



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



A reciclagem avançada de resíduos plásticos via pirólise como modelo de economia circular

Autor: Giorgio Rama da Costa

Orientador: Prof^a Luciane Ferreira Trierweiler

Porto Alegre, outubro de 2022

Autor: Giorgio Rama da Costa

A Reciclagem Avançada de Resíduos Plásticos via Pirólise como Modelo de Economia Circular

*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*

Orientador: Prof^a Luciane Ferreira Trierweiler

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler, UFRGS

M.Sc. Letícia Reggiane de Carvalho Costa, UFRGS

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Aos professores e colegas de UFRGS, pela formação.

Ao time de Tecnologia de Processos da Braskem, pelos conhecimentos compartilhados.

Aos amigos, pela parceria.

À família, pelo apoio.

Aos meus pais, por tudo.

RESUMO

O amplo uso do plástico em diversas aplicações na sociedade está diretamente ligado as suas propriedades excepcionais. No entanto, os impactos desse material no ambiente são objeto de preocupação em diversas partes do planeta. Cerca de 10-20% do lixo gerado no Brasil corresponde aos resíduos plásticos e a sua gestão não dá conta da demanda por produtos feitos desse material. Toda resina reciclada no país é produzida por reciclagem mecânica. Apesar disso, essa rota apresenta certas restrições que são particulares a composição de cada material a ser reciclado. Nesse contexto, a reciclagem avançada via pirólise apresenta-se como alternativa de economia circular. Ela consiste na degradação térmica em atmosfera inerte, convertendo os resíduos plásticos em hidrocarbonetos líquidos, sólidos e gasosos, que podem ser aproveitados como matéria-prima em processos petroquímicos. O presente estudo avaliou um cenário onde o produto líquido desse processo pode ser utilizado como substituto da nafta petroquímica nas unidades produtoras de olefinas existentes no país. Para lidar com o alto teor de contaminantes, a premissa central utilizada foi analisar diferentes casos de diluição na matéria-prima convencional. Com base na literatura, também foram avaliados diferentes rendimentos de resíduos plásticos em óleo de pirólise. Os cenários de maior processamento de produto circular (20% na carga do *cracker*) apresentaram maior contribuição na reciclagem, entretanto, para baixas conversões em óleo (6%) necessitaria uma carga de resíduos plásticos superior ao que é gerado no país, necessitando uma conversão mínima em óleo para ser sustentável. O maior valor para substituição de matérias-primas, 8%, foi obtido com a maior conversão em cera, 93%. Para rendimento em óleo de 42%, estimou-se que, mesmo para um cenário de alta diluição carga no *cracker* (1%), teriam que ser instaladas pelo menos 10 plantas de pirólise - cada uma com capacidade para processar todos os resíduos plásticos gerados em Florianópolis. Para um fator de diluição de 20, seria possível chegar muito próximo do que é produzido hoje pela reciclagem mecânica. Entretanto, percebe-se que para atingir esse patamar, apenas diluir a corrente de óleo em nafta não basta e uma unidade de pré-tratamento é fundamental.

Palavras-chave: *resíduos plásticos, pirólise, reciclagem avançada, economia circular.*

ABSTRACT

Plastic is a widely used material for a vast range of applications and this is due to its exceptional properties. Nonetheless, the environmental impacts of its use are a concern worldwide. Around 10-20% of the municipal solid waste in Brazil are mixed plastics and its management can't deal with the demand for products made of this material. All the recycled resins produced is produced through mechanical recycling in the country. Despite that, there are some restrictions related to the composition of each material that is recycled. In this context, advanced recycling via pyrolysis is an alternative. It consists in a thermal degradation at inert atmosphere, converting mixed plastic waste in hydrocarbon liquid, solids and gases that can be used as feedstock in petrochemical processes. The present study evaluates a scenario which the liquid fraction obtained in pyrolysis can be used as a naphtha substitute in the feed of olefins production units in Brazil. To deal with the high level of contaminants, the main assumption was to consider different cases of dilution on the conventional feedstock. Based on the literature available, different yields in pyrolysis oil were considered. The scenario in which 20% of the steam cracker feed is pyrolysis oil had more impact in recycling. Meantime with lower yields in oil (6%) would be needed more plastic waste that is being disposed, so it needs to consider some minimum yields to be sustainable. The maximum fossil feedstock substitution case was estimated at 8% with a 93% yield in waxes. In the 42-percent-yield-in-oil scenario, even with more dilution at the feed (1%), 10 pyrolysis units would be needed - each one with a capacity to process all plastic waste produced in Florianópolis. In the scenario with a dilution factor of 20, it was almost possible to reach the actual mechanical recycling capacity. However, to reach this level of circularity, dilution strategy is not enough, and a pre-treatment unit is essential.

Keywords: *mixed plastic waste, pyrolysis, advanced recycling, circular economy.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demanda por tipo de plásticos no Brasil e na Europa em 2020.	2
Figura 2: Produção global por tipo de plástico desde 1950.	3
Figura 3: Etapas e correntes do processo produtivo das poliolefinas - da extração ao consumo.	4
Figura 4: Composição global de resíduos por renda familiar.	5
Figura 5: Composição dos resíduos sólidos no mundo e no Brasil.	6
Figura 6: Tempo de uso médio dos produtos plásticos por setor de aplicação.	7
Figura 7: Índice de reciclagem de plásticos pós-consumo.	9
Figura 8: Diagrama de blocos com o balanço de massa do modelo de reciclagem avançada via pirólise.	19
Figura 9: Capacidade requerida de unidades de pirólise para os casos A.1, A.2 e A.3 considerando 10, 20 e 50 plantas.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Terminologias no campo da reciclagem de plásticos.	8
Tabela 2: Composição de matérias-primas e produtos de pirólise de plásticos.	14
Tabela 3: Concentrações de diferentes contaminantes no óleo de pirólise e seu limite industrial como matéria-prima do <i>cracker</i>	16
Tabela 4: Dados da fração plástica por gravimetria dos resíduos sólidos urbanos em diferentes cidades brasileiras.	20
Tabela 5: Geração de resíduo plástico em Florianópolis.	21
Tabela 6: Dados referentes a geração e reciclagem de resíduos plásticos no Brasil.	21
Tabela 7: Matérias-primas, temperatura e conversões para os casos A e B.	22
Tabela 8: Dados estimados das correntes para o refino e conversão em olefinas no <i>cracker</i> no Brasil.	23
Tabela 9: Contaminantes em diferentes cenários de diluição para o óleo de pirólise em nafta.	24
Tabela 10: Performance do modelo em relação a eliminação de resíduos plásticos.	25
Tabela 11: Performance do modelo em relação a substituição de matérias-primas.	27
Tabela 12: Condições de processo dos estudos de pirólise analisados em 2.3.2.	35
Tabela 13: Balanços de massa para os casos analisados em diferentes níveis de diluição.	37
Tabela 14: Balanço de massa global.	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EU27+3 – União Europeia (27 países) + Reino Unido, Noruega e Suíça

RP – Resíduos plásticos

RSU – Resíduos sólidos urbanos

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL– Polietileno de Baixa Densidade Linear

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

EPS – Poliestireno expandido (Isopor)

PVC – Policloreto de vinila

PET – Polietileno tereftalato

PMMA – polimetilmetacrilato (acrílico)

EVA – Etileno acetato de vinila

ABS – Acrilonitrila butadieno estireno

VGO – *Vacuum Gas Oil*

FCC – Craqueamento catalítico em leito fluidizado

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	O plástico, sua produção e o meio ambiente	2
2.2	Resíduos plásticos e seu aproveitamento	4
2.2.1	Geração e coleta	4
2.2.2	Destinação e reciclagem	7
2.3	Reciclagem química por pirólise de resíduos plásticos	10
2.3.1	A influência de diferentes composições da matéria-prima	10
2.3.2	Condições de processo	12
2.3.3	Os produtos e sua aplicação no campo petroquímico	13
2.3.4	Contaminantes e tratamento para uso como feedstock petroquímico	16
3	Metodologia	18
4	Resultados e discussão	20
4.1	Considerações técnicas	20
4.1.1	Disponibilidade dos resíduos plásticos no Brasil	20
4.1.2	Rendimento da pirólise em fração líquida	22
4.1.3	Aplicação do óleo de pirólise no setor petroquímico	23
4.2	Potencial da pirólise como modelo de economia circular	24
4.2.1	Quanto a eliminação de resíduos plásticos	24
4.2.2	Quanto a substituição de matérias-primas fósseis	27
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
	REFERÊNCIAS	31
	APÊNDICE A	35

1 Introdução

O plástico é um material durável e versátil que possui diversas aplicações como em embalagens, produtos eletrônicos, automóveis, saúde, produtos domésticos e na construção civil. Ele também pode desempenhar um importante papel visando uma sociedade mais sustentável, como suas aplicações em carros elétricos e na geração de energia eólica. Entretanto, para ser utilizado de forma mais circular, fazer a gestão correta dos resíduos plásticos pós-consumo é fundamental. (Plastics Europe, 2022)

A produção em larga escala de plásticos iniciou por volta de 1950. Os principais polímeros são o polietileno e o polipropileno. Sua produção global desde então corresponde a cerca de 60% de todo plástico produzido. O craqueamento a vapor é a principal rota pelo qual eteno e propeno, seus respectivos monômeros, são produzidos. Esse processo gera um grande impacto ambiental, devido às suas emissões de CO₂. (CIEL et al., 2019; Geyer et al., 2017)

Dada a crescente demanda por processos de produção ambientalmente sustentáveis, no que diz respeito ao combate às mudanças climáticas e à redução na geração de resíduos, é notável que aumente também a procura por soluções de economia circular. A reciclagem tem potencial de resolver esses dois quesitos. Conhecer o caminho dos resíduos plásticos e explorar novas tecnologias de aproveitamento é fundamental para dar um destino adequado e nobre esse material pós-consumo, visando atender os interesses da população e implementar uma mentalidade de produção mais sustentável.

O presente trabalho propõe-se a analisar o impacto de um modelo de reciclagem avançada via pirólise no país, através de um balanço de massa das principais correntes petroquímicas, considerando as etapas de coleta e separação do resíduo plástico, reciclagem mecânica, pirólise, refino e craqueamento a vapor. Os produtos da reciclagem avançada a serem considerados são o óleo de pirólise leve, com potencial aplicação no cracker, e a cera de pirólise, que pode substituir uma corrente de processo em uma refinaria.

Devido a presença de contaminantes no óleo de pirólise e as limitações de processamento na unidade de craqueamento a vapor, o modelo se constrói a partir de uma estratégia de diluição em nafta petroquímica. Estimando-se o óleo necessário e avaliando cenários distintos de produção, com rendimentos em produtos líquidos distintos, pode-se ter uma ideia, em valores reais, da contribuição dessa tecnologia na melhoria nos índices de reciclagem e na substituição de matérias-primas fósseis por circulares.

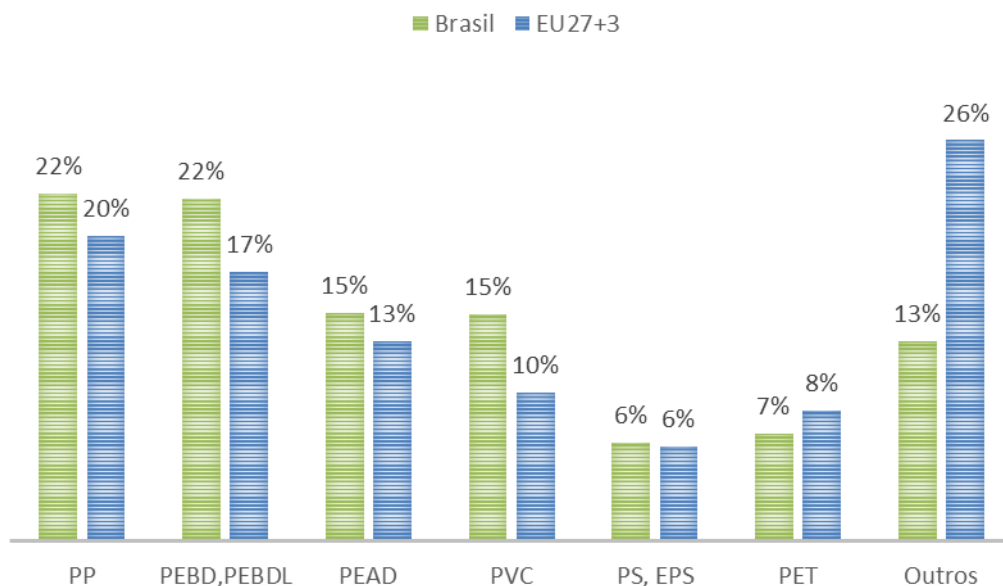
2 Revisão Bibliográfica

2.1 O plástico, sua produção e o meio ambiente

Por definição, o plástico é um material constituído principalmente por um polímero que pode ser moldado, filamentado, laminado e utilizado na fabricação de utensílios. Os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos são aqueles que fundem por aquecimento e solidificam ao resfriar, sendo esse processo reversível. Já os termorrígidos assumem estrutura reticulada com ligações cruzadas ao serem aquecidos, se tornando infusíveis. Entre as principais resinas termoplásticas estão: o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o policloreto de vinila (PVC), o polietileno tereftalato (PET) e o poliestireno (PS) (Jorge, 2015).

Na reciclagem, é essencial identificar o tipo de plástico que compõe o produto. Existem diferentes tipos de PE no mercado. Polietileno de baixa densidade (PEBD) e baixa densidade linear (PEBDL) são utilizados principalmente na confecção de sacolas, filmes para embalagens de alimentos, bandejas e recipientes. Quanto ao polietileno de alta densidade (PEAD), vale mencionar suas aplicações em brinquedos, garrafas, canos e utensílios domésticos. Somados, eles preenchem maior parte da demanda tanto no Brasil, quanto na EU27+3. Caso seja considerado cada tipo de PE individualmente, a primeira posição seria do PP, presente em embalagens de alimentos, tampas, recipientes de micro-ondas, tubos e autopeças. Um comparativo da demanda por tipo de plástico consumido, sem considerar os reciclados, no Brasil e EU27+3 pode ser observado na Figura 1 (ABIPLAST, 2021; Plastics Europe, 2021).

Figura 1: Demanda por tipo de plásticos no Brasil e na Europa em 2020.



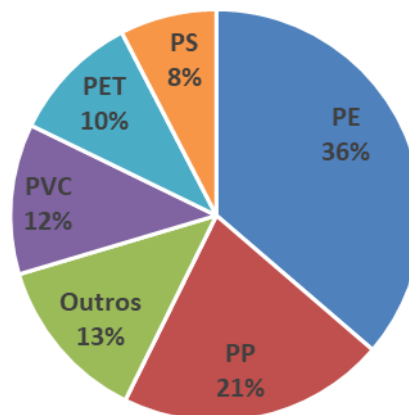
Fonte: Adaptado de ABIPLAST (2021) e Plastics Europe (2021).

O PVC é encontrado na fabricação de canos, isolamento de cabos eletrônicos, mangueiras e diversas utilidades na construção civil; o PET, em garrafas de bebidas e produtos de limpeza e o PS, que também pode ser EPS (isopor), utilizado em embalagens alimentícias e isolamento térmico em construção e outras aplicações. Quanto aos tipos de plásticos não mencionados, maior parte deles possui aplicação mais técnica e de engenharia em determinado setor da

indústria, portanto, individualmente cada tipo costuma ocupar fração menor que 10%. Vale mencionar o poliuretano, as poliamidas, o EVA, o ABS, entre outros. Conforme foi visto na Figura 1, a fração da demanda desses outros plásticos na EU27+3, região mais industrializada, é o dobro que no Brasil (ABIPLAST, 2021; Plastics Europe, 2021).

A produção em larga escala de plásticos iniciou por volta de 1950, considerando resinas poliméricas, fibras sintéticas e aditivos. Excluindo as fibras, estima-se que aproximadamente 7.300 Mt de plástico virgem haviam sido produzidos no mundo até 2015. Os termoplásticos correspondem a mais de 86% em massa e sua produção por tipo de resina pode ser observada na Figura 2. Quanto à aplicação, a maior parte (42%) foi para o setor de embalagens. Vale mencionar que, além do polímero puro, aditivos são incorporados na resina polimérica a fim de otimizar as propriedades do material dada a sua aplicação. Em média, cerca de 7% do plástico, em massa, é aditivo (Geyer et al., 2017).

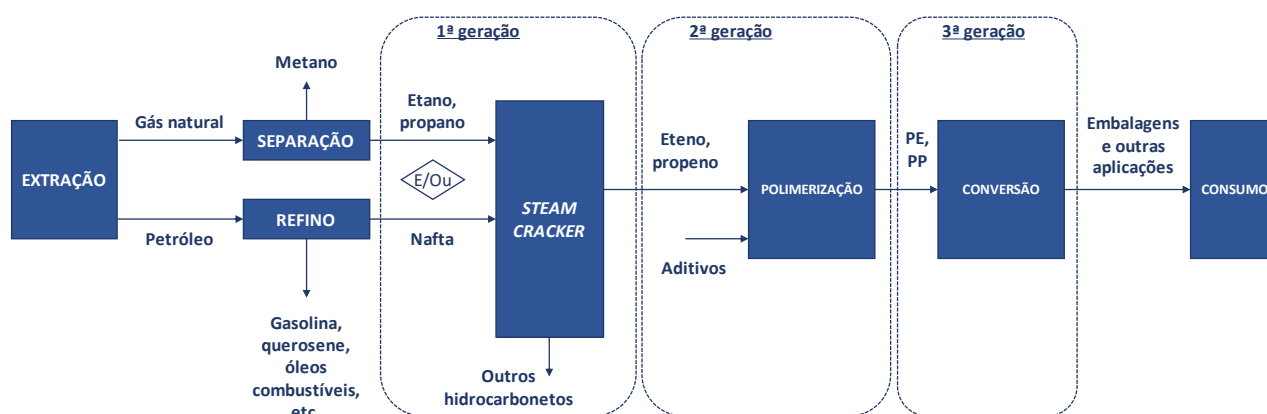
Figura 2: Produção global por tipo de plástico desde 1950.



Fonte: Geyer et al., 2017.

No Brasil, a única petroquímica integrada de primeira e segunda geração de resinas termoplásticas é a Braskem. Sendo assim, ela possui vantagens em termos de escala e eficiência. A primeira geração se refere à produção de olefinas, matérias primas da polimerização, e a segunda, dos polímeros propriamente ditos – no caso da Braskem, PE, PP e PVC. As empresas e empregos no setor de transformados plásticos se concentram majoritariamente nas regiões Sul e Sudeste. Em 2019, 42% das empresas do setor estavam localizadas no estado de São Paulo, frente a 11% no Rio Grande do Sul, que ocupava a segunda posição entre os estados. No total, foi reportado mais de 10 mil empresas (2019), predominantemente micro e pequenas, que representam mais de 90% do pessoal alocado. Cerca de 326 mil empregos foram reportados nesse setor em 2020. Em comparação, o setor de reciclagem de material plástico esteve representado por pouco mais de 1 mil empresas (2019) e 10 mil empregos (2020). O processo de produção de plástico está representado na Figura 3 (ABIPLAST, 2021).

Figura 3: Etapas e correntes do processo produtivo das poliolefinas - da extração ao consumo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Craqueamento a vapor (*Steam cracking*) é principal processo pelo qual são obtidos eteno e propeno, que são as olefinas utilizadas na polimerização dos principais termoplásticos. Nesse processo ocorre a quebra de cadeias longas de hidrocarbonetos em moléculas menores, gerando olefinas e outros petroquímicos básicos. É a etapa da cadeia produtiva do plástico que tem maior impacto ambiental em termos de emissões. Essas reações são realizadas em fornos de pirólise que atingem temperaturas entre 750°C e 1100°C. É necessário, portanto, grande quantidade de energia. Estima-se que cerca de 2/3 das emissões em novas unidades de produção de eteno nos Estados Unidos são provenientes dos fornos. Aproximadamente 82% dos *crackers* são alimentados com etano ou nafta, matérias primas provenientes de fontes fósseis como petróleo e gás. Assim, outras etapas do processo, como extração, refino, transporte e destinação, também tem alto impacto no meio ambiente, o que torna difícil obter uma estimativa precisa do impacto total em emissões da produção de plásticos (CIEL et al., 2019).

Outro aspecto ambientalmente desfavorável ao plástico diz respeito ao seu descarte pós-consumo. Dos 15 resíduos mais encontrados no mar da costa brasileira, 9 são feitos de plásticos. Dada a grande extensão costeira do país, estima-se que 2.000 kt de resíduos sólidos vazem para o mar anualmente. Os plásticos que atingem os corpos hídricos correspondem a cerca de 690 kt. O impacto direto na vida marinha se dá por ingestão ou emaranhamento de animais aquáticos com os resíduos. Além disso, esses plásticos se quebram em pedaços cada vez menores, que possuem, junto a eles, alguns poluentes orgânicos persistentes que podem ser prejudiciais aos animais e ao homem. Esses resíduos são encontrados em diversas partes do planeta, inclusive no fundo dos oceanos (ABRELPE, 2021; CIEL et al., 2019).

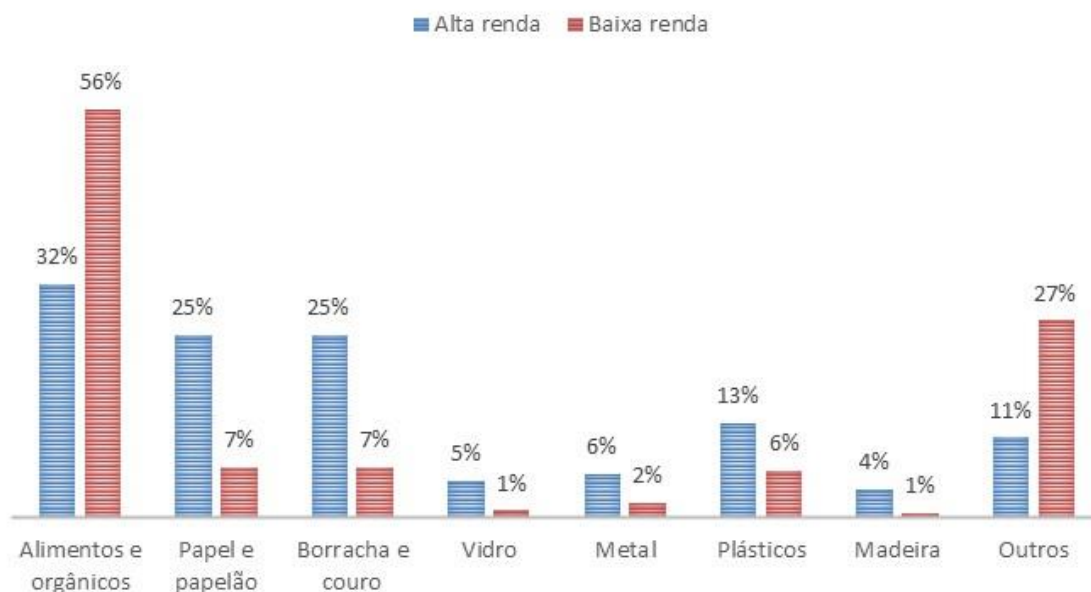
2.2 Resíduos plásticos e seu aproveitamento

2.2.1 Geração e coleta

De todos os plásticos produzidos até 2015, 6.300 Mt viraram resíduo, dos quais apenas 9% foram reciclados. A participação em massa desse material em resíduos sólidos urbanos em países desenvolvidos foi de 1% nos anos 50 a mais de 10% na última década (Geyer et al., 2017). Em 2020, 29,5 Mt de resíduos plásticos foram gerados apenas na Europa (Plastics Europe, 2022).

No mundo, foram estimados cerca de 2 Gt de resíduos sólidos gerados em 2016, com tendência de atingir mais de 3,4 Gt em 2050. É possível modelar esse comportamento com base em estimativas de crescimento do Produto Interno Bruto e da população. Países com maior nível de renda tendem a gerar mais lixo e à medida que suas economias e a população crescem, a geração de resíduos acompanha esse movimento. A composição do lixo também pode ser associada à diferença de renda entre determinadas regiões. A fração de resíduo plástico gerado aumenta em países com renda per capita mais elevada. Tal efeito ocorre acompanhado de maior granularidade da composição, onde outras parcelas, como papel e borracha, também aumentam e a fração orgânica predominante diminui. Esse fenômeno pode ser observado na Figura 4. (Kaza et al., 2018)

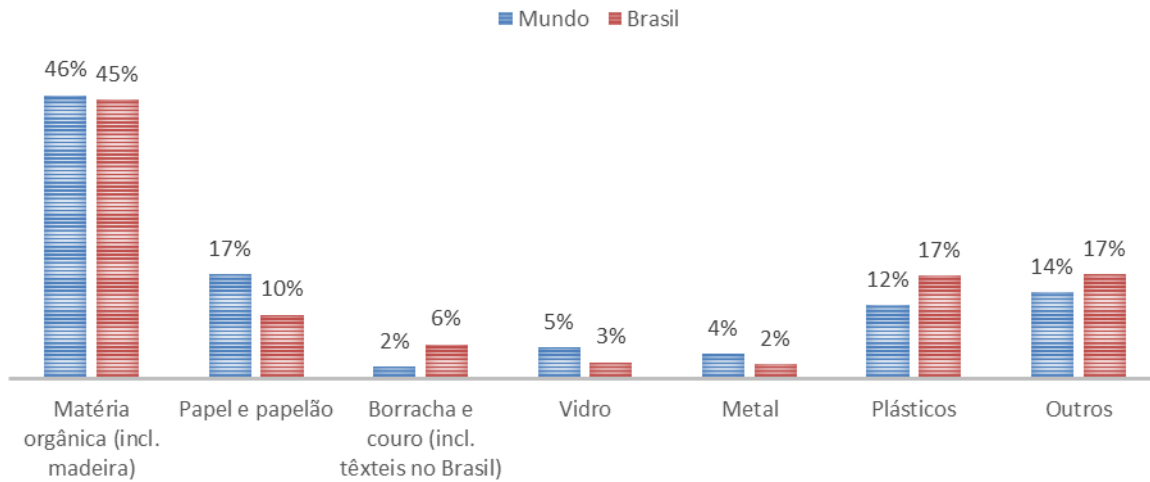
Figura 4: Composição global de resíduos por renda familiar.



Fonte: Adaptado de (Kaza et al., 2018).

Avalia-se que, dos 82 Mt de resíduos sólidos urbanos gerados no Brasil, 16,8% sejam de material plástico. Essa estimativa foi obtida relacionando diversos estudos que analisaram a composição gravimétrica dos resíduos sólidos em diferentes regiões do país por faixa de renda dos municípios. Isso equivaleria a aproximadamente 12,8 Mt de resíduos coletados desse material. A comparação entre composição do lixo no Brasil e no mundo pode ser observada na Figura 5. (ABRELPE, 2020)

Figura 5: Composição dos resíduos sólidos no mundo e no Brasil.

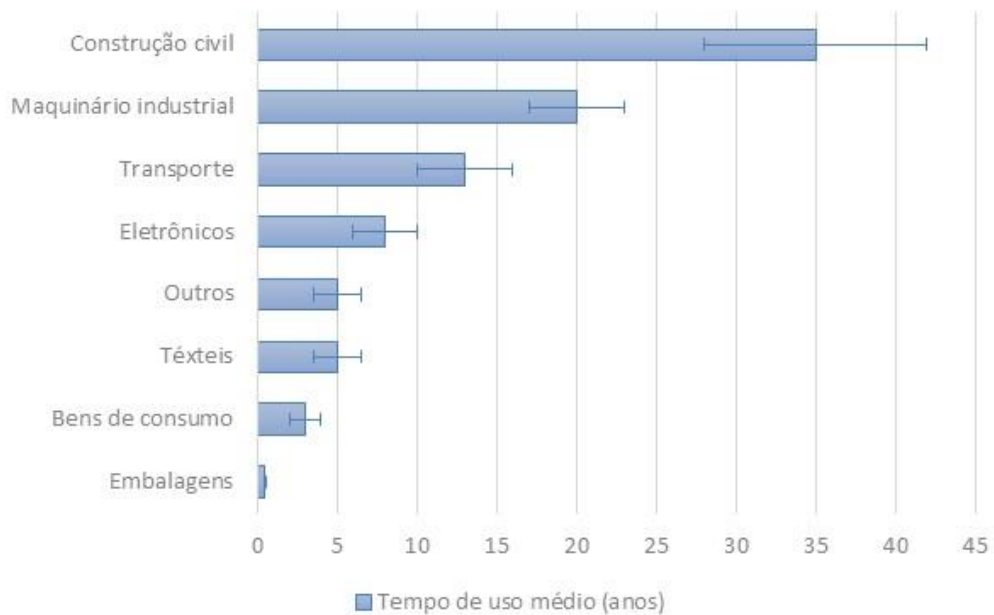


Fonte: Adaptado de Kaza et al., 2018 e ABRELPE 2020.

Os produtos feitos de plásticos têm diferentes tempos de vida médio, podendo variar de menos de 1 ano, como em embalagens, para até 50 anos, como materiais utilizados na construção civil. Isso pode explicar o porquê de, em determinado ano, o total de plásticos produzidos ser maior do que a quantidade de resíduos plásticos gerados no mesmo ano. Entretanto, mais estudos são necessários para explicar com robustez tal relação (Plastics Europe, 2022).

A relação entre tempo de uso médio e seu setor industrial de uso pode ser observada na Figura 6. Essa relação mostra que para determinado ano, os resíduos que foram gerados no mesmo período, são predominantemente embalagens. Entretanto, os resíduos que são coletados e encontrados nos resíduos sólidos urbanos em geral compreendem as frações com maior tempo de vida, que foram geradas em anos anteriores e distribuída ao longo dos anos.

Figura 6: Tempo de uso médio dos produtos plásticos por setor de aplicação.



Fonte: Adaptado de (Geyer et al., 2017).

Em 2019, foram produzidos aproximadamente 7,1 Mt de transformados plásticos - produtos da 3ª geração da cadeia petroquímica - para uma demanda de 7,7 Mt no Brasil. Cerca de 49% em valor de consumo foram direcionados a setores cujos produtos possuem ciclo de vida superior a 5 anos, sendo maior parte para construção civil e automóveis. Produtos com tempo de vida curto, de até 1 ano, corresponderam a 35% em valor consumido, direcionados majoritariamente ao setor de alimentos e bebidas (ABIPLAST, 2022).

2.2.2 Destinação e reciclagem

Existem três destinações finais o resíduo plástico: reciclagem, incineração ou aterro sanitário. De 1950 a 2015, maior parte dos plásticos produzidos no mundo foi descartada em aterros, cerca de 60%. Dos resíduos gerados, apenas 12% foram incinerados e 9% reciclados. Dos plásticos enviados a reciclagem, estima-se que apenas 10% foram reciclados mais de uma vez. Portanto, pode-se dizer que reciclar, da maneira como é feito hoje, mais atrasa do que evita a disposição final em aterro sanitário. Só seria reduzida a geração de resíduos, caso substituísse a produção de plástico virgem via rota petroquímica (Geyer et al., 2017).

A reciclagem mecânica reprocessa o material na própria indústria geradora ou em recicladoras. O plástico produzido nesse processo, entretanto, possui menor qualidade e vida útil em caso de contaminação com matéria orgânica ou de diferentes tipos de polímeros. No Brasil, é a solução predominante no quesito reciclagem (Jorge, 2015). A reciclagem química, ou avançada, que é o foco deste trabalho, apresenta uma alternativa para lidar com os resíduos não facilmente reciclados pela via mecânica, pois, utilizando tecnologias como pirólise ou gaseificação, quebra os polímeros em moléculas menores para a produção de hidrocarbonetos que podem voltar a ser matérias-primas em crackers (*closed-loop*) ou utilizados como combustíveis (*open-loop*) (Dogu et al., 2021).

Os plásticos que chegam na reciclagem podem ter origens em diferentes etapas na cadeia produtiva. Os resíduos pré-consumo são provenientes de rejeitos industriais da produção ou conversão de plástico, por exemplo: produtos defeituosos, bordas ou sobras. Esse é o tipo de resíduo utilizado na reciclagem primária. Já nas outras formas de reciclagem, são aproveitados os resíduos pós-consumo, aqueles que são descartados após o consumidor final e não tem mais utilidade, como embalagens e eletrônicos. A Tabela 1: apresenta algumas terminologias para reciclagem de plásticos (Plastics Europe, 2022).

Tabela 1: Terminologias no campo da reciclagem de plásticos.

Terminologia	Tipo de reciclagem	Outra Terminologia	Tipo de resíduo	Principal produto
Primária	Mecânica	Reciclagem em ciclo fechado	Pré-consumo	Resina reciclada
Secundária	Mecânica	Revalorização (<i>Downgrading</i>)	Pós-consumo	Resina reciclada
Terciária	Química (ou avançada)	Reciclagem em matérias-primas	Pós-consumo	<i>Feedstock</i> petroquímico, monômeros ou combustíveis
Quaternária	Recuperação de Energia	Incineração	Pós-consumo	Energia

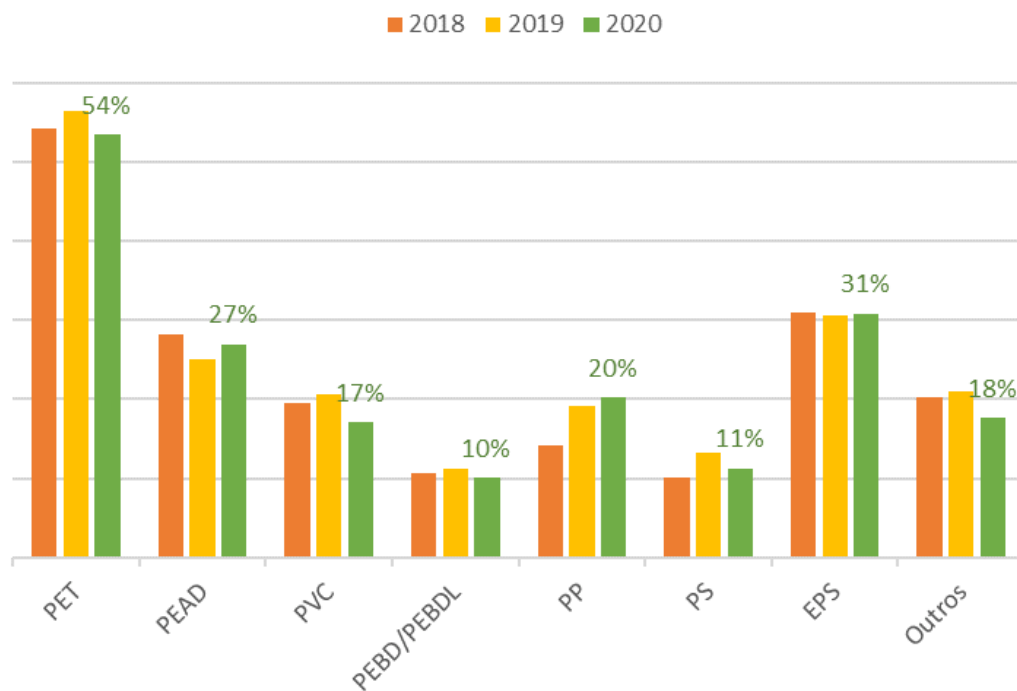
Fonte: Adaptado de Jorge, 2015.

Em 2020, foram produzidas 884 kt de resinas pós-consumo via reciclagem mecânica no Brasil. Isso corresponde a um índice de 23,1% da geração de resíduo plástico nesse ano (considerando apenas produtos com ciclo de vida de menos de 1 ano, cerca de 3,8 Mt). Para produzir essa quantidade, foram consumidas 1,4 Mt, dos quais mais de 2/3 são provenientes de embalagens ou descartáveis. Boa parte desse material não é aproveitado no processo e é encaminhado para aterro (ABIPLAST, 2022).

O termoplástico mais reciclado no Brasil em 2020, foi o PET, com índice superior a 50% nos últimos 3 anos. De fato, a reciclagem mecânica do PET é a mais consolidada entre os termoplásticos. Entretanto, a coleta de plásticos não contaminados é fundamental para garantir produtos de melhor qualidade do produto reciclado. Além disso, conforme visto anteriormente, o PET corresponde a menos de 10% da demanda de plásticos no país. Portanto, é necessário entender os problemas dos plásticos mais utilizados.

Entre as poliolefinas, que correspondem a 60% do mercado de plásticos, o PEAD possui os mais altos níveis de reciclagem, mas esses não chegam a 30%. Quanto ao PP, ele atingiu próximo a 20% e mostrou tendência de aumento nos últimos 3 anos. Já para o PEBD, esse índice atinge apenas 10%, o mais baixo entre os principais tipos. Os índices de reciclagem estimados por ABIPLAST (2022) para cada tipo de plástico podem ser observados na Figura 7.

Figura 7: Índice de reciclagem de plásticos pós-consumo.



Fonte: Adaptado de ABIPLAST (2022).

A dificuldade de se reciclar mecanicamente muitos dos plásticos referidos acima pode estar diretamente relacionada aos resíduos de embalagens flexíveis, filmes e multicamadas. Em função do clima brasileiro, para lidar com umidade relativa e longas distâncias de transporte, são exigidas diversas precauções referentes à proteção dos alimentos. Para isso, as propriedades dos materiais que compõem as embalagens é fator crucial. Há uma enorme variação de combinação de materiais para compor esses produtos, por exemplo: PEBD/PA/PEBD, PP/EVOH/PP, PVC/PE, PS/PE, além de camadas de adesivos entre eles ou filme metalizado. Apenas algumas combinações são possíveis de reciclar mecanicamente, sem precisar separar o material. Em termos de valor, a indústria de alimentos foi o segundo principal mercado de plásticos produzidos no Brasil, cerca de 20,4% em 2018 (ABIPLAST, 2021; Jorge, 2015).

A contaminação dos plásticos pós-consumo também é um problema conhecido da reciclagem mecânica. Um dos principais contaminantes é o adesivo usado em rótulos. Uma preocupação da reciclagem é a relação PET e PVC. No caso de PVC presente na reciclagem do PET, como no caso de rótulos em garrafas d'água, o primeiro se degrada na temperatura de processamento, gerando um ácido que pode hidrolisar o PET. Já nas condições térmicas da reciclagem do PVC, o PET não se funde, resultando em um produto que não pode ser utilizado. Esse problema pode ser evitado nos pré-tratamentos, como na separação pelo processo "sink-float", na qual os produtos são separados por diferença de densidade. Em geral, os plásticos presentes em RSU são misturas cujas características podem ser incompatíveis, resultando em produtos com baixa qualidade. PP contaminado com PE e PE contaminado com PP podem apresentar esses problemas. A separação dessas poliolefinas é particularmente difícil pelos métodos convencionais de *sink-float*, dada a semelhança de densidade entre os compostos. Entretanto, elas se dividem mais facilmente das correntes de PVC, PET e PS por essa mesma

via. Tais problemas de compatibilidade e altos investimentos necessários para separação desses compostos seriam mitigados pelas altas temperaturas da tecnologia de pirólise, que será abordada no próximo capítulo (Donaj et al., 2012; Jorge, 2015).

A queima do lixo para gerar energia é conhecida como reciclagem quaternária. Apesar de ser uma maneira mais fácil e de larga escala para se eliminar a poluição com resíduos plásticos, a incineração converte lixo em gases poluidores e cinzas e, em termos de emissões, tem maior impacto que as outras destinações. Avaliando o impacto das diferentes destinações de resíduos embalagens plásticas foi estimado uma geração de 898 kgCO₂eq./t para incineração e 60 kgCO₂eq./t para aterro. Embora a queima reduza a necessidade de produção de energia através de fontes fósseis, as emissões diretas do seu processo superam esse ganho. Para a reciclagem, obteve-se um valor negativo de 1395 kgCO₂eq./t, ou seja, as resinas recicladas substituem a produção de plástico virgem pela via petroquímica levando a uma redução das emissões relacionadas ao processo tradicional, mesmo que o produto reciclado seja limitado em termos de qualidade (CIEL et al., 2019).

O aproveitamento energético via incineração é mais disseminado em outras partes do mundo. Na Europa, é a principal destinação dos plásticos pós consumo, onde cerca de 42% desses resíduos foram incinerados para recuperação de energia em 2020. Esse mesmo comportamento, porém, não é observado quando analisado apenas o setor de embalagens, cuja destinação final principal foi a reciclagem, com 46% em 2020 (Plastics Europe, 2022).

2.3 Reciclagem química por pirólise de resíduos plásticos

No contexto da reciclagem terciária, o termo ‘química’ se dá devido a alteração que ocorre no processo na estrutura química dos polímeros. Esses processos convertem os resíduos plásticos em moléculas menores, podendo resultar em matérias-primas para a produção de novos petroquímicos e plásticos. Existem diferentes tecnologias utilizadas nesse processo, dentre elas: pirólise, gaseificação e liquefação hidrotérmica (Dogu et al., 2021).

De acordo com Solis e Silveira(2020), apenas pirólise térmica ou catalítica e a gaseificação convencional teriam atingido TRL (*technology readiness level*) igual a 9. Outras tecnologias de reciclagem avançada, como a utilização de plasma, micro-ondas ou hidrocraqueamento, ainda haveriam de ser mais profundamente estudadas e compreendidas para atingir estágio comercial.

2.3.1 A influência de diferentes composições da matéria-prima

Uma das principais vantagens da pirólise é o potencial de lidar com diferentes matérias-primas. Na reciclagem mecânica, uma série de operações prévias é requerida para evitar problemas técnicos no reprocessamento e na qualidade dos produtos obtidos, como identificação, separação e triagem dos materiais. Essa heterogeneidade na composição dos resíduos sólidos municipais torna essa etapa limitante e onerosa. Na pirólise, por exemplo, pode-se processar embalagens multicamadas sem a necessidade de separação prévia de cada tipo de plástico. Apesar disso, não se pode dizer que também não haja limitações de processamento por essa rota. Deve-se, contudo, entender os efeitos do processamento de vários plásticos diferentes nos produtos gerados, tendo em vista que eles apresentam reatividades diferentes (Dogu et al., 2021).

Poliolefinas são plásticos com grande potencial de aproveitamento na pirólise. Apesar da dificuldade em se retornar esses polímeros aos seus monômeros, é possível obter hidrocarbonetos em uma gama extensa de números de carbono que, dependendo da escolha das condições de processo, pode ser otimizada para fração gás, óleo ou cera. Muitos estudos foram realizados utilizando como matéria-prima diferentes tipos de plásticos, puro ou misturados. Foi observado que a presença de PE na mistura de plásticos aumenta formação de alcanos no produto líquido (ponto de ebulição <270°C), enquanto a de PP, de alcenos. Isso se dá devido a existência do grupo metil na estrutura do PP provavelmente favorecer a estabilização do radical intermediário, formando uma dupla ligação C=C ao invés da adição do hidrogênio. O contrário é observado quando PE está mais presente (Dogu et al., 2021; Pinto et al., 1999a).

Em muitos casos, os monômeros podem ser recuperados em rendimentos elevados, como para o PMMA e PS. Utilizando uma unidade piloto de pirólise em leito fluidizado, foi possível despolimerizar o PMMA para obter cerca de 98% em monômero e o PS, para até 75% de estireno (Kaminsky et al., 2004). Quando pirolisado PS puro, seu produto líquido contém principalmente estireno e seus oligômeros (Scott et al., 1990; Williams e Williams, 1999). Entretanto, esses plásticos estão presentes em baixas quantidades e misturadas no resíduo, portanto para separar uma corrente pura com foco em obtenção de monômeros costuma não ser viável economicamente devido aos altos custos de separação. (Grause et al., 2011). A presença de PS no resíduo leva a um produto de pirólise com mais aromáticos, entretanto o estireno foi detectado em quantidades menores que o tolueno, etilbenzeno e xileno. Além disso, observou que, ao pirolisar em reator de leito fixo misturas 1:1 de PS com PEAD, PEBD e PP, respectivamente, foram obtidas frações líquidas mais próximas de um óleo e menor presença de ceras (Pinto et al., 1999a; Williams e Williams, 1999).

No entanto, o comportamento da degradação de alguns plásticos pode ser prejudicial ao processo. Cerca de 57% da massa molar do PVC corresponde ao cloro e sua decomposição resulta em ácido clorídrico que, na pirólise, se encontram predominantemente na fase gás. Isso traz preocupações em relação a corrosão dos equipamentos, emissão de compostos prejudiciais ao ambiente como dioxinas e furanos e presença de compostos clorados nos produtos líquidos. Por estar em pequenas quantidades em algumas embalagens, o PVC não é recuperado em uma corrente específica, sendo assim é comum ser encontrado junto a resíduos de outros plásticos. Dentre as estratégias para lidar com esses halogenados produzidos, estão a remoção térmica ou o uso de adsorventes. O PVC se decompõe entre 250-320°C e as poliolefinas, acima de 400°C. Em alguns processos, é reportada uma etapa prévia em que visa remover o HCl a temperaturas abaixo de 300°C, desviando e neutralizando a corrente gasosa gerada com o uso de CaCO₃ ou NaOH. Também é mencionada a remoção de halogenados provenientes dos retardantes de chama, aditivos utilizados na indústria dos plásticos (Czajczyńska et al., 2017; Grause et al., 2011; Lopez-Uriónabarrenechea et al., 2012).

A degradação do PET resulta em ácidos orgânicos que apresentam caráter corrosivo. Outra influência do PET é o aumento na formação de resíduos sólidos e coque, desfluidização de leito e a predominância de CO e CO₂ na fase gasosa (Dogu et al., 2021; Williams e Williams, 1999).

2.3.2 Condições de processo

No reator de pirólise, plásticos sólidos são termicamente degradados em um ambiente inerte a fim de se obter produtos em fase gás, líquido e sólido dependendo das condições utilizadas. Esse processo consiste em milhares de espécies e reações ocorrendo em redes de radicais livres, cuja complexidade decorre do alto peso molecular dos polímeros. Diversos fatores são estudados a fim de entender melhor como influenciam o processo e são muito particulares nas condições em que ocorrem, dada a complexidade das reações e energias necessárias. Dentre os principais, estão: temperatura, tempo de residência, presença de catalisadores e taxa de aquecimento (Abbas-Abadi et al., 2014; Dogu et al., 2021; Donaj et al., 2012; Kusenberg et al., 2022; Solis e Silveira, 2020).

Sabe-se que diferentes polímeros se decompõem a diferentes condições térmicas. Temperaturas mais elevadas aumentam os custos de energia requerida no processo, enquanto temperaturas inferiores exigem seleção mais aprimorada das matérias-primas e, portanto, mais custos em separação e logística. Operar na temperatura de fusão do plástico mais difícil de fundir parece ser o mais adequado, porém isso pode levar a uma degradação maior dos plásticos em que atingem esse ponto a temperaturas mais baixas, conforme foi mencionado no caso do PVC. Vários pesquisadores sugerem que a decomposição dos plásticos, quando presente mais de uma espécie polimérica, pode ser realizada utilizando a pirólise em mais de um passo a temperaturas moderadas, separando o fluxo dos produtos. Em comparação com a combustão utilizada na recuperação de energia, a pirólise requer uma temperatura de processo mais baixa. Do ponto de vista ambiental, também pode reduzir potencialmente as emissões de CO₂. Além disso, a escala das instalações de pirólise é mais flexível que as de incineração (Dogu et al., 2021; Solis e Silveira, 2020).

A utilização de catalisadores no processo pode conduzir a pirólise a temperaturas mais baixas. É bastante reportado o uso da zeólita ZSM-5. Entretanto, a contaminação do resíduo pode afetar diretamente desempenho dos catalisadores. Cloretos e nitrogenados podem desativar o catalisador, enquanto os orgânicos bloquear seus poros. Os catalisadores também podem aumentar a qualidade do produto formado, através da hidrogenação de alcenos e na remoção de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e halogênios (Grause et al., 2011; Solis e Silveira, 2020).

Quanto a tecnologia de reatores de pirólise, a transferência de calor e massa desempenha um papel fundamental. Os plásticos têm baixa condutividade térmica, o que resulta em uma lenta e má distribuição do calor ao longo do derretimento do plástico. Além disso, trata-se de um processo de natureza trifásica, uma vez que o resíduo polimérico sólido é fundido e degradado, resultando em compostos de menor peso molecular que evaporam e difundem na mistura. Reatores agitados do tipo *STR* são bastante utilizados no qual a agitação promove uma melhor distribuição de calor e massa. Leitões fluidizados também são utilizados, porém são de difícil escalabilidade. Entretanto, essas tecnologias não estão livres de depósitos de sólidos, que podem prejudicar a troca térmica que ocorre nas paredes e causar entupimento por arraste. Outros tipos de reator, muito utilizados em maior escala de produção, são os do tipo parafuso e tambores rotativos (Dogu et al., 2021; Grause et al., 2011).

Diversas condições de processo utilizadas em estudos – predominantemente em escala de laboratório – são analisadas e comparadas na Tabela 12, no APÊNDICE A. Antes de alimentar

o reator, o plástico usualmente é moído em uma faixa de 1 a 10 mm de comprimento. Quanto à taxa de aquecimento, é comum um valor próximo a 20 °C/min. Poucos estudos mencionam a influência da pressão na pirólise. Muitos nem sequer citam a qual pressão foi realizada, mas maior parte é realizada na condição atmosférica. Como gás inerte, há a predominância do nitrogênio nos experimentos.

Em resumo, não há uma solução única que possa lidar com todo tipo de plástico usando o mesmo processo nas mesmas condições. Conforme foi observado, cada alimentação tem um comportamento distinto em relação a sua degradação. Escalar o processo a partir de condições experimentais é um processo não trivial e desafiador dada a complexidade das reações envolvidas, principalmente considerando a utilização de resíduos plásticos reais no processo (Dogu et al., 2021).

2.3.3 *Os produtos e sua aplicação no campo petroquímico*

Em geral, a maior parte dos estudos analisados realiza a pirólise dos plásticos com foco na obtenção do óleo. À jusante do reator de pirólise diversas estratégias são reportadas, a fim de se obter essa fração líquida desejada, como condensadores em série, filtros, “cold traps”, etc. Quanto aos óleos produzidos, há uma variedade de composições que dependem muito das matérias primas, das condições de processo e do tipo de reator utilizado (Martín et al., 2021).

As misturas mais ricas em poliolefinas tendem a gerar mais líquido e sua composição é principalmente de alcanos, alcenos e alcadienos. Conforme foi visto anteriormente, o PS também contribui para essa parcela, com predomínio de compostos aromáticos, assim como o PVC e o PET. Entretanto, a maior contribuição destes dois se dá no aumento da fração gasosa (Demirbas, 2004; Williams e Williams, 1999).

O óleo de pirólise do plástico pode ser fracionado a fim de se atingir a propriedade desejada para diferentes finalidades seja como combustível ou *feedstock* petroquímico. Dentre as suas diversas classificações estão nafta, gasolina, diesel, óleo de pirólise, destilado leve, intermediário e pesado – diferenciados pela sua faixa de temperaturas de ebulição, podendo ser obtidos em diferentes pontos de coleta na unidade.

Entretanto, é comum muitos autores reportarem uma formação de cera, uma parcela mais pesada do óleo de caráter viscoso e podendo até mesmo solidificar a temperatura ambiente. Em geral, essa fração não é desejada. Apesar disso, essa cera pode ter utilidade como lubrificante ou revestimento. Para uma maior circularidade, também pode ser utilizada alimentando unidades de refino para produção de combustível. Um estudo avaliou que ela possui propriedades e desempenho próximo ao óleo VGO (“*Vacuum Gas Oil*”) processado em uma unidade de craqueamento catalítico (Aguado et al., 2007; Al-Salem et al., 2020; Arandes et al., 2007; Mertinkat et al., 1999).

Uma elevação na temperatura de reação ou uso de catalisadores pode direcionar a reação para obtenção de um produto mais leve. Entretanto, a medida em que os experimentos são feitos a temperaturas mais elevadas, muitos autores reportam um aumento na formação de líquido até um ponto de máximo, a partir do qual começa a diminuir e se observar uma maior formação de gases. Embora maior parte seja condensável, há uma parcela mais leve que não condensa e é retido em bags ao final do processo. Em escala industrial, a fim de obter-se um aproveitamento energético dos subprodutos, é reportado o uso da combustão desses gases

como estratégia para aquecer as paredes do reator. São compostos predominantemente por moléculas com intervalos de C₁-C₅, em maior parte: metano, etano, eteno, propano, propeno, butano e butadieno. Sendo assim, um conceito de economia circular também seria utilizar a pirólise de RP diretamente na produção de olefinas. O uso de vapor no processo em leito fluidizado indica rendimentos bem semelhantes aos de um cracker convencional, podendo atingir até 50% em eteno e propeno. Entretanto, uma análise de viabilidade econômica é necessária para melhor entendimento (Bezergianni et al., 2017; Demirbas, 2004; Mertinkat et al., 1999; Simon et al., 1996; Williams e Williams, 1999).

A quantidade de sólidos não convertidos na reação e sua composição variam de acordo com as condições e matérias primas utilizadas. Baixas temperaturas podem não converter todo plástico em produtos, enquanto temperaturas muito altas, maior tempo de reação e uso de catalisador podem levar a uma maior formação de coque. Também é citado a presença de inorgânicos nesse resíduo, principalmente quando são utilizados resíduos como matéria prima, devido a contaminação de metais e cinzas. Alguns autores reportaram a presença de 7% em massa de cinzas. Uma das origens, pode ser os aditivos. Conforme mencionado previamente, a própria fração plástica de PVC e PET também podem induzir a formação de sólidos (Al-Salem et al., 2020; Lopez-Urionabarrenechea et al., 2012; López et al., 2011).

Um resumo de diversos estudos experimentais de pirólise é apresentado na Tabela 2. Os produtos estão representados por L = líquido ou óleo leve, C = cera ou óleo pesado, G = gás e S = sólido. Na Tabela 12: Condições de processo dos estudos de pirólise analisados em 2.3.2, no Apêndice, constam algumas condições experimentais utilizadas nos estudos.

Tabela 2: Composição de matérias-primas e produtos de pirólise de plásticos.

Fonte	Plástico	HDPE (%)	LDPE (%)	PP (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	Others (%)	L* (%)	C** (%)	G* (%)	S (%)
(Williams e Williams, 1999)	Produto	100	-	-	-	-	-	-	80	18	0	
		-	100	-	-	-	-	-	84	15	0	
		-	-	100	-	-	-	-	84	15	0	
		-	-	-	100	-	-	-	83	3	3	
		-	-	-	-	100	-	-	32	55	14	
		-	-	-	-	-	100	-	41	39	16	
		50	-	-	-	-	-	100	67	32	1	
		-	50	-	50	-	-	-	64	34	2	
		-	-	50	50	-	-	-	83	16	1	
		-	-	-	50	50	-	-	49	38	13	
-	-	-	-	50	-	50	-	64	25	11		
(Abbas-Abadi et al., 2014)***	Produto								89	8	3	
									92	4	4	
		-	-	100	-	-	-	-	95	4	1	
									82	13	5	
									76	17	7	
(Mangesh et al., 2020)	Resíduo	100	-	-	-	-	-	-	50	25	25	
		-	100	-	-	-	-	-	60	25	15	
		-	-	100	-	-	-	-	90	0	8	
		-	-	-	100	-	-	-	75	15	10	

(Scott et al., 1990)***	Produto	-	100	-	-	-	-	-	90	0	6
		-	100	-	-	-	-	-	31	58	2
		-	100	-	-	-	-	-	26	52	11
		-	100	-	-	-	-	-	44	45	6
		-	-	-	100	-	-	-	88	12	-
		-	-	-	-	100	-	-	6	85	9
(Adrados et al., 2012)	Resíduo	21		24	11	1	3	40	41	26	33
		40		35	18	3	4	-	65	34	1
		40		35	18	3	4	-	57	42	1
(Donaj et al., 2012)	Produto	46	30	24	-	-	-	-	23	25	37
									31	13	42
									39	50	6
									15	27	54
(Singh e Ruj, 2016)	Resíduo	59	-	27	9	5	-	-	77	10	12
									80	10	10
									82	11	7
									84	12	4
(Aguado et al., 2007)***	Produto	-	100	-	-	-	-	-	70	1	28
									22	1	74
									42	2	54
(López et al., 2010)	Resíduo	40		34	16	4	3	3	53	42	5
		64		14	7	4	3	8	66	26	8
		15		10	10	1	7	58	47	26	27
		21		24	11	1	3	40	41	26	33
(López et al., 2011)	Resíduo	64		14	7	4	3	8	41	50	9
		15		10	10	1	7	58	43	29	28
		21		24	11	1	3	40	42	14	34
(Lopez-Urionabarrenechea et al., 2012)	Produto	40		35	18	3	4	-	79	18	3
									57	40	3
									69	29	2
									57	41	2
(Mertinkat et al., 1999)***	Produto	-	-	-	100	-	-	-	82	-	2
		-	-	-	100	-	-	-	78	-	4
		-	-	-	100	-	-	-	77	-	3
		-	-	-	100	-	-	-	75	-	3
		-	100	-	-	-	-	-	37	1	48
		-	100	-	-	-	-	-	38	1	52
(Pinto et al., 1999a)	Produto	68		16	16	-	-	-	94	6	-
		16		68	16	-	-	-	90	6	4
		16		16	68	-	-	-	91	1	8
		100		-	-	-	-	-	90	8	2
		-		100	-	-	-	-	91	3	6
		-		-	100	-	-	-	95	1	4
(Pinto et al., 1999b)***	Produto	33		33	33	-	-	-	91	2	7
		68		16	16	-	-	-	93	6	1
									91	6	3
									88	8	4
									94	5	1
(Predel e Kaminsky, 2000)	Produto	100	-	-	-	-	-	-	13	84	3
		-	-	100	-	-	-	-	37	56	7
		60	-	-	40	-	-	-	19	76	5
		40	-	-	60	-	-	-	23	72	5
		54	-	-	36	10	-	-	27	69	4
(Simon et al., 1996)	Resíduo	97			3	<1	-	-	51	19	30
									18	13	68
									23	4	72
									24	6	69
(Sharma et al., 2014)	Resíduo	100	-	-	-	-	-	-	24	18	58
									74	9	17

(Demirbas, 2004)***	Resíduo	100							-	-	-	35	15	50
											64	27	10	
											67	32	1	
											61	39	0	
(Khan et al., 2016)	Resíduo	100	-	-	-	-	-	-	-	38	62			
										76	24			
(Kaimal e Vijayabalan, 2016)	Resíduo	100	-	-	-	-	-	-	-	80	5	15		
(Dobó et al., 2021)	Resíduo	15	22	49	14					73	22	5		
		21	32	35	12	-	-	-		65	32	3		
		24	33	32	11					64	33	3		
<p>*Em geral, L é composto em maior parte por hidrocarbonetos em ampla faixa de números de carbono. Entretanto, considerando diferentes tipos de RP processados, pode ser rico em estireno, água. Para G, pode ser rico em CO e CO₂, por exemplo.</p> <p>**As frações foram divididas de maneira diferente em cada estudo. Assume-se, para L, misturas com ponto final de ebulição abaixo de 300°C, em média, e, para C, ponto final superior a esse valor. Em alguns casos, divide-se em números de carbono.</p> <p>***Nem todos os experimentos que o autor realizou, foram representados nessa tabela acima.</p>														

Fonte: Elaboração própria, com base em diversos autores.

2.3.4 Contaminantes e tratamento para uso como feedstock petroquímico

A nafta petroquímica tipicamente é composta por parafinas e naftênicos, com teores baixos de aromáticos e sem olefinas. A composição dos hidrocarbonetos no óleo de pirólise varia muito com temperatura, design do reator, tempo de residência e matérias-primas. No entanto, é notável que a pirólise de resíduos ricos em poliolefinas gere um produto líquido com teor elevado de olefinas, cuja média típica varia entre 30-40% em massa para diferentes faixas de produto. Um limite típico de operação é no máximo 2% em massa na nafta. Isso evidencia a necessidade de diluição do óleo na matéria-prima convencional. Em geral, as olefinas inibem o craqueamento das parafinas e estão sujeitas a polimerização, enquanto as parafinas aceleram o craqueamento das olefinas. Nas frações leves do óleo de pirólise, foi observado também altos teores de aromáticos, que poderiam ser reduzidos previamente a pirólise, reduzindo a parcela de PS do RP (Kusenberget al., 2022).

O faixa de ebulição da nafta gira em torno de 35-200°C, aproximadamente. Já o óleo líquido é uma mistura caracterizada por conter compostos em um intervalo mais amplo em números de carbono e temperaturas de ebulição. (Kusenberget al., 2022) dividiu a fração líquida em 3 cortes: fração leve, média e pesada, com composição em números de carbono em até C₂₀, C₃₀ e > C₃₀, e TFE (temperatura final de ebulição) em <250°C, <450°C e >450°C, respectivamente.

O alto teor de contaminantes presentes no óleo de pirólise proveniente de resíduos plásticos tem potencial de pôr a operação do *cracker* em risco. Portanto, determinar e quantificar esses compostos exigem técnicas analíticas sofisticadas, dado que muitos compostos são admitidos em concentrações a níveis de ppb. Algumas concentrações típicas do óleo e seus limites pode ser observado na Tabela 3 (Kusenberget al., 2022).

Tabela 3: Concentrações de diferentes contaminantes no óleo de pirólise e seu limite industrial como matéria-prima do *cracker*.

Contaminante	Fração leve [ppm] (até C ₂₀ , TFE < 250°C)	Fração média [ppm] (até C ₃₀ , TFE < 450°C)	Limite Industrial [ppm]
N	1651	1209	100

S	326	224	500
Cl (com pré-tratamento)	215	38	3
Cl (sem pré-tratamento)	625	1457	3
Oxigenados	1250	714	100
Al	<0,2	<LD	n.a..
As	-	-	0,005
Ca	17	150	0,5
Cu	1	15	50
Fe	<0,2	7,3	0,001
Na	0,8	<LD	0,125
Pb	0,04	<LD	0,05-1
Si	<100	4	0,5-1

Fonte: Adaptado de (Kusenberget al., 2022).

Nota-se que óleo de pirólise excede as especificações do cracker para diversos contaminantes. O efeito dos heteroátomos (N, S, Cl e O) e dos metais varia para cada espécie, mas em geral podem causar entupimento, maior formação de coque, corrosão e danos a equipamentos e envenenamento de catalisadores ao longo do processo. (Kusenberget al., 2022)

Alguns desses contaminantes podem ser restringidos na seleção da matéria-prima da pirólise, na remoção de resíduos de PVC (Cl), PET e celulósicos (oxigenados) e PS (aromáticos). A curto prazo, a diluição do óleo de pirólise na carga da planta pode contribuir para enquadrar maior parte dos contaminantes abaixo de seus limites de processamento. Entretanto, para maiores vazões, um pré-tratamento pode ser a solução. O hidrotratamento catalítico utiliza hidrogênio em alta pressão para promover reações de saturação e remoção dos heteroátomos. Ele pode ser utilizado para melhorar a qualidade do óleo de pirólise. Bezergianni (2017) investigou a pirólise dos plásticos como rota para a produção de diesel e realizou o hidrotratamento na fração média e observou redução nos níveis de enxofre, metais e uma melhor estabilidade oxidativa – relacionado a diminuição do teor de olefinas.

3 Metodologia

O estudo foi realizado a partir de uma proposta de modelo de economia circular com a inserção da tecnologia de pirólise de resíduos plásticos na cadeia de produção de plástico no Brasil. A partir desse ponto, buscaram-se informações na literatura que pudessem contribuir para o entendimento dos seguintes aspectos técnicos:

- 1- Disponibilidade de resíduos plásticos em relação à quantidade e composição, como matéria-prima da pirólise no Brasil;
- 2- Identificação da quantidade de óleo de pirólise obtido a partir do resíduo plástico dada suas restrições na aplicação como matéria-prima em *steam crackers*.

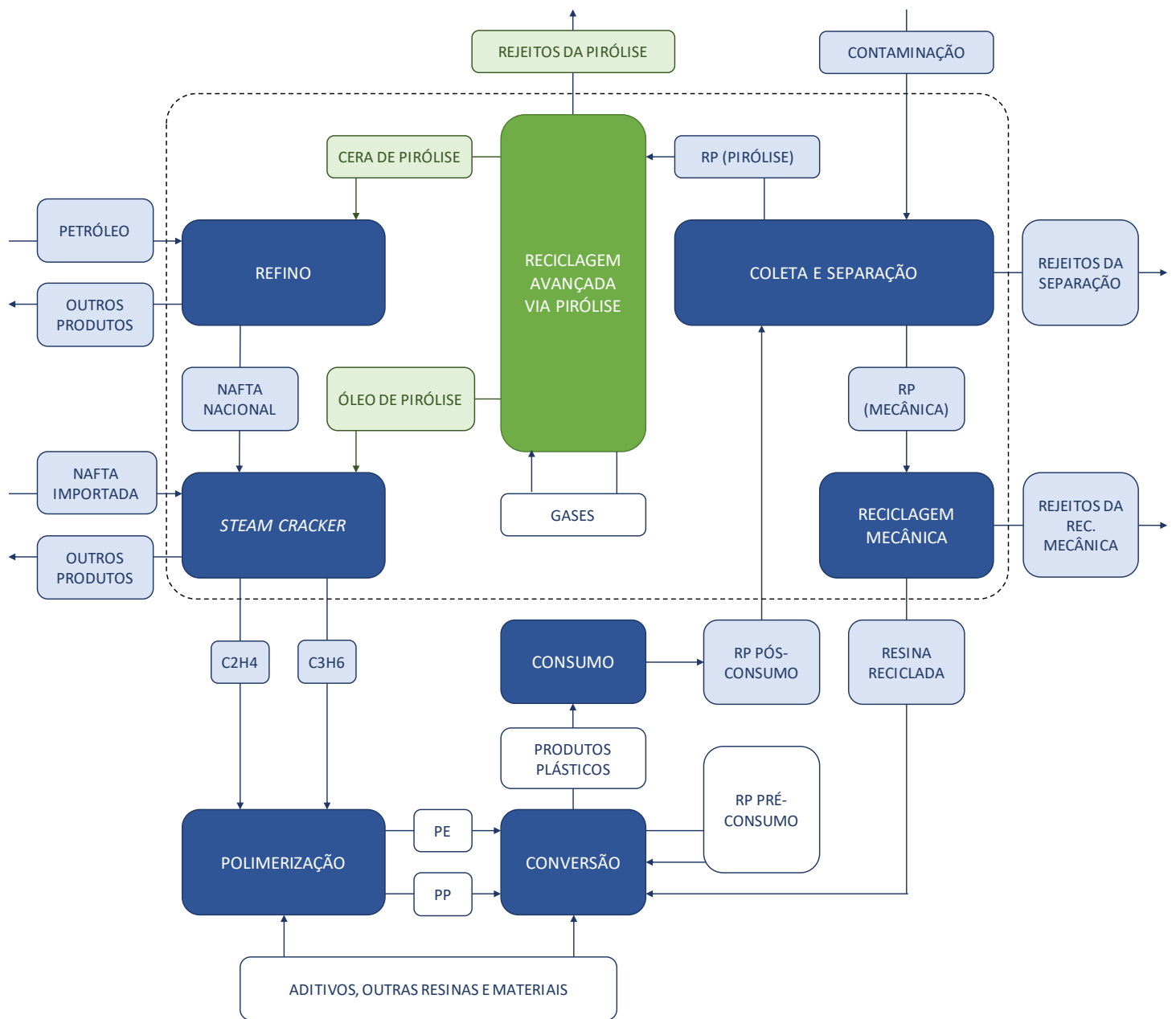
Algumas premissas foram adotadas a fim de se obter uma mesma base para estimação de correntes e realização de um balanço de massa do processo. As conversões da refinaria e do *steam cracker* foram mantidas constantes, de forma a estimar apenas o efeito da reciclagem avançada na substituição de suas matérias-primas. Logo, para fechar o balanço, o que foi gerado de cera de pirólise em cada cenário foi subtraído da corrente de petróleo do caso base para obter uma nova corrente desse componente. Da mesma forma, todo óleo de pirólise gerado foi subtraído da nafta. Nesse caso, manteve-se constante a contribuição nacional, para não afetar a produção da refinaria, subtraindo apenas da nafta que é importada.

Não foram abordados nesse estudo: o uso de água na separação para lavagem e seu efluente, a necessidade de catalisador (assumiu-se pirólise térmica) e o balanço de energia. O gás costuma ser utilizado para queima no fornecimento de energia para o reator, entretanto a conversão da pirólise em gás pode não ser suficiente para suprir a necessidade energética da reação, sendo necessário a compensação com uso de GLP, por exemplo. Para simplificar, tendo em vista que não foi escopo desse estudo analisar essa questão, a fração gás foi considerado como rejeito da pirólise, junto aos sólidos.

O fator de diluição do óleo de pirólise na nafta petroquímica do caso base, foi obtido através do levantamento bibliográfico, com o intuito de se determinar a vazão necessária do produto líquido leve. Essa é a premissa mais forte do trabalho, pois é a partir dessa corrente, que são obtidas as quantidades de resíduos plásticos necessários para a pirólise de cada cenário. Para isso, utilizou-se os valores de conversão da reação em óleo obtido nos estudos de Fulgencio-Medrano et al. (2022) e Al-Salem et al. (2020). A conversão em cera e a taxa de resíduos necessários para a pirólise foi utilizada para obter a corrente de ceras. Os rejeitos da pirólise equivalem à diferença entre as taxas que entraram e saíram da reação.

Ao final, para cada cenário de diluição, foram calculados: a porcentagem de produtos reciclados obtidos (resina reciclada, óleo e cera de pirólise) com base na quantidade de resíduo plástico gerado e a porcentagem de matéria-prima fóssil substituída por produtos da pirólise. Esses valores foram obtidos a fim de quantificar o potencial impacto desse modelo em termos de eliminação de resíduo e da substituição de matéria-prima fóssil na produção de novos plásticos. Um diagrama de blocos com as entradas e saídas de cada processo pode ser observado na Figura 8.

Figura 8: Diagrama de blocos com o balanço de massa do modelo de reciclagem avançada via pirólise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 Resultados e discussão

4.1 Considerações técnicas

4.1.1 Disponibilidade dos resíduos plásticos no Brasil

Em 2020, foram gerados mais de 82 Mt de resíduos sólidos urbanos no Brasil, dos quais 76 Mt (92,2%) foram absorvidos pela coleta seletiva. Isso inclui os dados fornecidos pelo SNIS, que estima que mais de 66,6 Mt de resíduos sólidos foram coletados, além de dados estimados pela iniciativa privada. Estima-se que 16,8% desses resíduos sejam de material plástico. Essa estimativa foi obtida relacionando diversos estudos que analisaram a composição gravimétrica dos resíduos sólidos em diferentes regiões do país com a faixa de renda dos municípios. Isso equivaleria a aproximadamente 12,8 Mt de resíduos coletados desse material (ABRELPE, 2020, 2021).

Alguns estudos de gravimetria foram analisados, a fim de comparação com o valor nacional e entendimento de como se dividem esses plásticos. Os autores dividiram esse resíduo entre plástico rígido (ou duro) e plástico filme (ou mole). Os resultados foram compilados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados da fração plástica por gravimetria dos resíduos sólidos urbanos em diferentes cidades brasileiras.

Referência	Cidade	Local	População (em mil habitantes)	Plástico rígido (%)	Plástico filme (%)	PS ou EPS (%)	PET (%)	PVC (%)	Total de plásticos (%)
ABRELPE, 2020	-	Brasil	220.000	-	-	-	-	-	16,9
Fleck e Reichert, 2016	Porto Alegre	RS	1.409	4,0	4,9	0,4	1,4	0,1	10,7
Finkler et al., 2015	Serafina Correa	RS	14	5,3	4,4	-	2,0	-	11,6
Prefeitura Municipal de Florianópolis, 2014	Florianópolis	SC	480	6,6	11,9	-	-	-	18,5
Guadagnin et al., 2014	Criciúma	SC	200	9,3	13,6	-	-	-	22,9
Lima et al., 2018	Rubiácea	SP	3	3,1	14,0	-	-	-	17,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar desses estudos terem sido realizados em cidades de portes diferentes, nota-se que uma faixa típica de 10-20% em massa dos resíduos sólidos urbanos são plásticos, dos quais 3-9% correspondem aos rígidos e até 14% aos filmes. Entretanto, essa análise está sujeita a característica sazonal dos resíduos, que variam conforme a estação do ano. Outra influência é a presença de água – no caso de a gravimetria ter sido realizada após períodos de chuva, essa parcela pode apresentar teores altos de umidade. Não fica claro nos estudos, se a

matéria-prima foi seca antes de ser pesada, nem quão contaminado o resíduo estava. Isso pode explicar o porquê de haver uma grande diferença na comparação entre a estimativa gravimétrica do lixo brasileiro e o consumo de transformados – estima-se que 13,86 Mt dos resíduos sólidos são plásticos, enquanto demanda anual de produtos no setor é de 7,72 Mt. Uma análise mais detalhada e complexa se faz necessária em relação a isso, mas não foi o foco do estudo.

Uma análise da composição dos resíduos por tipo de polímeros foi realizada pela Prefeitura de Florianópolis, conforme pode ser visto na Tabela 5. No total, foi estimada a geração total de 163,80 kt no ano, dos quais 30,28 kt são resíduos plásticos. Esse dado dá uma ideia de escala para unidades de pirólise, uma vez que os resíduos estão bem distribuídos nas regiões, tendo pontos de maior concentração próximos às grandes cidades.

Tabela 5: Geração de resíduo plástico em Florianópolis.

Tipo de resina	Plástico mole [kt/a]	Plástico duro [kt/a]	Plástico total [kt/a]	Composição [%] (Prefeitura Municipal de Florianópolis, 2014)	Composição [%] (López et al., 2010)
PEAD	8,02	0,94	8,96	30%	54%
PEBD	9,49	0,04	9,53	31%	10%
PP	0,03	1,96	1,99	7%	14%
PS/EPS	0,01	2,27	2,27	8%	7%
PET	0,00	5,02	5,02	17%	3%
PVC	0,86	0,47	1,33	4%	4%
Metalizado	1,11	0,06	1,16	4%	8%
Total RP	19,52	10,76	30,28	100%	100%

Fonte: Adaptado de Prefeitura Municipal de Florianópolis, 2014 e López et al., 2010.

Um resumo dos dados nacionais referentes a etapa de coleta e separação de resíduos plásticos e da parcela reciclada mecanicamente é apresentado na Tabela 6. A referência de contaminação do RP foi a estimada a partir da análise dos materiais coletados em Fulgencio-Medrano et. al (2022), no qual 15% do resíduo plástico bruto correspondia a compostos inorgânicos, celulósicos, entre outros. Para obter a corrente de RP pós-consumo, foi considerado um desconto dessa parcela contaminada de RP gerados, com o objetivo de estimar o que, de fato, é plástico e utilizar como base para estimar o quanto é reciclado. Entretanto, para não desconsiderar essa parcela, uma vez que o resíduo chega contaminado na etapa de separação, foi considerada como uma corrente a parte. Ou seja, 85% de RP gerados corresponde a “RP pós-consumo” e 15%, a “Contaminação”.

Tabela 6: Dados referentes a geração e reciclagem de resíduos plásticos no Brasil.

Coleta e separação / Reciclagem mecânica	Caso base	Referência
Fração de RP no RSU	16,8%	(ABRELPE, 2020)
RSU gerados [t/a]	82.477.300	(ABRELPE, 2021)
RSU coletados [t/a]	76.079.836	(ABRELPE, 2021)
RP gerados [t/a]	13.856.186	(ABRELPE, 2021)
RP coletados [t/a]	12.781.412	(ABRELPE, 2021)
Contaminação [em massa]	15%	(Fulgencio-Medrano et al., 2022)

Demanda de plásticos [t/a]	7.724.000	(ABIPLAST, 2022)
Produção de plásticos reciclados [t/a]	884.000	(ABIPLAST, 2022)
Plástico rejeitado pela reciclagem [t/a]	149.000	(ABIPLAST, 2022)
Plástico consumido pela reciclagem [t/a]	1.033.000	(ABIPLAST, 2022)

Fonte: Elaboração própria, com base em diversos autores.

4.1.2 Rendimento da pirólise em fração líquida

Para a escolha dos estudos a serem analisados no contexto da reciclagem avançada, optou-se por aqueles que realizassem pirólise de resíduo real, após a etapa de coleta e separação. Conforme foi visto, um dos grandes potenciais da pirólise está em processar uma matéria-prima mais contaminada e dessa forma, possui uma maior capacidade de eliminação de resíduos. Outra questão considerada foi a geração de fração óleo e cera em diferentes níveis para fins de comparação, já que diversos experimentos apontam para a produção de cera – principalmente, quando o resíduo é rico em PE. Os dados referentes aos estudos para cada caso são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Matérias-primas, temperatura e conversões para os casos A e B.

	Caso A (Fulgencio-Medrano et al., 2022)	Caso B (Al-Salem et al., 2020)
Região	Resíduo plástico coletado em aterro no País Basco	Resíduo plástico coletado em aterro no Kuwait
Pré-tratamento	Separado por técnicas mais robustas e moído	Separado, lavado, seco e moído
Composição	Rico em plástico filme 93% em massa, poliolefinas 7% PS, multicamadas, celulósicos e outros compostos.	Plástico rígido e filme Em maior parte, poliolefinas Pode conter pneu. 7% de cinzas.
Temperatura [°C]	460	500
Rendimento em óleo [% massa]	42,3 Dos quais, $\frac{2}{3}$ são nafta (TE<216°C) e $\frac{1}{3}$ é destilado intermediário (216<TE<343°C)	5,5 Considerou-se a fração óleo (88% de compostos até C ₁₉)
Rendimento em cera [% massa]	28,3 Chamado de diesel pesado (T>343°C)	93,2 Dos quais, $\frac{1}{4}$ é cera leve (72% de compostos até C ₁₉) e $\frac{3}{4}$ cera pesada (83% compostos C ₂₀₊)
Rendimento em sólidos [% massa]	16,6	0,0
Rendimento em gás [% massa]	12,8	1,3

Fonte: Adaptado de Al-Salem et al., 2020 e Fulgencio-Medrano et al., 2022.

Nota-se que apenas no caso A foi observado resíduo sólido e o caso B apresentou rendimento aproximadamente 10 vezes menor de gás, em massa. Conforme justificado anteriormente, ambas as frações foram considerados rejeitos, apesar da possibilidade de uso do gás como energia.

4.1.3 Aplicação do óleo de pirólise no setor petroquímico

Para a etapa de refino, foram estimadas vazões mássicas de petróleo e nafta, a partir dos dados apresentados na Tabela 8. Assume-se que pode haver perdas no processo, mas a respeito do balanço de massa, tudo que não é nafta foi classificado como outros produtos. Vale ressaltar que estes valores são apenas referências para estimar o impacto causado pela inserção das correntes circulares nessas matérias-primas petroquímicas.

Tabela 8: Dados estimados das correntes para o refino e conversão em olefinas no cracker no Brasil.

Refino	Caso base	Referência
Carga de petróleo volume [barril/d]	1.818.334	(ANP, 2022)
Densidade do petróleo	0,87	(Delgado e Gauto, 2021)
Densidade da nafta	0,69	(Refinaria de Petróleo Riograndense, 2020)
Nafta produzida em refinarias em volume [m³/a]	4.623.047	(ANP, 2022)
Nafta importada em refinarias [m³/a]	7.991.000	(ANP, 2022)
Conversão em eteno (base nafta)	30%	(EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2018)
Conversão em propeno (base nafta)	15%	(EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2018)

A motivação para analisar a questão da cera se deu pela possibilidade de integrar o processo de produção dos plásticos não apenas na alimentação do *steam cracker*, diluído em nafta petroquímica, como também na da refinaria, mais especificamente no FCC, compondo a mistura com óleo VGO (Kusenberget al., 2022; Predel e Kaminsky, 2000).

Para as vazões de nafta foi necessário dividir as correntes entre produção nacional e importações, uma vez que maior parte da nafta petroquímica é importada. A produção de nafta pelas refinarias brasileiras diminuiu entre 2007-2017. Isso é justificado pelo fato de que o aumento no consumo de gasolina automotiva torna mais interessante economicamente inseri-la neste pool do que a vender para centrais petroquímicas. Os valores obtidos no balanço estão consistentes com os 9.000 kt ano de demanda do setor. (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2018)

Sabe-se da necessidade de se diluir o óleo, dada sua considerável contaminação. Os casos 1, 2, 3 e 4, conforme apresentados na Tabela 9, estão em ordem crescente de fatores de diluição, aos quais foram atribuídos valores de 5 (maior concentração), 20, 100 e 10.000 (mais diluído), respectivamente – o equivalente a 20%, 5%, 1% e 100 ppm na carga, em massa. Os valores de maior concentração foram estimados com base numa faixa de 5-20%, cenário mais provável de operação atribuído por Kusenberget al., 2020. Nesse estudo, também foram analisados diferentes fatores de diluição necessários para lidar com alguns contaminantes e

suas respectivas concentrações no produto líquido. Eles foram obtidos com base em limites técnicos industriais. Na Tabela 9, são apresentados os contaminantes e sua situação para os quatro casos. (Kusenberget al., 2022)

Tabela 9: Contaminantes em diferentes cenários de diluição para o óleo de pirólise em nafta.

	Fator de diluição necessário (pior caso)	Caso 1 (Df=5)	Caso 2 (Df=20)	Caso 3 (Df=100)	Caso 4 (Df=10.000)
Olefinas	20	✘	!	✓	✓
Aromáticos	2	!	✓	✓	✓
Nitrogênio	16	✘	!	✓	✓
Oxigênio	13	✘	✓	✓	✓
Cloro	485	✘	✘	✘	✓
Cálcio	34	✘	✘	✓	✓
Ferro	7000	✘	✘	✘	✓
Sódio	7	✘	✓	✓	✓
Chumbo	350	✘	✘	✘	✓
Silício	4	!	✓	✓	✓

Fonte: Elaborado pelo autor, com base em Kusenberget et. al, 2020.

O rendimento do refino em outros produtos para o cenário base foi calculado pela diferença entre as entradas e saídas já estimadas, de modo a fechar o balanço. A conversão do processo é próxima de 3,5% em nafta.

4.2 Potencial da pirólise como modelo de economia circular

4.2.1 Quanto a eliminação de resíduos plásticos

O balanço material para cada etapa é apresentado no APÊNDICE A. Todas as correntes foram determinadas em kt/d. A partir do cenário base, os 8 casos foram analisados quanto a eliminação de resíduos plásticos via reciclagem (mecânica e avançada), utilizando como referência: RP pós-consumo (Equação 1), com objetivo de estimar o quanto do resíduo plástico vira novos produtos, e demanda de plásticos (Equação 2), a fim de entender o quanto de transformados plásticos consumidos no país corresponde a produtos reciclados, em massa.

Equação 1: Reciclagem com base nos resíduos plásticos pós-consumo.

$$\% \text{ Reciclagem}_{RP \text{ pós-consumo}} = \left(\frac{\text{Produtos reciclados}}{RP \text{ pós-consumo}} \right) \times 100$$

Equação 2: Reciclagem com base na demanda de plásticos.

$$\% \text{ Reciclagem}_{Demanda} = \left(\frac{\text{Produtos reciclados}}{\text{Demanda de plásticos}} \right) \times 100$$

Na reciclagem mecânica é mais simples estimar qual fração do resíduo plástico vira produto, uma vez que cerca de 30% do volume é transformado diretamente pelas recicladoras e 70% retornam para a indústria de transformados (ABIPLAST, 2022). Já na reciclagem avançada, até o retorno como plástico, é percorrido um longo caminho: da pirólise ao cracker, onde vira olefinas; na polimerização, formando as resinas que novamente serão convertidas em produtos na etapa de transformação. Nesse caminho várias correntes se misturam, além de possíveis perdas, não sendo possível rastrear o quanto exatamente de óleo ou cera de pirólise vira produto.

Existe, inclusive, um movimento nesse sentido de garantir a responsabilidade das indústrias quanto a parcela de produtos que é de fato considerado reciclado. Um conceito aplicado dessa forma é o de “*mass balance*”, no qual busca-se determinar o quanto de produtos podem ser adequadamente comercializados como reciclados, a partir da matéria-prima circular que de fato entra no processo, havendo uma séria de regras que devem ser respeitadas para garantir a alocação desses reciclados. Dessa forma, o óleo e a cera foram somados a corrente de resina reciclada proveniente da mecânica resultando nos produtos reciclados. Esses dados constam na Tabela 10 (Ellen MacArthur Foundation, 2019)

Tabela 10: Performance do modelo em relação a eliminação de resíduos plásticos.

	Cenário base	Caso A.1	Caso A.2	Caso A.3	Caso A.4	Caso B.1	Caso B.2	Caso B.3	Caso B.4
Rendimento em óleo	0%	42%	42%	42%	42%	6%	6%	6%	6%
Rendimento em cera	0%	28%	28%	28%	28%	93%	93%	93%	93%
Fator de Diluição	0	5	20	100	10000	5	20	100	10000
Produtos reciclados [kt/d]	2,4	10,4	4,4	2,8	2,4	88,0	23,8	6,7	2,5
Reciclagem (RP pós-consumo)	6%	27%	12%	7%	6%	232%	63%	18%	6%
Reciclagem (base demanda)	11%	49%	21%	13%	11%	416%	113%	32%	12%

Em relação ao cenário base quanto à eliminação de resíduos plásticos, foi observado que, no cenário mais provável de diluição (casos 1 e 2), uma conversão muito baixa em óleo de pirólise (caso B) exige uma capacidade superior ao que é gerado de resíduo plástico pós-consumo, tornando o caso B.1 insustentável tecnicamente (reciclagem base RP pós-consumo superior a 100%). Já o caso B.2 parece viável, pois há disponibilidade de RP pós-consumo, porém supera a demanda de transformados plásticos em 13%. Isso torna necessário um maior entendimento das variações de consumo de plásticos, uma vez que uma diminuição nessa demanda a longo prazo pode reduzir a quantidade de resíduos gerados e inviabilizar o caso B. O caso A também se enquadra bem nos casos 1 e 2. No caso A.2, por exemplo, o desempenho em termos de reciclagem corresponde a aproximadamente o dobro do apresentado no caso

base, ou seja, a contribuição da reciclagem avançada em óleo e cera de pirólise neste caso é muito próxima à da reciclagem mecânica em resina reciclada – que é equivalente ao cenário base em todos os casos.

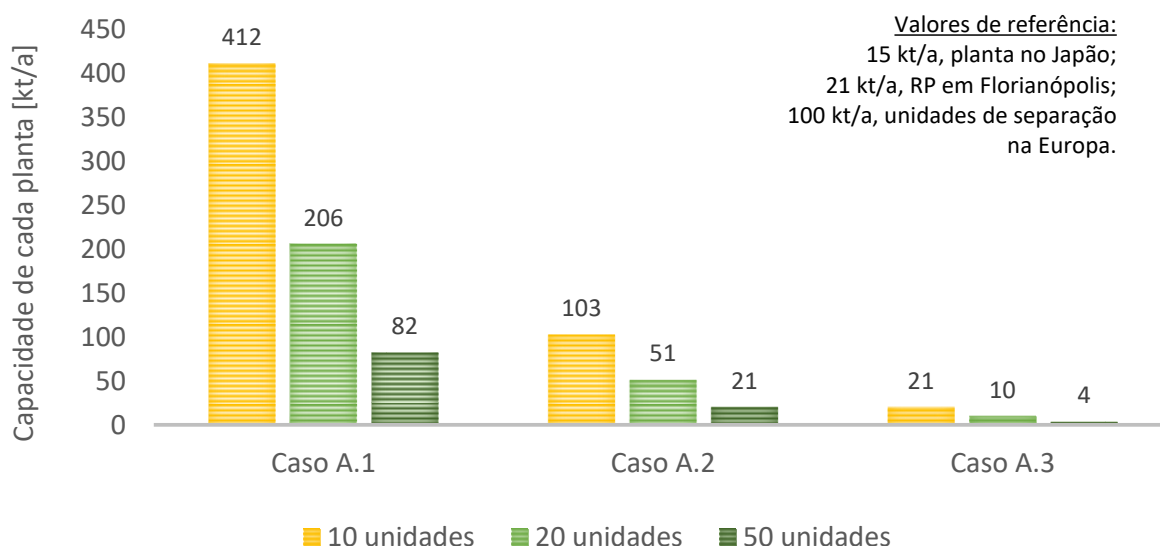
Elevadas diluições (caso 4) não tem impacto na reciclagem, pois apresentou um aumento inferior a 1% em comparação ao cenário base. Entretanto, conforme visto na Tabela 9, esse é o único cenário em que todos os contaminantes são enquadrados nos limites das unidades industriais. Isso reforça que, para gerar maior impacto na reciclagem de resíduos, há a necessidade de pré-tratamento ou otimização de processo em termos de remoção de contaminantes em etapa prévia ao processamento nas unidades existentes.

Para o caso 3, nota-se apenas em B.3 há alteração significativa em termos do desempenho da reciclagem. Isso está relacionado à baixa conversão em óleo no caso B, o que demanda maior consumo de resíduos plásticos na reação. Nesse caso, é necessário melhor entendimento do uso da cera na refinaria, tendo em vista que é o produto de pirólise mais abundante no caso B.

Para todos os valores de diluição do caso A, a reciclagem dos RP pós consumo não atinge 30% e nem 50% da demanda de plásticos é abatida pela produção de produtos circulares. Dadas as premissas assumidas, menor conversão em óleo (caso B) resultou em melhor desempenho quanto ao potencial de reciclagem. No entanto, não significa que foco na conversão em óleo seja pouco atrativo em termos de reciclagem. Isso é apenas um reflexo do fator limitante do balanço nesse estudo ser a diluição na produção de olefinas. Quanto menor for esse fator, mais óleo de pirólise é alimentado nos *crackers* e quanto menor for a conversão, mais plásticos são consumidos na pirólise. Sendo assim, para uma comparação mais adequada entre os produtos, seria necessário o entendimento da diluição da cera nas refinarias e uma análise econômica da pirólise para conversão em cada produto. Do ponto de vista de economia circular, a alimentação no *cracker* garante que maior parcela matéria-prima seja direcionada a produção de novos plásticos, uma vez que no cenário base, apenas 3,5% da refinaria é destinada para a fração correspondente a nafta, “diluindo” o aspecto circular.

Para estimar a escala das unidades de produção de pirólise, realizou-se um exercício adicional considerando apenas o caso A, dado caráter descentralizado da matéria-prima, que está distribuída em diferentes regiões do país. Os dados são apresentados na Figura 9. Como referência assumiu-se uma planta com capacidade para operar com os RP gerados de Florianópolis. A partir do valor obtido anteriormente de 30 kt/a, considerou-se uma contaminação de 15% e 300 dias de operação no ano, de forma a se obter uma corrente aproximada de 21 kt/a de RP (pirólise) como capacidade de processamento da planta. Como exemplo de operação, tem-se uma planta em escala comercial, localizada no Japão, que possui a capacidade operacional em torno de 15 kt/a. Outra seria a capacidade operacional de uma das maiores unidades de separação de resíduos da Europa, em torno de 100 kt/a.

Figura 9: Capacidade requerida de unidades de pirólise para os casos A.1, A.2 e A.3 considerando 10, 20 e 50 plantas.



Observou-se que, para um fator de diluição 20 (caso A.2), seriam necessárias cerca de 50 unidades do porte de Florianópolis. Aumentando esse fator para 100 (caso A.3), 10 unidades. No caso A.2, 10 unidades seriam suficientes para atingir a capacidade máxima de uma das maiores plantas de separação da Europa. Esse resultado evidenciou que, para aumentar carga de óleo de pirólise nos *crackers* (menor diluição), uma análise logística é fundamental, uma vez que, mesmo havendo resíduo plástico disponível, ele é coletado em maior quantidade nas grandes cidades distribuídas em diferentes regiões do país. Para uma melhor comparação dos cenários, seria necessário entender se o ganho financeiro no aumento de escala da unidade de pirólise superaria o aumento em custos do transporte de resíduos sólidos a longas distâncias.

4.2.2 Quanto a substituição de matérias-primas fósseis

Como o fator de diluição na carga do cracker é um dos fatores que está sendo analisado, os casos 1, 2, 3 e 4 têm a mesma influência na redução da nafta, quando comparados os casos A e B. Entretanto, dado que as conversões em óleo e cera são distintas, o comportamento na redução do petróleo foi distinto para todos os casos, conforme pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11: Performance do modelo em relação a substituição de matérias-primas.

	Cenário base	Caso A.1	Caso A.2	Caso A.3	Caso A.4	Caso B.1	Caso B.2	Caso B.3	Caso B.4
Rendimento em óleo	0%	42%	42%	42%	42%	6%	6%	6%	6%
Rendimento em cera	0%	28%	28%	28%	28%	93%	93%	93%	93%
Fator de Diluição	-	5	20	100	10000	5	20	100	10000
Redução no petróleo	0,0%	1,3%	0,3%	0,1%	0,0%	32,1%	8,0%	1,6%	0,0%
Redução na nafta importada	0,0%	31,6%	7,9%	1,6%	0,0%	31,6%	7,9%	1,6%	0,0%

Em comparação com o cenário base em relação ao consumo de matérias-primas fósseis, constatou-se que no caso de maior circularidade (caso 1, 20% de óleo na carga do cracker), pode-se reduzir em 31,6% as importações de nafta. Como o caso B.1 foi dado como inviável de acordo com o item 4.2.1, o valor que provocou maior efeito na carga de petróleo da refinaria foi o caso B.2 com redução em aproximadamente 8%. Considerando o mesmo fator de diluição para o caso A, foi observado apenas 0,3% de redução.

No cenário de em que o óleo está mais diluído (caso 4), não foi observada contribuição significativa. Baixas concentrações de óleo de pirólise (caso 3, 1% de óleo na carga do cracker) podem provocar uma redução de apenas 1,6% da nafta importada. No caso B, as contribuições da fração de cera na redução do petróleo e de óleo na nafta são muito semelhantes para os mesmos fatores de diluição. Em termos de vazão total, o cenário B.2 foi o de maior contribuição para a substituição de matérias-primas, cerca de 21 kt/d – equivalente a 7,8 milhões de toneladas por ano.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Promover soluções de economia circular na indústria petroquímica é um grande desafio, dada a complexidade de seus processos. Dessa forma, são necessárias alternativas diferentes para lidar com a variabilidade da composição dos resíduos plásticos e conseguir atingir o máximo de circularidade possível. A pirólise se apresenta com uma robustez maior para o atual cenário, pois pode aceitar uma maior contaminação e diversidade de componentes poliméricos na matéria-prima. Portanto, menos custos em separação de correntes de resíduos são necessários. É uma opção que não elimina, mas se soma aos esforços da reciclagem mecânica, pois podem atender a resíduos diferentes, como no caso do PET, já consolidado pela rota atual, e das embalagens multicamadas, que são mais adequados para a reciclagem avançada.

Apesar da maior flexibilidade no resíduo que alimenta a pirólise, não é permitida tamanha contaminação do produto líquido resultante do processo para ser aplicado como *feedstock* petroquímico e este presente estudo procurou resolver esse balanço. A alternativa escolhida foi a diluição na nafta petroquímica, uma vez se tratar de uma rota de maior circularidade (maior parte das correntes são utilizadas para produção de novos plásticos). Essa diluição determinou a quantidade de resíduo plástico necessária para fechar o ciclo de produção e estimar o impacto do modelo de reciclagem avançada via pirólise. As condições do processo obtidas na literatura variaram muito, assim como seus rendimentos em óleo. Dessa forma, foram analisados também cenários de diferente conversão e assim, destinos do produto (cera e óleo).

Para o caso A, no qual 42% do resíduo plástico pirolisado é convertido em óleo de pirólise processável pelo *cracker*, uma diluição a curto prazo de 1% na carga (fator 100) contribuem em uma melhoria menor que 2%, tanto para reciclagem como para as matérias-primas. Mesmo assim, para atingir esse patamar de diluição nos crackers do país, seriam necessárias 10 unidades de pirólise que correspondem em capacidade de resíduos processados, a tudo que é gerado de RP em Florianópolis. Já o cenário de diluição de 5% na carga (fator 20) teve contribuição quase equivalente em produtos circulares ao que é produzido de resina reciclada atualmente no país. Para atingir esse patamar, o pré-tratamento se torna necessário, uma vez que nesse cenário de diluição diversos contaminantes não atingem a especificação. No caso de 20% da carga em óleo, quase 50% da demanda de plásticos é compensada por produtos circulares, e tem o potencial de reduzir 32% das importações de nafta, considerando o cenário brasileiro hoje.

Para o caso B, de menor conversão em óleo de pirólise (6%), a condição de menor fator de diluição (20% de óleo na carga do *cracker*) necessitava de uma quantidade de resíduos plásticos que superam a geração nacional, não se fazendo sustentável. Aumentando o fator de diluição (5% de óleo), gerou um cenário em que os produtos circulares superaram em 13% a demanda de plásticos no país, mas não a capacidade de resíduos gerados estimados. O maior impacto na redução de matérias-primas obtido no caso B foi 8% (semelhante para nafta importada e petróleo), um total de 21 kt/d gerados pela reciclagem avançada.

Como o foco do estudo foi a alimentação no *cracker*, por diluição, cabe a um futuro estudo avaliar mais profundamente quais as condições de processamento da cera de pirólise em uma refinaria. Outra possibilidade, é a realização de um estudo de viabilidade econômica da

reciclagem avançada, a fim de estimar qual corrente de produto tem maior custo-benefício: olefinas, óleo leve (*cracker*) ou óleo pesado (refinaria). Por fim, ainda poderia ser realizada uma análise de ciclo de vida, avaliando os impactos da pirólise em termos de CO₂ comparativamente aos outros destinos dos resíduos plásticos.

REFERÊNCIAS

- ABBAS-ABADI, M. S.; HAGHIGHI, M. N.; YEGANEH, H.; et al. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 272–277, 2014.
- ABIPLAST. Perfil 2020. **Abiplast**, p. 51, 2021.
- ABIPLAST. **PERFIL 2021**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2021/>>. Acesso em: 28 set. 2022.
- ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2020. **Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE**, v. 1, p. 52, 2020.
- ABRELPE. Panorama 2021. **Abrelpe**, p. 54, 2021.
- ADRADOS, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; et al. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. **Waste Management**, v. 32, n. 5, p. 826–832, 2012.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; SAN MIGUEL, G.; et al. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 415–423, 2007.
- AL-SALEM, S. M.; YANG, Y.; WANG, J.; et al. Pyro-oil and wax recovery from reclaimed plastic waste in a continuous Auger pyrolysis reactor. **Energies**, v. 13, n. 8, p. 1–10, 2020.
- ANP. **Anuário Estatístico 2022 - Dados Abertos — Português (Brasil)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/anuario-estatistico-2022#Seção 2>>. Acesso em: 27 set. 2022.
- ARANDES, J. M.; TORRE, I.; CASTAÑO, P.; et al. Catalytic cracking of waxes produced by the fast pyrolysis of polyolefins. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 2, p. 561–569, 2007.
- BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.; FAUSSONE, G. C.; et al. Alternative diesel from waste plastics. **Energies**, v. 10, n. 11, p. 1–12, 2017.
- CIEL; EIP; FRACTRACKER ALLIANCE; et al. Plastic & Climate: The hidden costs of a plastic planet. **CIEL, Earthworks, GAIA, HBBF, IPEN, t.e.j.a.s., Upstream, & breakfreefromplastic**, p. 1–108, 2019.
- CZAJCZYŃSKA, D.; ANGUILANO, L.; GHAZAL, H.; et al. Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 3, p. 171–197, 2017.
- DELGADO, F.; GAUTO, M. PETRÓLEO: QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICAS, PREÇOS E MERCADOS O caso das correntes nacionais. 2021.
- DEMIRBAS, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range

hydrocarbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 1, p. 97–102, 2004.

DOBÓ, Z.; KECSMÁR, G.; NAGY, G.; et al. Characterization of Gasoline-like Transportation Fuels Obtained by Distillation of Pyrolysis Oils from Plastic Waste Mixtures. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 3, p. 2347–2356, 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.

DONAJ, P. J.; KAMINSKY, W.; BUZETO, F.; et al. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. **Waste Management**, v. 32, n. 5, p. 840–846, 2012.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. Enabling a circular economy for chemicals with the mass balance approach. n. June, p. 1–35, 2019.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil. 2018.

FINKLER, R.; TRENTIN, A.; TEDESCO, D. III-253-ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS GRAVIMÉTRICAS DE RESÍDUOS SÓLIDOS DOMÉSTICOS DE UM MUNICÍPIO DA SERRA GAÚCHA/RS. 2015.

FLECK, E.; REICHERT, G. A. Caracterização Gravimétrica Dos Resíduos Sólidos Domiciliares De Porto Alegre-2014/2015. n. 4, p. 1–8, 2016.

FULGENCIO-MEDRANO, L.; GARCÍA-FERNÁNDEZ, S.; ASUETA, A.; et al. Oil Production by Pyrolysis of Real Plastic Waste. **Polymers**, v. 14, n. 3, 2022.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 3–8, 2017.

GRAUSE, G.; BUEKENS, A.; SAKATA, Y.; et al. Feedstock recycling of waste polymeric material. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 13, n. 4, p. 265–282, 2011.

GUADAGNIN, M. R.; OENING, A. DA S.; LIMA, B. B.; et al. Estudo de composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos em municípios do sul catarinense. 6 jun. 2014.

JORGE, L. M. A cadeia de reciclagem do plástico pós-consumo na Região Metropolitana de Porto Alegre. **Escola De Engenharia - Departamento De Engenharia Química**, v. Mestrado., p. 156, 2015.

KAIMAL, V. K.; VIJAYABALAN, P. A study on synthesis of energy fuel from waste plastic and assessment of its potential as an alternative fuel for diesel engines. **Waste Management**, v. 51, p. 91–96, 2016.

KAMINSKY, W.; PREDEL, M.; SADIKI, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 3 SPEC. ISS., p. 1045–1050, 2004.

KAZA, S.; YAO, L. C.; BHADA-TATA, P.; et al. What a Waste 2.0. **What a Waste 2.0: A Global**

Snapshot of Solid Waste Management to 2050, 20 set. 2018.

KHAN, M. Z. H.; SULTANA, M.; AL-MAMUN, M. R.; et al. Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2016, 2016.

KUSENBERG, M.; ESCHENBACHER, A.; DJOKIC, M. R.; et al. Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate? **Waste Management**, v. 138, p. 83–115, 2022.

LIMA, P. G.; DESTRO, G. E.; JUNIOR, S. S. B.; et al. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DE UM ATERRO SANITÁRIO. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 12, n. 4, p. 410–426, 19 dez. 2018.

LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; et al. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 54–62, 2012.

LÓPEZ, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; et al. Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. **Waste Management**, v. 30, n. 4, p. 620–627, 2010.

LÓPEZ, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; et al. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. **Waste Management**, v. 31, n. 9–10, p. 1973–1983, 2011.

MANGESH, V. L.; PADMANABHAN, S.; TAMIZHDURAI, P.; et al. Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 119066, 2020.

MARTÍN, A. J.; MONDELLI, C.; JAYDEV, S. D.; et al. Catalytic processing of plastic waste on the rise. **Chem**, v. 7, n. 6, p. 1487–1533, 2021.

MERTINKAT, J.; KIRSTEN, A.; PREDEL, M.; et al. Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, n. 1, p. 87–95, 1999.

PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.; et al. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 39–55, 1999a.

PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.; et al. Pyrolysis of plastic wastes. 2. Effect of catalyst on product yield. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 57–71, 1999b.

PLASTICS EUROPE. Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers Plastics—The Facts 2021 An analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. **Plastics - the Facts 2021**, p. 34, 2021.

PLASTICS EUROPE. The circular economy for plastics. p. 1–36, 2022.

PREDEL, M.; KAMINSKY, W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a

pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 3, p. 373–385, 2000.

PREFEITURA MUNICIPAL DE FLORIANÓPOLIS. **Plano Municipal De Coleta Seletiva**. Florianópolis, SC, Brasil: [s.n.].

REFINARIA DE PETRÓLEO RIOGRANDENSE. FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO. 2020.

SCOTT, D. S.; CZERNIK, S. R.; PISKORZ, J.; et al. Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. **Energy and Fuels**, v. 4, n. 4, p. 407–411, 1990.

SHARMA, B. K.; MOSER, B. R.; VERMILLION, K. E.; et al. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p. 79–90, 2014.

SIMON, C. M.; KAMINSKY, W.; SCHLESSELMANN, B. Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, n. 1–2, p. 75–87, 1996.

SINGH, R. K.; RUJ, B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. **Fuel**, v. 174, p. 164–171, 2016.

SOLIS, M.; SILVEIRA, S. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. **Waste Management**, v. 105, p. 128–138, 2020.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 13, n. 1, p. 188–196, 1999.

APÊNDICE A

Tabela 12: Condições de processo dos estudos de pirólise analisados em 2.3.2

Fonte	Tipo de reator	Massa de plástico [g]	Tamanho de partícula [mm]	T [°C]	Taxa de aquecimento [°C/min]	Tempo de reação [min]	Catalisador
(Williams e Williams, 1999)	Leito fixo	3	[2-5]	700	25	60	Sem
(Abbas-Abadi et al., 2014)	Agitado semi batelada	100	-	420	25	-	FCC
				450			FCC
				450			-
				480			FCC
				510			FCC
(Mangesh et al., 2020)	Semi batelada	100	2	450	-	60	ZSM-5
				450		60	
				350		30	
				350		30	
(Scott et al., 1990)***	Leito fluidizado	-	[1-8]	515	-	-	-
				730			-
				730			-
				600			Fe
				615			-
520	-						
(Adrados et al., 2012)	Semi batelada	100	[2-8]	500	20	30	- - Red Mud
(Donaj et al., 2012)	Leito fluidizado (Hamburg)	1000-2000	2	650	-	100-240	-
				730			-
				500			Ziegler-Natta
				650			Ziegler-Natta
(Singh e Ruj, 2016)	Leito fixo	200	[10-30]	450	20	60	-
				500			-
				550			-
				600			-
(Aguado et al., 2007)	Batelada + Leito fixo	-	Pellets	475	10	120	-
				475		120	N-HZSM-5
				475		60	Al-MCM-41
(López et al., 2010)	Autoclave	100	8	500	20	30	-
(López et al., 2011)	Semi batelada	100	8	440	20	30	ZSM-5
(Lopez-Urionabarrenechea et al., 2012)	Semi batelada	100	3	440	20	30-60	-
							ZSM-5
							ZSM-5
(Mertinkat et al., 1999)	Leito fluidizado (Hamburg)	1400-4000	-	400	-	[100-315]	Cat 1
				400			Cat 2
				450			Cat 1
				500			Cat 1
				450			Cat 2
				515			Cat 2
				515			-
(Pinto et al., 1999a)	Autoclave	-	3	430	-	20	-

(Pinto et al., 1999b)	Autoclave	-	3	415	-	20	- Fe ₂ O ₃ ZnCl ₂ 5A pellets 13X powder
(Predel e Kaminsky, 2000)	Leito fluidizado (Hamburg)	3500-4000	[2-4]	510	-	[222-315]	-
(Simon et al., 1996)	Leito fluidizado (Hamburg)	-	[5-10]	605 655 700 750 805	-	[150-260]	-
(Sharma et al., 2014)	Batelada	500		430	-	120	-
(Demirbas, 2004)	Batelada	1	[3-10]	300 400 500 600	10	-	-
(Khan et al., 2016)	Leito Fixo	-	[12-50]	330 425	-	-	-
(Kaimal e Vijayabalan, 2016)	Leito Fixo	750	[5-10]	375	-	240	Coal and Silica
(Dobó et al., 2021)	Batelada	-	[5-15]	520	-	-	-

