparado aos demais métodos de reciclagem.

Tabela 2. Demanda energética, eficiência energética e emissões de gases de efeito estufa (GEE) para a produção de polímero virgem e gasolina comparado com diferentes métodos de reciclagem de resíduos de plástico.

Processo	Consumo energético (MJ/kg)	Eficiência energética	Emissões GEE (kg CO ₂ /kg produto)	Produto final
Produção de polímero virgem	40	1,2	1,8	PP
Produção de gasolina	4,6	10	1,9	Combustível
Incineração de resíduo plástico sólido	0,02–0,03	3,7	3,2	Energia
Reciclagem mecânica de resíduo plástico sólido	9	5,3	0,6	PP
Extração com solvente de resíduo plástico sólido	1,8	26,7	0,5	PP
Pirólise de resíduo plástico sólido	3,6	11,7	Quantidade insignificante	Óleo de Pirólise
Liquefação hidrotérmica de resíduo plástico sólido	2,8	12	0,2–0,6	Nafta

Fonte: Adaptado de Dogu et al. (2021)

2.7 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

O consumo de plásticos aumentou de forma exponencial nos últimos 50 anos graças às suas diversas aplicabilidades e vantagens econômicas. Pelo efeito da pandemia da COVID-19, este aumento se intensificou nos anos de 2020 e 2021, principalmente devido ao consumo de máscaras descartáveis, entre outros equipamentos de proteção pessoal de material plástico, e ao aumento da utilização de embalagens plásticas para tele entrega de alimentos. O alto consumo leva à alta geração de resíduos, que atualmente, é principalmente destinado a aterros sanitários ou ainda descartado na natureza poluindo o meio ambiente.

Uma pequena parte do resíduo plástico é destinada à reciclagem mecânica. Entretanto esse processo de tratamento, entre outras desvantagens, não se aplica a todos os tipos de plásticos e necessita uma triagem e separação prévia, que não é realizado de forma eficiente na maioria dos países por ser um processo inviável economicamente.

Visto que o plástico possui muitas vantagens e é essencial na sociedade contemporânea, o estudo da pirólise é importante para aumentar o índice de reciclagem destes materiais no mundo proporcionando uma economia circular, em que seu uso se torna mais sustentável ao prolongar sua vida útil e retorná-lo para a cadeia de produção.

3 Metodologia

O presente trabalho foi baseado em uma revisão bibliográfica com foco em três etapas principais: caracterização do panorama de uso e descarte de plásticos no Brasil e no mundo, mapeamento de tecnologias de reciclagem química de plásticos existentes, e análise dos resultados de artigos científicos relacionados à tecnologia escolhida.

Para caracterizar o panorama de uso e descarte de plásticos no Brasil e no mundo e assim definir o foco do trabalho foi realizada uma busca por relatórios que apresentassem indicadores quantitativos de quais plásticos são mais utilizados e suas respectivas finalidades, assim como índices de reciclagem. Dados foram coletados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), que disponibiliza anualmente o perfil da produção, aplicação, reciclagem, entre outros indicadores, da cadeia de plásticos no Brasil; da Plastics Europe, que divulga relatórios anuais que apresentam a produção global de plásticos; da Braskem S.A, maior empresa petroquímica do Brasil, que publica os resultados operacionais da companhia trimestralmente.

Para escolha da tecnologia de reciclagem química de plásticos a ser estudada neste trabalho, primeiramente foi realizado um mapeamento das tecnologias existentes através da busca por artigos científicos na plataforma Science Direct. A busca foi realizada entre junho e julho de 2021 e utilizaram-se inicialmente as palavras chaves “*chemical recycling*” e “*plastic waste*”, ordenando os resultados por relevância. Após a análise dos resultados desta primeira busca em termos de tecnologias disponíveis na literatura, realizaram-se novas buscas com as palavras chaves “*pyrolysis*”, “*gasification*”, “*hydrocracking*” e “*depolymerisation*” combinadas com “*plastic waste*”. Com base nos critérios de geração de produtos para produção de novos plásticos, aplicabilidade técnica para processamento de mistura de plásticos, viabilidade econômica e quantidade de estudos divulgados, escolheu-se a pirólise como a tecnologia foco deste trabalho.

Após definição da tecnologia, através da leitura do título e resumo foram então coletados artigos científicos publicados nos anos de 2019, 2020 e 2021 e relacionados ao tema de reciclagem química de plásticos por pirólise. Através de planilhas do Excel, os artigos foram organizados e classificados de acordo com as informações que continham para serem posteriormente filtrados e utilizados na etapa de análise de dados.

Ao final das classificações foram selecionados 17 artigos científicos que continham dados para análises relacionadas aos rendimentos dos produtos de pirólise, fração dos componentes gasosos, tipos de reatores e parâmetros de operação.

Para uma análise mais assertiva, os dados de literatura obtidos para rendimento dos componentes da fração gasosa do produto da pirólise foram padronizados para fração mássica em relação à massa total da matéria-prima (X_i). Para isso, os resultados que apresentaram a composição dos componentes gasosos em fração mássica do gás (y_i) foram convertidos para fração mássica em relação à massa total x_i , através da Equação 1.

$$x_i = y_i * G \quad (1)$$

onde G é a fração mássica da fase gás no produto da pirólise.

Os artigos que apresentavam os dados de componentes gasosos em fração volumétrica foram convertidos para a fração desejada através das etapas que são apresentadas a seguir.

- 1) Assume-se que a mistura de gases possui comportamento ideal, em que a fração volumétrica é proporcional à fração molar.
- 2) Calcula-se a massa de cada componente através da Equação 2.

$$m_i = M_i * v_i \quad (2)$$

onde m_i é a massa, M_i é a massa molar e v_i é a fração volumétrica do componente gasoso i .

- 3) Calcula-se a massa total do gás, m , pelo somatório das massas de cada componente.
- 4) Calcula-se a fração mássica de cada componente no gás através da Equação 3.

$$y_i = \frac{m_i}{m} \quad (3)$$

- 5) Calcula-se a fração mássica de cada componente em relação à massa total da matéria-prima através da Equação 1.

4 Resultados e discussão

4.1 Panorama de uso e descarte de plásticos no Brasil e no mundo

A partir da pesquisa realizada à cerca do panorama da cadeia de plásticos, constatou-se que o continente asiático liderou a produção mundial de plásticos em 2019 (51 %), enquanto a região NAFTA (composta por Canadá, Estados Unidos e México) representou 19 % e a Europa 16 %.

No caso da Ásia, apesar da sua importância em termos de parcela da produção mundial, não foram encontradas informações unificadas que permitam avaliar o consumo geral por tipo de plástico no continente. Entretanto, na busca realizada, a China se destaca como o país de maior produção e consumo de plásticos no mundo. O PE, PP, PVC, PS e ABS (copolímero acrilonitrila butadieno estireno) são os cinco principais plásticos consumidos no país e contribuem para 74 % do consumo primário. De 1978 a 2017, PE e PP lideraram o consumo acumulado de 307 megatoneladas e 221 megatoneladas, respectivamente. O setor de embalagens representou 41 % do uso em 2017 e no acumulado representou 358 toneladas (JIANG et al., 2020).

Di et al. (2021) apontam que em 2015, o setor de embalagens representou 43,2% no uso de termoplásticos nos Estados Unidos, sendo PEBD/PEBDL, PEAD e PP as principais resinas destinadas para este setor. Em relação à produção de plásticos a partir de matéria-prima do petróleo, os autores apontam que 22,9 % foi destinado à produção de PEBD/PEBDL, 20 % a PEAD e 18,2 % a PP.

No continente europeu 39,6 % da produção foi destinada a embalagens em 2019, sendo principalmente PEBD/PEBDL, PP, PEAD e PET os polímeros mais utilizados para esta aplicação. Em segundo lugar, a construção civil demandou 20,4 % da produção, e a principal resina foi o PVC (PlasticsEurope, 2020).

O Brasil apresentou dados semelhantes em 2019, visto que 21 % do plástico consumido foi PP, seguido de PEBD/PEBDL (20,6 %), PVC (13,6 %) e PEAD (12,7 %). O PET representou apenas 5,4 % do plástico consumido. De acordo com os dados da Braskem, o PP, assim como o PE, foi destinado principalmente para o setor alimentício que engloba embalagens, enquanto o PVC para a construção civil (ABIPLAST, 2020).

Analisando o tempo de vida dos plásticos de cada setor econômico, tem-se que as embalagens, principalmente aquelas destinadas a alimentos, possuem o menor tempo de vida e o descarte após seu uso pode ser de poucos dias ou até minutos. Plásticos destinados para construção civil possuem o maior tempo de vida, em uma média de 35 anos. Com isso, pode-se afirmar que os principais plásticos descartados rapidamente no meio ambiente e com mais impacto em termos de acúmulo de resíduos plásticos, caso não passem por um processo de reciclagem, são o PE e o PP.

Com relação à reciclagem no Brasil, em 2019 apenas 145 mil toneladas de plástico foram recicladas, 1,3 % do total de lixo plástico gerado. O percentual de reciclagem mecânica (quantidade de plástico pós-consumo produzido reciclado em relação ao volume

de plástico pós-consumo gerado) foi de 24 %, sendo destes 42 % PET, 17 % PEBD/PEBDL, 16 % PP e 18 % PEAD (ABIPLAST, 2020).

A partir dos dados apresentados, é possível concluir que, entre as principais resinas produzidas, PE e PP possuem grande potencial para aumento do patamar de reciclagem tanto no Brasil quanto no mundo. No país, apenas 10,6 % do plástico produzido em 2019 foi a partir da reciclagem (Figura 7), indicando que ainda há uma significativa quantidade de resíduo que pode ser destinada à produção de novos plásticos.

4.2 Mapeamento de tecnologias de reciclagem química de plásticos existentes

No panorama descrito pela Tabela 2, a pirólise destaca-se por apresentar baixa ou nenhuma emissão direta de dióxido de carbono, que é considerado um gás poluente, exigir menos investimentos que as demais, e poder ser operada na pressão atmosférica e em temperaturas abaixo de 1000 °C. Além disso, a pirólise ainda produz monômeros de polietileno e polipropileno que podem ser reinseridos diretamente na cadeia produtiva do destes plásticos, nos reatores industriais de polimerização. Portanto, vê-se a pirólise como um processo com potencial para a reciclagem química de plásticos e que pode contribuir para aumentar a participação de reciclados na produção de plásticos e ações efetivas em termos de economia circular de ciclo fechado.

A importância da pirólise como alternativa para a reciclagem de plásticos é pelo interesse voltado a este processo na literatura recente. Este interesse é refletido na Tabela 3, que apresenta a quantidade de artigos publicados em 2019, 2020 e 2021 na plataforma Science Direct utilizando uma combinação de palavras chaves relacionadas aos diferentes processos de reciclagem química de plásticos. A pirólise se destaca como sendo a tecnologia com maior número de artigos de pesquisa e artigos de revisão publicados (4.404).

Tabela 3. Resultados da busca realizada por artigos de pesquisa e artigos de revisão publicados em 2019, 2020 e 2021 no Science Direct.

Palavras chaves	Quantidade de resultados
<i>Pyrolysis;plastic waste</i>	4.404
<i>Gasification;plastic waste</i>	194
<i>Depolymerisation;plastic waste</i>	270
<i>Hydrocracking;plastic waste</i>	153

Com base nisto, decidiu-se focar a etapa final da revisão na avaliação das informações disponíveis na literatura sobre os aspectos técnicos do processo de pirólise de plásticos, o qual se entende que pode contribuir para avaliações visando a sua implementação e para a definição de prioridades de pesquisa nesta área.

4.3. Pirólise de plásticos: variantes tecnológicas e principais parâmetros

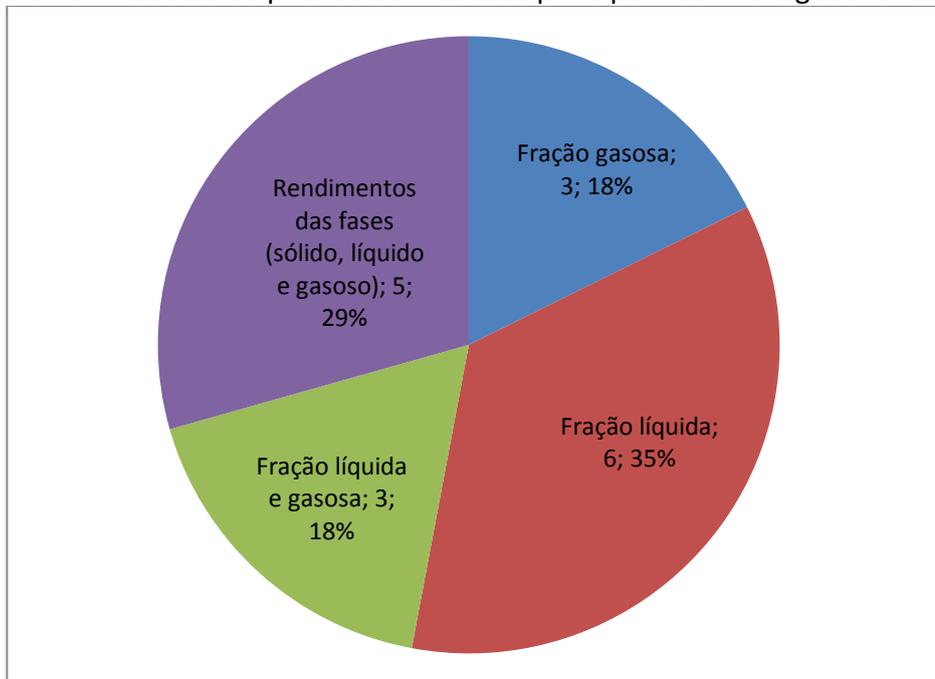
Para a avaliação das variantes do processo de pirólise e do efeito de suas principais variáveis foram analisados 17 artigos científicos publicados entre os anos de 2019 e 2021. Ao todo foram compilados 134 experimentos que variavam tipo de matéria-prima, reator, temperatura, tempo de reação ou catalisador. Em alguns artigos foram apresentados estudos para apenas um tipo de plástico, em outros, análises com diferentes tipos ou ainda mistura entre eles. Dos 17 artigos, em oito foram apresentados dados de PP, em oito de PEBD, em cinco de PEAD e em cinco de mistura de diferentes plásticos. Outros tipos de plásticos também foram analisados pelos autores dos artigos em questão, mas por não fazerem parte do foco deste trabalho, estes não foram considerados nas análises. Na Tabela 4 são apresentados os autores, o título e o tipo de plástico analisado para os artigos selecionados para as análises.

Tabela 4. Artigos selecionados e analisados no presente trabalho.

	Autores	Título	Plásticos
1	Palos et al. (2019)	Assessing the potential of the recycled plastic slow pyrolysis for the production of streams attractive for refineries	PEAD
2	Li et al. (2020)	Different reaction behaviours of light or heavy density polyethylene during the pyrolysis with biochar as the catalyst	PEAD, PEBD, mistura 50%/50%
3	Saeaug et al. (2021)	Catalytic pyrolysis of petroleum-based and biodegradable plastic waste to obtain high-value chemicals	PEAD, PEBD, PP
4	Cai et al. (2021)	Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al ₂ O ₃ catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms	PEAD, PEBD, PP
5	Zhou et al. (2021)	Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production	PEAD, PP
6	Huang et al. (2021)	Support effects on thermocatalytic pyrolysis-reforming of polyethylene over impregnated Ni catalysts	PEBD
7	Park et al. (2019) ^a	Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene	PEBD
8	Lee et al. (2021) ^a	Waste-to-Fuels: Pyrolysis of Low-Density Polyethylene Waste in the Presence of H-ZSM-11	PEBD
9	Luo et al. (2021)	Study on the reusability of kaolin as catalysts for catalytic pyrolysis of low-density polyethylene	PEBD
10	Klaimy et al. (2021)	Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – Effect of mixture composition	PEBDL, PP, PS, PET, mistura PE/PP
11	Aisien et al. (2021)	Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst	PP
12	Park et al. (2019) ^b	Activator-assisted pyrolysis of polypropylene	PP
13	Lee et al. (2021) ^b	Production of value-added aromatics from wasted COVID-19 mask via catalytic pyrolysis	PP
14	Kodera et al. (2021)	Energy- and economic-balance estimation of pyrolysis plant for fuel-gas production from plastic waste based on bench-scale plant operations	PP, mistura PP/PET
15	Maniscalco et al. (2021)	Slow pyrolysis of an LDPE/PP mixture: Kinetics and process performance	mistura PEBD 92,5%wt , PP 7,5%wt
16	Cocchi et al. (2020)	Catalytic Pyrolysis of a Residual Plastic Waste Using Zeolites Produced by Coal Fly Ash	mistura PE film 92–95 wt % , PP 3–5 wt %
17	Singh et al. (2019)	Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization	mistura PE, PP, PET, PS

Os produtos da pirólise de resíduos plásticos nos artigos estudados apresentaram-se na forma de gases, líquidos e/ou sólidos. A partir da leitura e identificação do objetivo de cada artigo, foi constatado que em 6 artigos, os autores direcionaram o estudo ao rendimento da fase líquida do produto da pirólise de resíduos plásticos, em 3 ao rendimento de gás, e outros 3 ao rendimento de líquido e gás (Figura 15). Este interesse na fração líquida está relacionado à possibilidade de sua utilização para combustíveis como gasolina, diesel e querosene, produtos de elevado valor agregado da indústria petroquímica. Entretanto, com o objetivo de reverter o resíduo plástico em monômeros para produção de polietileno e polipropileno, entre outros plásticos, neste trabalho também foi analisado o rendimento de eteno e propeno em relação ao total de produtos gerados na pirólise. Dos 17 artigos apresentados na Tabela 4, três não apresentaram estudos dos componentes da fase gasosa e dois não apresentaram dados suficiente para obtenção dos valores de fração mássica do eteno e do propeno, embora tenham estudado esses componentes. Sendo assim, apenas 12 artigos foram analisados nesta etapa, totalizando 77 experimentos compilados.

Figura 15. Produtos da pirólise de interesse principal nos 17 artigos analisados.



Conforme apresentado na revisão bibliográfica, a pirólise pode ser operada em diferentes reatores, variando-se tempo de reação, temperatura e utilização ou não de um catalisador. Em relação aos tipos de reatores, nos artigos foram estudados reatores tubular ou rotativo, leito fixo, leito fluidizado, tanque ou reator de bolas. Em dois artigos foram apresentados reatores secundários: ativador e reformador. Com relação ao tempo de reação, foram estudadas a pirólise rápida (*flash*) e a pirólise lenta. Os estudos ainda apresentaram pirólise sem ou com o uso de catalisadores, como zeólitas, resíduo do catalisador de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FC3R), MgO, caulim, biocarvão, Fe/Al₂O₃ e CFA. O aquecimento através da tecnologia de micro-ondas também esteve presente entre os artigos analisados. As temperaturas dos experimentos variaram de 300 °C a 900 °C. Na Tabela 5 estão apresentados o tipo de pirólise, o tipo de reator, o tipo

de catalisador e temperatura que foram utilizados em cada estudo analisado neste trabalho.

Os diferentes aspectos contemplados na Tabela 5 serão discutidos em detalhes nas Seções 4.3.1 a 4.3.4.

Tabela 5. Tipo de pirólise, reator, catalisador e temperatura utilizados nos artigos estudados.

	Autores	Pirólise	Reator	Catalisador	Temperatura Reator Principal (°C)
1	Palos et al. (2019)	Lenta/Térmica	Autoclave de aço inoxidável	Não utilizado	430, 460 e 490
2	Li et al. (2020)	Lenta/Térmica ou catalítica	Reator semi batelada de aço inoxidável	Biocarvão	500
3	Saeaug et al. (2021)	Lenta/Térmica ou catalítica	Reator de leito fixo tubular	Zeólita (Linde tipo A), FC3R e MgO	400, 450, 500, 550 e 600
4	Cai et al. (2021)	Lenta/Catalítica	Reator de leito fixo Quartzo vertical	Fe/Al ₂ O ₃	500
5	Zhou et al. (2021)	Lenta/Térmica ou catalítica	Reator de leito fixo aquecido por micro-ondas + Reator de leito fixo tubular catalítico	Zeólita (ZSM-5)	500, 560, 620 e 740
6	Huang et al. (2021)	Lenta/Catalítica	Reator de aço inoxidável tubular vertical + Reformador de Quartzo	Al ₂ O ₃ NiCaAl NiAl Ni/Al ₂ O ₃ Ni/CeO ₂ Ni/Y ₂ O ₃ Ni/SiO ₂ Ni/MgO Ni/ZSM-5 Ni/TiO ₂	500
7	Park et al. (2019) ^a	Lenta/Térmica	Reator de Rosca (ativador) + Reator de leito fluidizado	Não utilizado	654 até 736
8	Lee et al. (2021) ^a	Lenta/Térmica ou catalítica	Forno tubular de Quartzo	Zeólita (H-ZSM-11)	500, 600, 700, 800 e 900
9	Luo et al. (2021)	Lenta/Catalítica	Forno tubular de Quartzo	Caulim	600
10	Klaimy et al. (2021)	Rápida/Térmica	Forno tubular de aço inoxidável	Não utilizado	550 e 600
11	Aisien et al. (2021)	Lenta/Térmica ou catalítica	Forno vertical de argila	FC3R	300, 350, 375 e 400
12	Park et al. (2019) ^b	Lenta/Térmica	Reator de Rosca (ativador) + Reator de leito fluidizado	Não utilizado	620 até 770
13	Lee et al. (2021) ^b	Rápida/Catalítica	Reator tipo U de leito fixo + Reator de leito fixo tubular catalítico	Zeólitas (ZSM-5, Y, Beta e Al-MCM-41)	450, 500, 550 e 600
14	Kodera et al. (2021)	Lenta/Térmica	Forno rotativo de aço inoxidável	Não utilizado	650
15	Maniscalco et al. (2021)	Lenta/Térmica	Autoclave semi batelada	Não utilizado	420, 450 e 500
16	Cocchi et al. (2020)	Lenta/Térmica ou catalítica	Reator de leito fixo tubular de Quartzo	CFA ¹ , NaX/CFA ² e HX/CFA ³	450
17	Singh et al. (2019)	Rápida ou lenta/Térmica	Reator semi batelada	Não utilizado	500

¹ Cinzas volantes de carvão² CFA que passou por reação de fusão com NaOH e posteriormente tratamento hidrotérmico³ NaX/CFA que passou por processo de acidificação

4.3.1 Efeito da temperatura

Dentre os artigos analisados neste trabalho, em alguns estudos foram realizados experimentos a diferentes temperaturas para evidenciar o efeito desta no rendimento dos gases e na sua composição. O efeito da temperatura na pirólise individual de plásticos de PP, PEAD e PEBD foi testado por Saeang et al. (2021). Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo tubular nas temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C, sem o uso de catalisador. Para PP, o aumento da temperatura até 450 °C levou ao aumento do rendimento de gases (atingindo o máximo de 51 %), até 550 °C diminuiu para 24,7 %, e voltou a aumentar em 600 °C para 46 %. O mesmo comportamento oscilatório do rendimento de gases também foi observado para os demais plásticos. Para PEAD, o rendimento máximo de 65 % também foi atingido a 450 °C. Para PEBD, o aumento da temperatura de 400 °C a 450 °C e de 500 °C a 600 °C resultou no aumento do rendimento, e de 450 °C a 500 °C houve uma diminuição. O rendimento máximo de 52,5 % foi atingido em 600 °C. Os autores não realizaram análises de composição dos gases gerados.

A pirólise lenta do PEAD em um reator autoclave nas temperaturas de 430, 460 e 490 °C com diferentes tempos de operação foi analisada por Palos et al. (2019). Os autores constataram que o aumento da temperatura levou ao aumento do rendimento de gases e da fração de eteno e propeno. O rendimento máximo de eteno e propeno (20,1% em massa) foi atingido a 490 °C em 60 minutos de reação. Foi observado ainda que aumento da temperatura também resultou em reações secundárias entre os componentes de cadeia menores, aumentando a geração de sólidos constituídos por hidrocarbonetos de cadeias maiores.

Zhou et al. (2021) utilizaram um reator de leito fixo vertical de cerâmica recheado com bolas de carboneto de silício e aquecido por micro-ondas, seguido de um reator de leito fixo catalítico tubular horizontal, para testar o efeito da temperatura e do catalisador de zeólita (ZSM-5). Os autores observaram que a tecnologia de aquecimento por micro-ondas garante taxas de aquecimento mais rápidas e seletivas que o aquecimento convencional, sendo interessante para misturas de plásticos com temperaturas de degradação muito distintas, como é o caso do PVC que apresenta baixa temperatura de degradação frente ao PP e ao PE. Os autores analisaram o efeito da temperatura na pirólise não catalítica de PEBD e observaram o aumento do rendimento de gases de 500 a 740 °C. Como o objetivo do trabalho era a produção de combustíveis líquidos, os componentes dos gases foram analisados somente na temperatura de 600 °C, na qual o rendimento de líquido foi máximo. Entretanto, para uma análise mais assertiva em relação ao rendimento de eteno e propeno nas melhores condições operacionais, seria necessário realizar análises também na temperatura de 740 °C onde o rendimento de gases foi máximo (74,6 %). Assim, um melhor entendimento quanto ao comportamento de eteno e propeno frente ao aumento de temperatura no equipamento utilizado neste estudo poderia ser constatado.

Klaimy et al. (2021) utilizaram o método da pirólise rápida em um forno tubular com PP e PEBDL individualmente e ainda com uma mistura 50:50 destes. Os autores identificaram que o aumento da temperatura de 550 °C para 600 °C não gerou alteração no rendimento de gases para o PP, mas aumentou no caso do PE e para a mistura. No estudo foi identificado ainda que a pirólise da mistura dos polímeros gerou mais gases do que a pirólise dos polímeros individualmente. Embora o aumento da temperatura cause a quebra

das ligações C-C, as moléculas menores podem interagir e formar cadeias maiores de gases condensáveis em um tempo de residência maior. Por isso, os autores sugeriram que para maximizar o rendimento de eteno e propeno seria necessário elevar a temperatura, porém mantendo o tempo de residência baixo. Klaimy et al. (2021) não apresentaram análises dos componentes gasosos.

O rendimento de gases da pirólise de PP em um reator batelada de forno vertical foi analisado por Aisien et al. (2021) em temperaturas baixas de 300, 350, 375 e 400 °C, com e sem o uso de catalisador gasto proveniente do craqueamento catalítico em leito fluidizado (FC3R). O FC3R é um resíduo gerado em refinarias e indústrias petroquímicas no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado para obtenção de frações de massa molar específicas do petróleo. Geralmente esses catalisadores são constituídos principalmente de sílica e alumina e são rapidamente substituídos durante o processo de craqueamento por possuírem um baixo tempo de vida útil, o que leva a geração de uma quantidade significativa de resíduo nessas indústrias (PAYÁ et al., 1999). Esse resíduo pode ser então reutilizado como catalisador de baixo custo para outros fins, como na reciclagem química de plásticos.

Tanto na pirólise térmica sem catalisador quanto na pirólise catalítica com diferentes razões de FC3R/PP realizadas por Aisien et al. (2021), o aumento da temperatura resultou em diminuição do rendimento de gases, sendo o máximo atingido em 300 °C (24% em massa na pirólise térmica e 33% na catalítica com a razão de 0,1 FC3R/PP). Esses autores também não realizaram análises dos componentes gasosos.

Park et al. (2019)^b realizaram a pirólise do PP utilizando um reator de rosca com função de ativador (enfraquecendo as ligações da cadeia polimérica) e posteriormente um reator de leito fluidizado. Foi observado que o aumento da temperatura do ativador de 26 a 400 °C levou ao aumento do rendimento de gases de 68 a 80 %, respectivamente, mas diminuiu a fração de eteno e propeno de 23,7 a 21,5 %, respectivamente. Essa diminuição no rendimento de olefinas foi atribuído ao favorecimento da quebra em cadeias menores (hidrogênio e metano) com o aumento da temperatura do ativador, que leva à vibração de um maior número de ligações da cadeia polimérica. O aumento da temperatura na zona de borbulhamento e na zona de *freeboard* também levou à diminuição no rendimento de gases, assim como na fração de eteno e propeno. Paralelamente à quebra das cadeias em hidrogênio e metano, os autores observaram que reações de Diels–Alder formam poliaromáticos (componentes da fase líquida) a temperaturas elevadas.

Também utilizando um reator de rosca como ativador e um reator de leito fluidizado, Park et al. (2019)^a apresentaram o estudo da pirólise do PEBD. O aumento da temperatura do ativador levou ao aumento do rendimento de gases, e diferentemente do que ocorreu na pirólise de PP, houve o aumento da fração de eteno e propeno. O aumento da temperatura do leito fluidizado, de 653 °C para 731 °C, não levou a grandes variações no rendimento de gases (0,2 % de diminuição), porém aumentou a fração de eteno e propeno em 7 %.

A análise do rendimento e dos componentes de gases da pirólise de PEBD foi realizada por Lee et al. (2021)^a em um forno tubular de quartzo nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900 °C com e sem o uso de catalisador de zeólita. Na pirólise térmica o aumento da

temperatura em todos os intervalos, levou ao aumento no rendimento de gases, assim como na fração de eteno e propeno. Já na pirólise catalítica, o rendimento de gases apresentou oscilação, diminuindo de 81,7 % em 500 °C para 80 % em 800 °C e subindo novamente em 900 °C para 82,9 %. A fração de eteno e propeno apresentou crescimento de 39,9 % em 500 °C para 65 % em 900 °C. O mesmo comportamento do rendimento de gases com o aumento da temperatura foi identificado nos estudos comentados anteriormente (Zhou et al., 2021; Saeung et al., 2021; Park et al., 2019^a).

Motivados pelo aumento do uso de máscaras durante a pandemia da covid-19, Lee et al. (2021)^b realizaram experimentos com máscaras (compostas majoritariamente por PP) em um reator de leito fixo tipo U em série com um reator tubular catalítico nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C. O aumento da temperatura do reator de 450 °C até 550 °C diminuiu o rendimento de gases de 24,2 % para 8,9 %, e em 600 °C retornou a aumentar, mas somente para 16,6 %. Este comportamento oscilatório para PP está de acordo com os resultados obtidos por Saeung et al. (2021) que utilizam um reator semelhante, conforme comentado previamente. O menor rendimento obtido por Lee et al. (2021)^b pode ter sido afetado pelo menor tempo de reação (30 minutos) se comparado a Saeung et al. (2021) (60 minutos). Os componentes dos gases não foram analisados por Lee et al. (2021)^b em diferentes temperaturas, apenas na temperatura de 600 °C com o uso de diferentes catalisadores. Para uma melhor análise quanto ao rendimento de eteno e propeno, seria necessária também a análise dos componentes na temperatura de 450 °C, que apresentou o máximo rendimento de gases no estudo de Lee et al. (2021)^b.

Maniscalco et al. (2021) realizaram o estudo da pirólise da mistura de 92,5 % de PEBD e 7,5 % em massa de PP. Os experimentos foram realizados em um reator semi batelada autoclave nas temperaturas de 420, 450 e 500 °C. Os rendimentos de gases não apresentaram diferenças significativas entre as temperaturas. O máximo de 38 % foi atingido a 450 °C. A 420 °C o rendimento foi de 37 % e a 500 °C de 34 %. Por outro lado, a fração de eteno aumentou com o aumento da temperatura, enquanto a fração de propeno não foi reportada. Possivelmente, o aumento da temperatura levou à quebra das moléculas de propano em eteno e metano, visto que a fração de propano diminuiu e as de eteno e metano aumentaram.

4.3.2 Efeito do catalisador

Dos 17 artigos selecionados para este trabalho, em 10 foram apresentadas análises utilizando catalisadores. Li et al. (2020) estudaram o efeito do biocarvão como catalisador da pirólise individual de PEAD, PEBD e na mistura destes na razão 50:50. Os experimentos foram realizados em um reator semi batelada de aço inoxidável na temperatura de 500 °C. Para a pirólise de PEBD o uso do biocarvão aumentou o rendimento de gás de 18,3 % (pirólise térmica) para 25,4 % (catalítica). Já para o PEAD e para a mistura, a pirólise catalítica resultou em menor rendimento de gases do que a térmica. De 20,1 % a 15,7 % para PEAD e de 29,1 % a 24,6 % para a mistura. O estudo não apresentou dados referentes às frações de olefinas dos gases.

Saeung et al. (2021) estudaram o efeito de diferentes catalisadores (zeólita Linde tipo A, FC3R e MgO) na pirólise de PP, PEAD e PEBD na temperatura de 600 °C. Para PP e PEBD, o uso de catalisadores aumentou o rendimento de gases, em especial a zeólita, resultando

em 65 % para PP e 66 % para PEBD. Entretanto, para PEAD, o melhor rendimento de gases foi a partir da pirólise térmica (52,4 %).

Zhou et al. (2021) analisaram a presença do catalisador de zeólita (ZSM-5) na pirólise do PEAD a 620 °C e foi constatado que a pirólise catalítica aumentou o rendimento de gases para 42 % de 37 % da pirólise térmica. Visto que as análises dos componentes foram realizadas somente para a pirólise térmica, não foi possível identificar o comportamento de eteno e propeno com o uso de zeólita, neste estudo.

Huang et al. (2021) avaliaram o efeito de catalisadores à base de níquel com substâncias de suporte (Al_2O_3 , MgO , CeO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e ZSM-5) e catalisadores comerciais (NiAl e NiCaAl) na pirólise de PEBD utilizando um reator de aço inoxidável tubular vertical a 500 °C e um reformador de quartzo a 800°C. O uso de Ni aumentou a formação de gases de 17,5 % (Al_2O_3) para 35,7 % (Ni/ Al_2O_3), assim como a fração de eteno e propeno. Entre todos os experimentos, para o catalisador à base de Ni/ CeO_2 foi obtida a maior quantidade de gases (36,8 %), mas a fração de eteno e propeno foi de 19,6 %. Embora o rendimento de gases tenha sido menor (35,4 %), a maior fração de eteno e propeno foi 21,2 % com o catalisador comercial NiAl. Desconsiderando os catalisadores comerciais, todos os demais catalisados à base de Ni apresentaram valores semelhantes de fração de eteno e propeno, sendo o mínimo de 16,6 % (Ni/ZSM-5) e o máximo 20,2 (Ni/ Al_2O_3).

O uso de zeólita H-ZSM-11 como catalisador na pirólise de PEBD foi avaliado por Lee et al. (2021)^a. Os autores obtiveram aumentos significativos tanto na geração de gases quanto na fração de eteno e propeno com a utilização do catalisador. A 900 °C a pirólise catalítica apresentou rendimento de gases de 49,3 % acima da térmica na mesma temperatura. Com relação à fração de eteno e propeno o aumento foi de 42 %. O estudo comprova a eficiência do catalisador de zeólita na produção de eteno e propeno, assim como na geração de gases de modo geral.

O efeito do catalisador de caulim em diferentes tamanhos de partículas foi testado por Luo et al. (2021) na pirólise de PEBD utilizando um reator de forno tubular de quartzo na temperatura de 600 °C. Os resultados mostraram que o uso do catalisador aumentou o rendimento de gases até 31,8 % em relação à pirólise térmica que rendeu 26 %. Os autores apresentaram apenas a fração de hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Sendo assim, não foi possível analisar o efeito do tamanho das partículas de caulim na geração de eteno e propeno através deste estudo.

Os experimentos realizados por Aisien et al. (2021) com FC3R na pirólise de PP apresentaram rendimentos de gases superiores aos da pirólise térmica. Também foi possível observar que quanto maior a razão FC3R/PP utilizada, maior foi o rendimento.

Lee et al. (2021)^b analisaram o rendimento da pirólise rápida testando quatro diferentes catalisadores de zeólita (ZSM-5, Y, Beta e Al-MCM-41) na temperatura de 550 °C. A aplicação de qualquer um dos catalisadores aumentou o rendimento de gases em comparação com a pirólise térmica na mesma temperatura. A maior produção de gases (51,1 % wt) foi com a utilização da zeólita Beta, seguido do Al-MCM-41 (48,7 % wt). Embora a zeólita Beta tenha produzido mais gases, a fração de eteno e propeno foi de apenas

12,6 %, enquanto que com o Al-MCM-41, foi de 21,4 %. Para investigar o melhor resultado para a produção de eteno e propeno, teria sido adequado que os autores tivessem realizado experimentos com os catalisadores na temperatura de 450 °C, onde ocorreu o maior rendimento de gases no processo térmico.

Cinzas volantes de carvão (CFA) são resíduos sólidos provenientes da combustão ou gaseificação de carvão em plantas industriais para geração de energia térmica ou vapor de alta pressão. Este material foi utilizado na síntese de catalisadores de zeólita e testadas na pirólise da mistura de plásticos por Cocchi et al. (2020). A mistura consistia 92-95 % em massa de filmes de PE e 3-5 % de PP. Os experimentos foram realizados em um reator tubular de quartzo na temperatura de 450 °C. Os resultados indicaram que o uso de catalisador aumentou o rendimento de gases, assim como a fração de eteno e propeno. O maior rendimento e a maior fração ocorreram no experimento utilizando NaX/CFA (CFA que passou por reação de fusão com NaOH e posteriormente tratamento hidrotérmico).

4.3.3 Efeito do tipo de reator

Os produtos provenientes da pirólise de resíduos plásticos também dependem do tipo de reator utilizado. Em nenhum dos artigos encontrados foi analisado o efeito do uso de diferentes reatores com uma mesma matéria prima, mesma temperatura e mesmo tempo de reação. Desta forma, não foi possível fazer uma análise comparativa sobre qual seria a melhor opção de reator para rendimento de gases e olefinas. A partir dos dados compilados foi possível observar que nos estudos que utilizaram um ativador antes do reator de pirólise (Park et al., 2019)^a foram obtidos rendimentos mais altos de gases se comparado com outro estudo de PEBD a altas temperaturas sem o uso de catalisador (Lee et al., 2021)^a.

Zhou et al. (2021) alegam ainda que reatores que utilizam a tecnologia de micro-ondas podem ser utilizados em escala industrial, enquanto reatores batelada ou de leito fixo, dificilmente são escalonáveis, devido ao seu custo. Os autores ainda apontam que industrialmente é de interesse reatores que operem de forma contínua, como fornos helicoidais horizontais, reatores de leito fluidizado ou fornos rotativos.

4.3.4 Discussão geral e comparativa

Foi observado que para a maior parte dos estudos analisados neste trabalho os rendimentos de produto na gasosa foram baixos (Figura 16), visto que dos 134 experimentos, 47 (35 %) apresentaram um rendimento de gás maior que 50 % e apenas nove (6,7 %) maior que 80 %.

Na Tabela 6 estão apresentados os experimentos que resultaram em rendimento de gases superior a 80 %. Conforme apresentado na Seção 4.3.1 o rendimento de gases não é necessariamente maximizado a altas temperaturas. Nos nove experimentos apresentados na Tabela 6, as temperaturas de operação do reator principal variaram entre 500 e 900 °C. Além disso, o uso de catalisadores também não foi um fator determinante, visto que somente cinco desses experimentos utilizaram catalisador. Para os artigos analisados neste trabalho, como em apenas três artigos (Lee et al., 2021^a; Park et al., 2019^b; Singh et al., 2019) foram obtidos resultados acima de 80 % de rendimento gasoso, foi possível concluir

que o tipo de reator, o tipo de pirólise e a composição da matéria prima utilizada tiveram papéis mais relevantes no rendimento de gases do que a temperatura e o catalisador.

Figura 16. Quantidade de experimentos por faixa de rendimento de gás (wt%) do produto da pirólise.

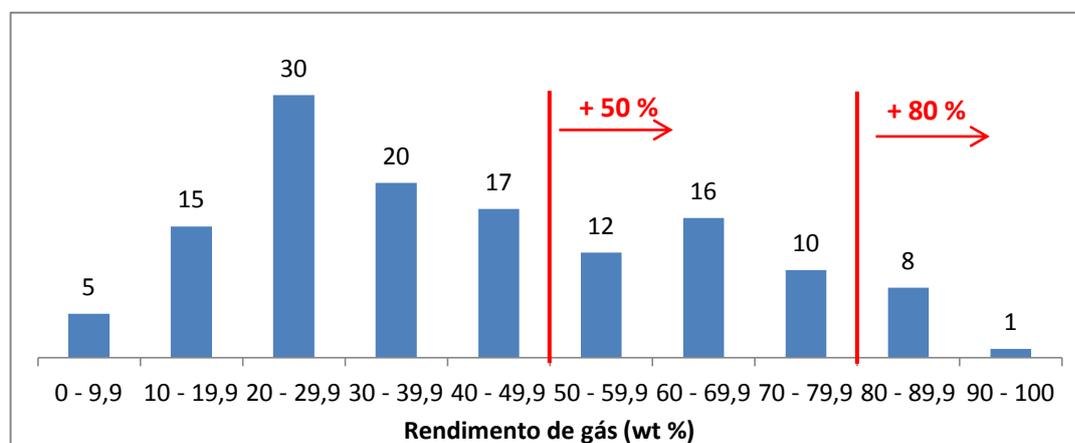


Tabela 6. Experimentos que apresentaram rendimento de gases superior a 80 %.

Autores	Plástico	Rendimento Gás (wt,%)	Pirólise	Reator	Catalisador	Temperatura (°C)
Singh et al. (2019)	Mistura	91	Rápida/Térmica	Reator semi batelada	Não utilizado	500
Lee et al. (2021) ^a	PEBD	82,8	Lenta/Catalítica	Forno tubular de Quartzo	Zeólita (H-ZSM-11)	900
Lee et al. (2021) ^a	PEBD	81,6	Lenta/Catalítica	Forno tubular de Quartzo	Zeólita (H-ZSM-11)	500
Lee et al. (2021) ^a	PEBD	81,4	Lenta/Catalítica	Forno tubular de Quartzo	Zeólita (H-ZSM-11)	600
Park et al. (2019) ^b	PP	81,1	Lenta/Térmica	Reator de Rosca (ativador) + Reator de leito fluidizado	Não utilizado	712,6
Lee et al. (2021) ^a	PEBD	80,8	Lenta/Catalítica	Forno tubular de Quartzo	Zeólita (H-ZSM-11)	700
Park et al. (2019) ^b	PP	80,4	Lenta/Térmica	Reator de Rosca (ativador) + Reator de leito fluidizado	Não utilizado	621
Park et al. (2019) ^b	PP	80,1	Lenta/Térmica	Reator de Rosca (ativador) + Reator de leito fluidizado	Não utilizado	717,6
Lee et al. (2021) ^a	PEBD	80	Lenta/Catalítica	Forno tubular de Quartzo	Zeólita (H-ZSM-11)	800

O maior rendimento de gases foi de 91 % do artigo de Singh et al. (2019). Neste trabalho foi avaliado o rendimento de cada fase do produto da pirólise de uma mistura de plásticos de 58,6 % de PE (PEAD e PEBD), 26,9 % de PP, de 5,6 % de PET e 8,8 % de PS, sendo todos os percentuais em massa. O experimento foi realizado através da pirólise rápida a uma taxa de aquecimento de 20 °C/ms, em um reator batelada a 500 °C, sem o uso de catalisador. No mesmo trabalho, foram feitos outros dois experimentos através da pirólise lenta, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min resultando em rendimentos da fase gasosa de 14,2% e 10,5%, respectivamente. Os autores concluíram que a pirólise rápida aumenta significativamente o rendimento de gases.

Palos et al. (2019) estudaram o rendimento de gases de PEAD com uso de tanque batelada e 490 °C em pirólise lenta (15 °C/min) e obtiveram rendimento máximo de 66,9 %.

Considerando que nos dois últimos estudos discutidos foram utilizados parâmetros de operação muito parecidos, é possível inferir que o método de pirólise rápida pode ter sido o principal fator que levou o experimento de Singh et al. (2019) a apresentar o máximo rendimento de gases entre os artigos analisados neste trabalho.

Lee et al. (2021)^a obtiveram 82,8 % de rendimento de gases no experimento da pirólise de PEBD, operado em um forno tubular de quartzo a 900 °C, com o uso do catalisador de zeólita H-ZSM-11. Além disso, foram obtidos rendimento de gases de 81,6 % operando a 500 °C, 81,4 % a 600 °C, 80,8 % a 700 °C e 80 % a 800 °C. Em todos os experimentos usando o catalisador de zeólita o rendimento de gases foi superior a 80 %. Conforme comentado previamente, o uso de catalisador aumentou o rendimento de gases, entretanto o aumento de temperatura da pirólise catalítica não garantiu um aumento diretamente proporcional dos gases. Contudo, na pirólise térmica, o aumento da temperatura aumentou o rendimento de gases.

Saeung et al. (2021) realizaram experimentos com diferentes catalisadores na pirólise do PEBD. Os autores também constataram que o uso do catalisador de zeólita resultou em um maior rendimento de gases frente à pirólise térmica e à pirólise realizada com os demais catalisadores (FC3R e MgO). A 600 °C com o uso da zeólita, o rendimento de gases foi de 66 %.

Nos trabalhos de Lee et al. (2021)^a e Saeung et al. (2021), a pirólise foi realizada em um reator do tipo forno tubular. As diferenças entre os experimentos foram a taxa de aumento de temperatura e o tempo de reação. Lee et al. (2021)^a utilizaram uma taxa de 10 °C/min e não apresentaram o tempo de reação explicitamente, apenas informaram que a temperatura final foi de 600 °C. Supondo que a temperatura inicial era de 25°C, o tempo de reação até a temperatura desejada foi de 57,5 minutos. Saeung et al. (2021) por outro lado utilizaram uma taxa de 5 °C/min e ao atingir a temperatura de 600 °C, a reação isotérmica foi mantida por mais 60 minutos. Supondo que a temperatura inicial foi de 25°C, a reação não isotérmica durou 115 minutos, totalizando 175 minutos de experimento. Assim, uma taxa de aumento de temperatura mais rápida e o menor tempo de reação podem ter levado ao maior rendimento de gases no trabalho apresentado por Lee et al. (2021)^a.

Park et al. (2019)^b obtiveram 81,1 % de rendimento de gases da pirólise de PP, muito próximo ao resultado obtido por Lee et al. (2021)^a. Neste estudo, não foram utilizados catalisadores, mas foi testado o efeito da utilização de um ativador antes do reator principal. O ativador a uma temperatura de 300 °C, abaixo da temperatura de degradação, cumpre o papel de enfraquecer as ligações de PP para facilitar a quebra das moléculas durante a pirólise no reator de leito fluidizado, produzindo hidrocarbonetos menores e hidrogênio. A utilização de processos anteriores à pirólise, como apresentado por Park et al. (2019)^b, é uma alternativa para aumentar o rendimento de gases da pirólise. Porém, o investimento nos equipamentos e o gasto energético se tornam maiores com o uso de dois reatores.

Para identificar o processo com maior rendimento dos monômeros de interesse, as frações mássicas do eteno e do propeno em relação a todo produto de pirólise (gás, líquido e sólido) foram somadas, compiladas e analisadas para cada experimento. De forma geral, observou-se que um alto rendimento de gases não garantiu um alto rendimento de eteno e propeno.

Entre os experimentos de pirólise para o PP, Park et al. (2019)^b obtiveram o maior rendimento de gases 81,1 %, entretanto neste experimento, a fração mássica de eteno e propeno somadas foi de 29,6 %, enquanto que no experimento com rendimento de gases de 72,4 %, obtiveram o maior rendimento de eteno e propeno, de 38,1 %. As diferenças entre estes dois experimentos, que foram identificados como 9 e 8, respectivamente, foram o meio fluidizante, o tempo de residência do vapor, e a temperatura de *freeboard*. Os parâmetros e os resultados encontrados pelos autores dos dois experimentos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados dos Experimentos 8 e 9 apresentados por Park et al. (2019)^b.

Experimento	8	9
Meio fluidizante	N ₂	P.G.*
Tempo de residência do vapor (s)	0,91	1,54
Temperatura Reator Ativador (°C)	292,3	293
Temperatura Reator Principal (°C)	737,2	712,6
Temperatura <i>freeboard</i> (°C)	766,6	397,6
Eteno, C ₂ H ₄ (%)	18,51	9,23
Propeno, C ₃ H ₆ (%)	19,63	20,36
Eteno + Propeno (%)	38,14	29,59
Rendimento Gás (%)	72,37	81,1

*Produto gasoso

Embora o aumento da temperatura de *freeboard* diminua o rendimento de gases e olefinas (eteno e propeno), essa diminuição foi compensada pela diminuição no tempo de residência que acarretou em uma diminuição da formação de aromáticos, através de reações de Diels–Alder, e no aumento do rendimento de olefinas. Além disso, a utilização de N₂ como gás do meio fluidizante diminuiu a formação de gases no geral, mas foi apontado pelos autores como um fator que aumentou o rendimento de olefinas devido ao efeito de diluição do N₂. Embora o Experimento 8 tenha apresentado uma leve baixa em

propeno, o rendimento de eteno dobrou em relação ao experimento 9. Sendo assim, para um maior rendimento de propeno e eteno a partir de PEBD, a utilização do ativador, com N_2 como meio fluidizante, e um tempo de residência baixo foram identificadas como as condições mais adequadas, considerando os trabalhos analisados.

Para os experimentos de pirólise de PEAD, as maiores frações mássicas de eteno e propeno foram 20,1 % e 20 %, obtidas por Palos et al. (2019) e Zhou et al. (2021), respectivamente (Tabela 8). Embora no segundo trabalho o rendimento de gases foi de apenas 37,6 %, a fração de eteno e propeno no produto total foi praticamente equivalente ao primeiro. Palos et al. (2019) realizaram os experimentos em um reator batelada, nas temperaturas de 430, 460 e 490 °C, variando o tempo de reação em 15, 37,5 e 60 minutos. O maior rendimento de gases e a maior fração mássica de eteno e propeno foram obtidos na maior temperatura e no maior tempo de reação. Nesta faixa de temperatura, o aumento da temperatura favoreceu a formação de gases e dos componentes de interesse.

No trabalho de Zhou et al. (2021) foi utilizada a tecnologia de micro-ondas para o aquecimento do reator de pirólise. Esta tecnologia permite um tempo de residência menor (90 segundos), que conforme visto anteriormente, favorece a formação de olefinas (eteno e propeno). Neste estudo, embora a análise de componentes tenha sido realizada a 600 °C, o maior rendimento de gases da pirólise de PEAD foi a 740 °C. Sendo assim, para se obter maiores concentrações de eteno e propeno, seria necessário realizar as análises dos componentes nesta temperatura.

Tabela 8. Experimentos de pirólise de PEAD com maior rendimento de eteno e propeno.

Autor	Palos et al. (2019)	Zhou et al. (2021)
Pirólise	Lenta/Térmica	Lenta/Térmica
Reator	Autoclave de aço inoxidável	Reator de leito fixo aquecido por micro-ondas + Reator de leito fixo tubular catalítico
Catalisador	Não utilizado	Não utilizado
Temperatura (°C)	490	620
Tempo (min)	60	60
Eteno, C_2H_4	6,5	8,6
Propano, C_3H_8	18,6	1,4
Propeno, C_3H_6	13,6	11,3
Eteno + Propeno	20,1	20
Rendimento Gás (wt %)	66,9	37,6

Entre os autores que apresentaram resultados para a pirólise de PEBD, Lee et al. (2021)^a obtiveram o maior rendimento de eteno e propeno. Utilizando um forno tubular de quartzo na temperatura de 900 °C, com catalisador de zeólita, os autores obtiveram uma fração de eteno e propeno de 65 % dos produtos totais. No estudo foi comparada a pirólise térmica com a pirólise catalítica e foi identificado o aumento do rendimento de gases com o uso do catalisador. Entretanto, aumentando a temperatura de 500 °C até 800 °C na pirólise catalítica, observou-se a diminuição no rendimento de gases. Comportamento oposto foi observado para a soma das frações de eteno e propeno, que aumentaram com o

aumento da temperatura de operação do reator. Embora a fração de eteno tenha diminuído até a temperatura de 800 °C, a de propeno apresentou crescimento (Tabela 9).

Luo et al. (2021) também estudaram a pirólise de PEBD com reator de forno tubular de quartzo a 600 °C, porém utilizaram caulim como catalisador. O rendimento máximo de gases foi de 31,8 %, e o estudo não apresenta resultados em relação ao rendimento dos gases eteno e propeno. Lee et al. (2021)^a obtiveram um rendimento de 25,7% na pirólise térmica, e 81,5 % na catalítica, utilizando a mesma temperatura em ambos os processos (600 °C). Isto indica que, possivelmente, o uso do catalisador de zeólita se apresenta mais eficiente que o caulim.

Park et al. (2019)^a apresentaram em outro estudo, a pirólise de PEBD com o uso de ativador previamente ao reator principal de leito fluidizado. O rendimento máximo de gases foi de 74,6 %, com fração de eteno e propeno de 47,4 %. Neste experimento o leito fluidizado foi operado a 736 °C, sendo a principal diferença entre os demais experimentos foi a utilização de N₂ como meio fluidizante. Os autores, assim como no estudo da pirólise de PP (PARK et al., 2019^b), indicaram que o nitrogênio age como diluidor inibindo a reação entre olefinas para formar cadeias maiores que compõem o óleo, desta forma, o seu uso aumenta o rendimento de gases, incluindo o aumento de eteno e propeno. Pela análise dos resultados apresentados nos estudos citados, é possível inferir que maiores rendimentos de eteno e propeno são esperados em temperaturas de 800 e 900 °C (PARK et al., 2019^a).

Tabela 9. Temperatura de operação, tipo de catalisador e rendimento para os gases nos experimentos apresentados por Lee et al. (2021)^a, utilizando forno tubular de quartzo.

Pirólise	Catalisador	Temperatura Reator principal (°C)	Eteno C ₂ H ₄	Propano C ₃ H ₈	Propeno C ₃ H ₆	Eteno + Propeno	Rendimento Gás (wt%)
Térmica		500	4,4	7,1	6,1	10,5	24,6
Térmica		600	4,4	7,4	7	11,4	25,7
Térmica		700	5,4	7,7	8,1	13,5	28,5
Térmica		800	9,7	5,4	7,8	17,4	29,3
Térmica		900	14,5	4,2	8,4	22,9	33,6
Catalítica	H-ZSM-11	500	29,2	38,8	10,7	39,9	81,7
Catalítica	H-ZSM-11	600	16,8	22,7	39,8	56,6	81,5
Catalítica	H-ZSM-11	700	17,2	22,4	39,2	56,4	80,9
Catalítica	H-ZSM-11	800	13,4	16,2	48,8	62,3	80
Catalítica	H-ZSM-11	900	15,6	15,7	49,4	65	82,9

Em relação aos artigos que retratam experimentos com misturas de plásticos, Singh et al. (2019) obtiveram rendimento de gases de 91 % através da pirólise rápida a 500 °C, sem o uso de catalisador. Entretanto, os autores não indicaram todos os componentes gasosos do experimento em questão. Sendo assim, não foi possível realizar uma análise assertiva quanto à fração de eteno e propeno gerada. Os demais experimentos que foram realizados por Cocchi et al. (2020) apresentaram rendimentos gasosos baixos, de no máximo 42 % e fração de eteno e propeno de 12,5 %. Maniscalco et al. (2021) obtiveram o máximo de

5,9 % de eteno e propeno. Nesses três estudos, experimentos foram conduzidos em reatores semi batelada com ou sem o uso de catalisadores e em temperaturas de operação entre 420 e 500 °C. Considerando que PEBD consistiu na maior parte da mistura de plásticos nesses artigos, comparou-se o rendimento de gases da pirólise das misturas com os demais artigos de pirólise de PEBD na mesma temperatura. Os rendimentos apresentaram valores muito próximos, o que se levou a identificar que a temperatura foi o principal fator que levou ao baixo rendimento de gases (Tabela 10).

Tabela 10. Comparação entre pirólise de misturas plásticas e pirólise de PEBD em temperaturas entre 420 e 500 °C.

Plástico	Autores	Pirólise	Reator	Catalisador	Temperatura Reator principal (°C)	Rendimento Eteno + Propeno	Rendimento gás (wt%)
PEBD	Lee et al. (2021) ^a	Lenta/ Térmica	Forno tubular de Quartzo		500	10,5	24,6
PEBD	Lee et al. (2021) ^a	Lenta/ Catalítica	Forno tubular de Quartzo	Zeólita H-ZSM-11	500	39,9	81,7
Mistura (wt%): filme PE 92–95 PP 3–5	Cocchi et al. (2020)	Lenta/ Térmica	Reator de leito fixo tubular de Quartzo		450	8,2	25
Mistura (wt%): filme PE 92–95 PP 3–5	Cocchi et al. (2020)	Lenta/ Catalítica	Reator de leito fixo tubular de Quartzo	CFA	450	10,3	33,9
Mistura (wt%): filme PE 92–95 PP 3–5	Cocchi et al. (2020)	Lenta/ Catalítica	Reator de leito fixo tubular de Quartzo	NaX/CFA	450	12,5	42
Mistura (wt%): filme PE 92–95 PP 3–5	Cocchi et al. (2020)	Lenta/ Catalítica	Reator de leito fixo tubular de Quartzo	HX/CFA	450	11,4	31
Mistura (wt%): PEBD 92,5 PP 7,5	Maniscalco et al. (2021)	Lenta/ Térmica	Autoclave semi batelada		420	2,9	37
Mistura (wt%): PEBD 92,5 PP 7,5	Maniscalco et al. (2021)	Lenta/ Térmica	Autoclave semi batelada		450	5	38
Mistura (wt%): PEBD 92,5 PP 7,5	Maniscalco et al. (2021)	Lenta/ Térmica	Autoclave semi batelada		500	5,9	34

4.4 Possibilidades de aplicação no panorama nacional

A partir dos dados analisados, no Brasil, o resíduo plástico de embalagens conteria principalmente PP, seguido de PEBD e em terceira maior quantidade o PEAD. Com o

objetivo de gerar monômeros de eteno e propeno para a produção de novos plásticos a partir deste resíduo plástico, o processo de pirólise mais adequado seria utilizar um ativador na temperatura de 300 °C seguido de um reator de leito fluidizado a 450 °C, visto que esta última foi a temperatura de maior rendimento para PP e PEBD, conforme dados apresentados em mais de um dos estudos analisados. Além disso, a tecnologia de aquecimento por micro-ondas poderia ser implementada no reator para que a temperatura desejada fosse alcançada mais rapidamente, diminuindo o tempo de residência e aumentando o rendimento de eteno e propeno. O uso de catalisadores torna o custo de operação mais elevado, mas se viável, a escolha ideal de acordo com os artigos analisados seria o emprego de catalisadores de zeólita.

No entanto cabe salientar que as diferenças entre os resultados encontrados nos trabalhos discutidos na Seção 4.3 mostram a complexidade do processo da pirólise de plásticos e indicam que o estabelecimento de uma condição ótima de operação para uma determinada composição de alimentação não é uma tarefa trivial. Isto aponta para a importância que estudos nas áreas de cinética e simulação podem ter para o desenvolvimento mais sistemático desta tecnologia.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Devido ao crescimento da produção e do consumo de plásticos e aos problemas ambientais causados pelo descarte incorreto de materiais plásticos, o presente trabalho estudou a reciclagem química como uma forma de diminuir os impactos destes resíduos no meio ambiente.

Os tipos de reciclagem química foram estudados e, com o objetivo de proporcionar uma economia circular, em que os resíduos retornem como matéria prima para a produção de novos plásticos, a pirólise se mostrou ser um processo viável economicamente e que gera produtos de alto valor para a indústria química, como monômeros que podem ser utilizados na produção de novos plásticos.

Neste trabalho também foi analisado o panorama da produção e do consumo de plásticos no Brasil. Por possuírem um tempo de uso de poucos dias ou até minutos, as embalagens plásticas são descartadas rapidamente no meio ambiente. Além disso, com a pandemia da COVID-19, o consumo de equipamentos de proteção pessoal, como máscaras descartáveis à base de plásticos tiveram aumento expressivo. Foi identificado que os principais tipos de plásticos destinados a embalagens são o polipropileno (PP), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), que então foram definidos como o foco deste trabalho.

Resultados de trabalhos da literatura que apresentaram estudos sobre o rendimento dos produtos gasosos da pirólise de PP e PE foram analisados. Nos trabalhos foram identificados diferentes tipos de reatores e condições operacionais, variando principalmente a temperatura (de 300 °C a 900 °C) e o uso de catalisador (zeólita, FC3R, MgO, biocarvão, Al₂O₃ e catalisadores à base de níquel). Foi observado que a variação da temperatura impactou no rendimento de gases e na fração de eteno e propeno. De forma geral, para PP e PEAD o aumento da temperatura diminuiu o rendimento de gases, enquanto para o PEBD aumentou. O uso de catalisadores também foi avaliado nos artigos selecionados para este trabalho. A maioria dos experimentos utilizando catalisadores apresentou crescimento no rendimento de gases e na fração de eteno e propeno. O catalisador que gerou maiores rendimentos foi o de zeólita.

Não foi encontrado na pesquisa realizada na literatura, artigos que comparassem diferentes tipos de reatores. A partir dos trabalhos selecionados, foram comparados àqueles em que os experimentos foram realizados utilizando a mesma matéria prima e condições operacionais semelhantes. Para os processos que possuíam um ativador operando a 300 °C, antes do reator de leito fluidizado na temperatura de 450 °C, houve um aumento nos rendimentos de gases e de monômeros de eteno e propeno. Como tecnologia complementar, o aquecimento por micro-ondas foi identificado como promissor e relevante para diminuir o tempo de aquecimento e proporcionar homogeneidade e seletividade no aquecimento de misturas de diferentes plásticos.

Com a finalidade de identificar o processo mais viável para a geração de monômeros de eteno e propeno, é necessário obter mais dados experimentais e com foco na geração de gases, além disso, a condução de mais experimentos em diferentes reatores nas mesmas condições de temperatura e tempo de reação, e avaliar também o consumo energético de cada processo.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. Perfil 2019. **Associação Brasileira da Indústria do Plástico**, 2020.

AISIEN, E. T.; OTUYA, I. C.; AISIEN, F. A. Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101455, 2021.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; SAN MIGUEL, G.; CASTRO, M. C.; MADRID, S. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1–2, p. 415–423, 2007.

BISHOP, G.; STYLES, D.; LENS, P. N. L. Recycling of European plastic is a pathway for plastic debris in the ocean. **Environment International**, v. 142, p. 105893, 2020.

BRASKEM. **Relatório Integrado 2020**, 2021.

BRASKEM^a. **Resultados 4T19 e 2019**, 2020.

BRASKEM^b. **Resultados 1T20**, 2020.

BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th eded. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1999.

CAI, N.; LI, X.; XIA, S.; et al. Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al₂O₃ catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms. **Energy Conversion and Management**, v. 229, p. 113794, 2021.

CIUFFI, B.; CHIARAMONTI, D.; RIZZO, A. M.; FREDIANI, M.; ROSI, L. A Critical Review of SCWG in the Context of Available Gasification Technologies for Plastic Waste. **Applied Sciences**, v. 10, n. 18, p. 6307, 2020.

CLARK, J. H.; AGUADO, J.; SERRANO, D. P. **Feedstock Recycling of Plastic Wastes**. [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 1999. (RSC Clean Technology Monographs). E-book.

COCCHI, M.; ANGELIS, D. D.; MAZZEO, L.; et al. Catalytic Pyrolysis of a Residual Plastic Waste Using Zeolites Produced by Coal Fly Ash. **Catalysts**, v. 10, n. 10, p. 1113, 2020.

CZIGANY, T.; RONKAY, F. The coronavirus and plastics. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 510–511, 2020.

DAI, L.; ZHOU, N.; LI, H.; et al. Catalytic fast pyrolysis of low density polyethylene into naphtha with high selectivity by dual-catalyst tandem catalysis. **Science of The Total Environment**, v. 771, p. 144995, 2021.

DAVIDSON, M. G.; FURLONG, R. A.; MCMANUS, M. C. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 293, p. 126163, 2021.

DI, J.; RECK, B. K.; MIATTO, A.; GRAEDEL, T. E. United States plastics: Large flows, short lifetimes, and negligible recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 167, p. 105440, 2021.

DOGU, O.; PELUCCHI, M.; VAN DE VIJVER, R.; 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**, v. 84, p. 100901, 2021.

FUNDAÇÃO HEIRICH BÖLL. **Atlas do Plástico: Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos**, 1 ed., Rio de Janeiro, 2020.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.

HAKKIMETECAN, I.; OZKAN, A.; ISLER, R.; et al. Naphtha derived from polyolefins. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 619–628, 2005.

HERRON, J. B. T.; HAY-DAVID, A. G. C.; GILLIAM, A. D.; BRENNAN, P. A. Personal protective equipment and Covid 19- a risk to healthcare staff? **British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 58, n. 5, p. 500–502, 2020.

HUANG, J.; VEKSHA, A.; CHAN, W. P.; LISAK, G. Support effects on thermocatalytic pyrolysis-reforming of polyethylene over impregnated Ni catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 622, p. 118222, 2021.

JIANG, X.; WANG, T.; JIANG, M.; et al. Assessment of Plastic Stocks and Flows in China: 1978-2017. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 161, p. 104969, 2020.

KANG, M. J.; YU, H. J.; JEGAL, J.; KIM, H. S.; CHA, H. G. Depolymerization of PET into terephthalic acid in neutral media catalyzed by the ZSM-5 acidic catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125655, 2020.

KLAIMY, S.; LAMONIER, J.-F.; CASSETTA, M.; HEYMANS, S.; DUQUESNE, S. Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – Effect of mixture composition. **Polymer Degradation and Stability**, v. 187, p. 109540, 2021.

KODERA, Y.; YAMAMOTO, T.; ISHIKAWA, E. Energy- and economic-balance estimation of pyrolysis plant for fuel-gas production from plastic waste based on bench-scale plant operations. **Fuel Communications**, v. 7, p. 100016, 2021.

LEE, N.; JOO, J.; LIN, K.-Y. A.; LEE, J. Waste-to-Fuels: Pyrolysis of Low-Density Polyethylene Waste in the Presence of H-ZSM-11. **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1198, 2021.

LEE, S. B.; LEE, J.; TSANG, Y. F.; et al. Production of value-added aromatics from wasted COVID-19 mask via catalytic pyrolysis. **Environmental Pollution**, v. 283, p. 117060, 2021.

LEPOITTEVIN, B.; ROGER, P. Poly(ethylene terephthalate). In: S. Thomas; V. P.M. (Orgs.); **Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics**. p.97–126, 2011. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.

LI, C.; ZHANG, C.; GHOLIZADEH, M.; HU, X. Different reaction behaviours of light or heavy density polyethylene during the pyrolysis with biochar as the catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 399, p. 123075, 2020.

LOCOCK, K. E.; DEANE, J.; KOSIOR, E.; PRABAHARAN, H.; SKIDMORE, M.; HUTT, O. E. **The Recycled Plastics Market: Global Analysis and Trends**, Austrália, 2017.

LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; AMUTIO, M.; et al. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 576–596, 2018.

LUO, W.; FAN, Z.; WAN, J.; et al. Study on the reusability of kaolin as catalysts for catalytic pyrolysis of low-density polyethylene. **Fuel**, v. 302, p. 121164, 2021.

MAHINPEY, N.; GOMEZ, A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 14–31, 2016.

MAIER, C.; CALAFUT, T. In **Plastics Design Library**, Polypropylene, p. 3-9, 1998.

MANISCALCO, M.; LA PAGLIA, F.; IANNOTTA, P.; et al. Slow pyrolysis of an LDPE/PP mixture: Kinetics and process performance. **Journal of the Energy Institute**, v. 96, p. 234–241, 2021.

MIANDAD, R.; REHAN, M.; NIZAMI, A.-S.; EL-FETOUH BARAKAT, M. A.; ISMAIL, I. M. The Energy and Value-Added Products from Pyrolysis of Waste Plastics. In: O. P. Karthikeyan; K. Heimann; S. S. Muthu (Orgs.); **Recycling of Solid Waste for Biofuels and Bio-chemicals**, Environmental Footprints and Eco-design of Products and Processes. p.333–355, 2016. Singapore: Springer Singapore.

MUNIR, D.; IRFAN, M. F.; USMAN, M. R. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 490–515, 2018.

PALOS, R.; GUTIÉRREZ, A.; VELA, F. J.; et al. Assessing the potential of the recycled plastic slow pyrolysis for the production of streams attractive for refineries. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 142, p. 104668, 2019.

PARK, K.-B.; JEONG, Y.-S.; GUZELCIFTCI, B.; KIM, J.-S. Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. **Energy**, v. 166, p. 343–351, 2019.

PARK, K.-B.; JEONG, Y.-S.; KIM, J.-S. Activator-assisted pyrolysis of polypropylene. **Applied Energy**, v. 253, p. 113558, 2019.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. **Cement and Concrete Research**, p. 7, 1999.

PLASTICSEUROPE. **Plastics – the Facts 2020**, Bélgica, 2020.

PRATA, J. C.; SILVA, A. L. P.; WALKER, T. R.; DUARTE, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. COVID-19 Pandemic Repercussions on the Use and Management of Plastics. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 13, p. 7760–7765, 2020.

QURESHI, M. S.; OASMAA, A.; PIHKOLA, H.; et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 152, p. 104804, 2020.

RODRIGUES, M. O.; ABRANTES, N.; GONÇALVES, F. J. M.; et al. Impacts of plastic products used in daily life on the environment and human health: What is known? *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 72, p. 103239, 2019.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, v. 69, p. 24–58, 2017.

SAEAUNG, K.; PHUSUNTI, N.; PHETWAROTAI, W.; ASSABUMRUNGRAT, S.; CHEIRSILP, B. Catalytic pyrolysis of petroleum-based and biodegradable plastic waste to obtain high-value chemicals. **Waste Management**, v. 127, p. 101–111, 2021.

SINGH, R. K.; RUJ, B.; SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P. Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 6, p. 1647–1657, 2019.

TSUJI, T.; HASEGAWA, K.; MASUDA, T. Thermal cracking of oils from waste plastics. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 5, n. 2, p. 102–106, 2003.

VANAPALLI, K. R.; SHARMA, H. B.; RANJAN, V. P.; et al. Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic. **Science of The Total Environment**, v. 750, p. 141514, 2021.

WANG, Z.; BURRA, K. G.; LEI, T.; GUPTA, A. K. Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 84, p. 100899, 2021.

WEILAND, F.; LUNDIN, L.; CELEBI, M.; VAN DER VLIST, K.; MORADIAN, F. Aspects of chemical recycling of complex plastic waste via the gasification route. **Waste Management**, v. 126, p. 65–77, 2021.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1–2, p. 107–126, 1999.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. CRC Press, 2011.

ZHOU, N.; DAI, L.; LV, Y.; et al. Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, p. 129412, 2021.

