



RECICLAGEM QUÍMICA AVANÇADA DE POLIOLEFINAS PÓS-CONSUMO VIA PIRÓLISE

Débora Micheline Vaz de Miranda

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

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

Rio de Janeiro
Janeiro de 2024

RECICLAGEM QUÍMICA AVANÇADA DE POLIOLEFINAS PÓS-CONSUMO
VIA PIRÓLISE

Débora Micheline Vaz de Miranda

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

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

Aprovada por: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto
Dr. Jorge Juan Soto Delgado
Prof. Marcio Nele de Souza
Prof. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco
Dr. Marcio Henrique dos Santos Andrade

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JANEIRO DE 2024

Miranda, Débora Micheline Vaz de

Reciclagem Química Avançada de Poliolefinas Pós-Consumo via Pirólise/Débora Micheline Vaz de Miranda.
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XXVI, 361 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Jorge Juan Soto Delgado

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 224 – 239.

1. Pirólise. 2. Resíduos plásticos. 3. Reciclagem química. 4. Pirólise catalítica. 5. Catalisador. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Começo agradecendo a todas as pessoas que torcem por mim e pela minha felicidade. Agradeço por celebrarem e fazerem parte das minhas conquistas. Cada um(a) do seu jeito, perto ou longe. Meu coração ficaquentinho por saber que vocês existem. *Obrigada por acreditarem mais em mim do que eu mesma.*

Agradeço aos caminhos que a vida escolheu pra mim, às alegrias e às tristezas que vivo. Àqueles que ficam e aos que vão. Cada um deixa um pouquinho de si e me ensina a ser quem eu sou.

Agradeço aos meus orientadores Zé e Jorge por incentivarem e confiarem no meu trabalho. Zé, eu não canso de dizer o quanto você tem parte na trajetória que a minha vida tomou desde que cheguei no PEQ e te agradeço muito por ter sido humano e incrível comigo. Tenho muito orgulho de dizer que faço parte da sua equipe. Você é um grande conselheiro e seu suporte tem sido fundamental na minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Obrigada por ter me acolhido e me permitido fazer parte de tudo isso. Obrigada por compartilhar tirinhas e pelas discussões sobre reciclagem, desigualdade, política, educação, cervejas e tintas de cabelo. Obrigada por respeitar meu processo de fossilização *PEQuiana* e permitir que eu atingisse o grau de dinossaura plena no doutorado. Foi árduo, dolorido mental e fisicamente. Ah, se fosse só o doutorado... mas tem a vida que tá aí pra mostrar que não temos o controle de nada. De todo modo, chego aqui. Não com a excelência almejada, mas da melhor forma que consegui. Valeu!!!! Espero que possamos falar mais *ao vivo!*

Agradeço à minha mãe, ao Brows, à vó Anita, ao meu pai, à Cicida, à tia Naide, à Beta, ao tio Nercy e ao Tinho por toda torcida e apoio incondicional. Mãe, obrigada por fazer sempre o melhor que pôde na nossa criação e por me dar sempre muita liberdade pra ser quem eu sou.

À Cleuza que nunca deixou de me apoiar, à dona Maria Lucia pelas orações, à Nete pelas risadas e conselhos, e todos da querida família Vieira, q sempre me acolheu com tanto carinho. À Lucy por ser uma mulher tão forte e que sempre me impulsiona e me inspira. Ao Adélio, Laurys, Igulino e Arthuris, por serem tão especiais e sempre me darem muito amor.

Aos melhores amigos do universo inteiro. Sou muito sortuda por tê-los em minha

vida. Vocês tornam a trajetória mais leve:

Às minhas queridas amigas de Ouro Branco, Anália e Mulinhas Lu e Taisão, pela amizade e por tornar nossos encontros tão especiais, como se nos víssemos e nos falássemos todos os dias.

À Méury, que mesmo longe, está tão pertinho de mim. Obrigada por conhecer tanto sobre mim e ainda assim ficar do meu lado. Que bom que sou excêntrica nas cores de esmalte e que o azul da Sabrina Sato nos trouxe até aqui com tanto amor e respeito.

À Idia, Tahyná e Neto por serem minha rede de apoio, cada um da sua maneira. Idia, por me acolher na sua casa, por cuidar de mim e da dindinha com tanto amor, por se importar, por conhecer minhas fragilidades e me apoiar e encorajar as aventuras no querido vermelhinho; Tahyná, por tirar com tanto carinho as pedras dos muros que existiam em mim, me ensinando a receber amor e a me sentir segura em seus abraços aconchegantes, obrigada pela companhia nos momentos mais escalafobéticos e por tantas confidências e novenas. Neto, por ser a primeira pessoa que me acolheu nessa cidade maluca, que me ensinou que LaPlace não é só um senhor maluco e todas as manhas da termodinâmica (que inclusive já me esqueci), que me buscava em qualquer momento que eu precisasse e que me ensinou a amar e dar valor aos momentos juntos na mesa de jogo valendo nossas vidas contra os males de Gloomhaven. A vocês, por estarem comigo nos momentos bons, ruins e inusitados na cidade maravilhosa (tudo bem, na grande maioria das vezes dentro do condomínio Santos Dumont).

Agradeço ao Fellipinho, Pedrosas e Richarlisson (que vem com o 001 e Marlene), que trouxeram tanta música e poesia pra minha vida sem “*filipendiar*” meus sentimentos. Vocês são muito especiais e queridos.

Ao Rafa, pela parceria e amizade. Por me mostrar que pessoas incríveis existem, por me encorajar e por ter sido presente e companheiro num momento tão importante na minha vida.

À Ju, pela companheira e amiga incrível que é. Agradeço pelo apoio incondicional e por permanecer do meu lado em todos os momentos. Obrigada pelas danças, por me ouvir choramingar e por celebrar ao meu lado. Obrigada por ter entrado na minha vida e permanecido.

À Lu, que é uma mulher tão linda e forte. Que me inspira mais e mais a cada dia que passa. Uma das profissionais mais incríveis que já tive a honra de trabalhar. Obrigada por me entender, impulsionar minhas pesquisas e por ser essa *business woman* chiquérrima. Quero mais trabalhos junto com você.

À Lari, por torcer e acreditar em mim; obrigada por sempre me apoiar e impulsionar meu trabalho. Te admiro imensamente! Sua força, resiliência, disposição, responsabilidade e fé me inspiram sempre. Obrigada por sempre estar do meu lado!

À Natasha, por sempre se mostrar tão solícita e uma mulher, mãe, profissional, pesquisadora tão responsável e amável; obrigada por sempre me ajudar quando precisei.

Do nei-da, *às vezes surgem pessoas que parecem anjinhos nas nossas vidas*, acho que foi isso que aconteceu com ela. Obrigada, Yasmin, por ser exatamente como você é. Sua honestidade, perseverança e sinceridade (até calada) te tornam uma mulher admirável. Fico muito feliz com suas conquistas e sei que você vai longe. Sempre confie em você, como eu confio!

À Thamis e à Bets (Gabi), que são pessoas tão especiais e marcantes na vida. Obrigada por sempre me apoiarem e não me deixarem de fora das fofocas.

À Laura, por sempre compartilhar ideias e por ser uma pesquisadora tão admirável.

Às pessoas que tive a sorte de conviver e compartilhar meu dia-a-dia por tantos anos, seu Ênio, Ângela e dona Jorgina. Muito obrigada por terem cuidado de mim com tanto carinho e se tornarem minha família por aqui. Seu Ênio virou uma estrelinha antes de me ver defender e conseguir um emprego que tanto almejei, mas tenho certeza q ele estaria aqui pulando de alegria e comemorando essa conquista, que seria dele também. Seu Ênio com seus oitenta e tantos, um senhorzinho tão fofô e danado, me deu tantos conselhos, me fez companhia, zoava minhas roupas amassadas e eu sei que me amava. Ângela, que cuidou tanto de mim, das minhas coisinhas, torceu e rezou por mim, você é tão especial e merece o mundo todo. Obrigada por cuidar da gente e do seu Ênio até o último dia. Dona jorgina, obrigada pelas conversas, conselhos, pelo carinho e acolhimento. Às queridas Lari, Carolzita e Verônica, que compartilharam tantos momentos comigo e também torceram por mim. Thaís (minha primeira companheira de casa), que viveu os dias de luta comigo bem no início do mestrado. Enquanto eu lia o Van Ness, ela cortava suas portas e janelas, e juntas varávamos as madrugadas. Dé (ou Kelly), obrigada por ser uma companhia tão incrível e melhor colega de quarto do universo.

Ao time mais incrível e que tenho tanto orgulho de fazer parte (ainda. Acho!), que pirolisa tudo o que vê pela frente (sem exagero), e que vai promover mudanças reais na sociedade e possibilitar que a reciclagem química aconteça no nosso quintal, Zé, Laura, Lari, Yasmin, Natasha, Matheus, Maíra, Jamilly. Vocês são foda!!!

Ao prof Victor Teixeira por disponibilizar a infraestrutura do NUCATs e por confiar na minha intuição e mandar energias cósmicas. Ao Macas por ser o melhor amigo, técnico, tio do pavê, o senhor do *U2* e por estar sempre à disposição pra resolver os pepinos técnicos e dar conselhos pra minha cabeça confusa. Obrigada por aceitar minhas sugestões e fazê-las acontecer. Essa tese é sua também! Obrigada sempre tornar meu trabalho possível. À Dorinha por tudo, por ser tão amável, carinhosa, conselheira, amiga e uma madrinha tão querida (e por proporcionar bolos chiquérrimos). Aos colegas do NUCATs pelas trocas e risadas na copa. *E repito: eu*

nunca roubei nenhuma caneca.

Ao grupo EngePol, que me ensinou tanto e trouxe pessoas tão especiais pra minha vida. Prof Márcio, que abriu as portas do EngeCol e que me “bandeou” um pouco pro caminho do petróleo, das emulsões e da eletrocoescência; a todos os colegas do grupo, em especial Rafaels, Let’s, Jessicat, Vanessa, Nathalie, que sempre proporcionaram momentos bons no laboratório. À Mili, que também surgiu de repente, e se mostrou uma mulher tão forte e especial (*obrigada por me acompanhar na piscina*).

Ao Nayher, pela amizade e por me apresentar um mundo diferente do que eu estava acostumada; obrigada por me apresentar ao mundo de filmes diferentes e dos vinis excêntricos. E obrigada por torcer por mim.

Aos colegas da Braskem pela torcida, companhia e infinitos aprendizados nos últimos anos. Agradeço em especial ao Olavo e à Roberta pela oportunidade.

Aos colegas do *Sai da Bolha* e *Bora Fazer Ciência*, Gio, Daniels, Luelen, Tamires, Many, Neneco, obrigada pelos momentos de balbúrdia e por promoverem o pensamento crítico em um momento tão obscuro da política brasileira.

A todos aqueles que não são lembrados, mas que fazem parte do nosso dia-a-dia na universidade e sempre me tratam com tanto zelo e carinho, em especial à dona Rose, dona Rosa, Josi e Margarida.

Agradeço aos livramentos ainda que tardios. Agradeço ainda mais por toda gentileza, acolhimento, amor e carinho que recebo. Definitivamente, torna tudo mais superável e traz leveza na caminhada.

Aproveito pra dedicar esta tese para os pequenos Alice e Zacs, que ainda nem chegaram, mas que já ocupam um espaço tão lindo no meu coração.

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

RECICLAGEM QUÍMICA AVANÇADA DE POLIOLEFINAS PÓS-CONSUMO VIA PIRÓLISE

Débora Micheline Vaz de Miranda

Janeiro/2024

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Jorge Juan Soto Delgado

Programa: Engenharia Química

Nesta tese de doutorado, foi examinada a viabilidade da pirólise para lidar com resíduos plásticos, por meio de um estudo de prospecção tecnológica. As tecnologias mostraram-se promissoras e embora tenham avançado, ainda é necessário superar os desafios logísticos e os entraves que diminuem a qualidade dos produtos, como a remoção de alguns contaminantes. Além disso, a pesquisa analisou por meio de experimentos em laboratório o desempenho das zeólitas H-USY e HZSM-5 e catalisadores formatados na pirólise das poliolefinas PP e PE, de potenciais contaminantes, como PS e PA, e de resíduos plásticos de origem urbana e marinha. Observou-se que a qualidade e tipo da matéria-prima influenciam consideravelmente as reações de pirólise. Também destacou que as misturas de polímeros podem resultar em compostos diferentes dos obtidos em reações individuais mostrando a importância da compreensão dos processos sinérgicos. Foi constatado que devido à presença de aditivos e outros contaminantes, é crucial o aprofundamento de estudos nessa área. O estudo ainda avaliou a influência da escala no processo de pirólise térmica e catalítica, que resultou em desvios consideráveis quando compara-se os resultados em escala piloto e bancada, evidenciando que os parâmetros operacionais exercem grande influência no processo. Por fim, foram analisados estudos publicados na literatura que consideraram o uso da avaliação de ciclo de vida (ACV) para avaliar os impactos da tecnologia de pirólise. Levando-se em conta algumas inconsistências encontradas, recomendações para orientar estudos futuros frente à comparação de tecnologias de reciclagem química foram fornecidos.

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

CHEMICAL RECYCLING OF POST-CONSUMPTION POLYOLEFINS VIA PYROLYSIS

Débora Micheline Vaz de Miranda

January/2024

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

Department: Chemical Engineering

This doctoral thesis examined the feasibility of using pyrolysis to manage plastic waste through a technological prospecting study. Promising technologies were identified, but logistical challenges and quality issues, such as contaminant removal, remain to be addressed. Laboratory experiments assessed the performance of zeolites and catalysts in pyrolyzing various plastic types, highlighting the influence of feedstock quality on reaction outcomes. Polymer blends yielded different compounds, emphasizing the importance of understanding synergistic processes. Further research is needed due to the presence of additives and contaminants. Scale-up studies revealed significant deviations in pyrolysis outcomes, emphasizing the influence of operational parameters. Additionally, a review of literature on life cycle assessment (LCA) for pyrolysis technology detected some inconsistencies and provided recommendations to guide future studies comparing chemical recycling technologies.

Sumário

Agradecimentos	iv
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxiv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	3
1.2 Objetivos e justificativa	3
1.2.1 Objetivos Específicos	4
1.3 Relevância	5
1.4 Colaborações	5
1.5 Estrutura da tese	6
2 Resíduos plásticos e a questão ambiental	7
2.1 Plásticos: uma visão geral	7
2.1.1 Mercado dos Plásticos	10
2.1.2 Ciclo de vida dos materiais plásticos	12
2.1.3 Geração de resíduos e aspectos ambientais	13
2.1.3.1 Gerenciamento de resíduos plásticos	17
2.1.3.2 Gestão de resíduos sólidos no Brasil	20
2.1.3.3 Gestão de resíduos plásticos no Brasil	21
2.2 Tecnologias de Reciclagem de Plásticos	22
2.3 Comentários Finais	36
3 Solução para fechar o ciclo o plástico: tecnologia e players	38
3.1 A pirólise	38
3.1.1 Reações de despolimerização	40
3.1.2 Co-pirólise e as misturas	50
3.1.3 Catalisadores e o sistema catalítico	51
3.2 Prospecção tecnológica	52
3.2.1 A pirólise como solução para a reciclagem de resíduos plásticos	53

3.2.2	Emprego da tecnologia de pirólise para tratamento de resíduos	56
3.2.3	O reator de pirólise	60
3.2.4	Instrumentação e condições operacionais	69
3.2.5	Reciclagem de Poliolefinas	72
3.2.6	Uma visão geral sobre a reciclagem de filmes	74
3.2.7	Limitações da reciclagem de plásticos pós-consumo	75
3.2.8	Desafios associados à pirólise	78
3.2.9	Análise ambiental e econômica sobre pirólise	79
3.3	Pirólise: uma alternativa?	80
4	Metodologia experimental	83
4.1	Materiais	83
4.2	Coleta dos resíduos marinhos - parceria LDSC/AECO/COPPE . . .	85
4.3	Coleta dos resíduos provenientes de lixo urbano - parceria Estre Ambiental	85
4.4	Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo	87
4.5	Ensaio de pirólise: degradação térmica e catalítica	88
4.5.1	Unidade de Bancada	88
4.5.2	Unidade Piloto	92
4.5.3	Quantificação dos produtos obtidos	96
4.5.4	Determinação de coque dos catalisadores	97
4.6	Planejamento experimental	97
4.7	Caracterização dos materiais poliméricos, dos catalisadores e dos produtos de pirólise	103
4.7.1	Análise termogravimétrica (ATG)	103
4.7.2	Caracterização dos catalisadores	104
4.7.3	Análise complementar de voláteis utilizando analisador multi-gás MKS 2030 (Plano experimental 4)	105
4.7.4	Destilação simulada (Plano experimental 10)	106
4.7.5	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS)	106
4.7.6	Cromatografia gasosa (CG/FID-TCD)	108
5	Resultados e Discussão	112
5.1	Cominuição das amostras residuárias: determinação do gasto energético e redução do volume	112
5.2	Caracterização das amostras poliméricas virgens e residuárias e dos catalisadores	115
5.2.1	Análise termogravimétrica (ATG)	115
5.2.2	Fluorescência de raios X (FRX)	117

5.2.3	Caracterização dos catalisadores estudados	119
5.3	Ensaio de pirólise térmica e catalítica	120
5.3.1	Premissas para o planejamento experimental	120
5.3.2	Planejamento experimental 1 - Avaliação de arraste de produtos de pirólise	122
5.3.3	Planejamento experimental 2 - Avaliação da presença de poli-amida (PA)	125
5.3.4	Planejamento experimental 3 - Influência de misturas de poliolefinas nas reações de pirólise e pirólise catalítica	135
5.3.5	Planejamento experimental 4 - Avaliação de contaminantes em polímeros virgens	154
5.3.6	Planejamento experimental 5 - Avaliação de CatX (referência) no processo de pirólise	159
5.3.7	Plano experimental 6 - Avaliação da presença de sal (<i>NaCl</i>) na mistura com PP- <i>virgem</i>	162
5.3.8	Planejamento experimental 7 - Avaliação da zeólita HZSM-5 pura após quatro ciclos de pirólise	168
5.3.9	Plano experimental 8 - Avaliação de misturas de polímeros virgens e amostras residuárias	174
5.3.10	Plano experimental 9 - Avaliação da temperatura na pirólise de poliestireno (PS)	189
5.3.11	Planejamento Experimental 10 - Avaliação dos processos de pirólise térmica e catalítica em unidade piloto	198
5.4	Pirólise e a avaliação de ciclo de vida (ACV)	212
5.4.1	Avaliação de Ciclo de Vida (ACV)	212
5.4.2	Análise crítica sobre o uso de ACV em estudos de reciclagem química	214
6	Conclusões	221
	Referências Bibliográficas	224
A	Análise crítica de ACV aplicada à reciclagem química	240
B	Descrição das patentes investigadas	250

Lista de Figuras

1.1	Apresentação esquemática da relevância da tese.	5
2.1	(a) A molécula do etileno que é utilizada para produzir o (b) polietileno e (c) como é a representação das cadeias poliméricas em geral. Fonte: Adaptado de MANO e MENDES (1999).	7
2.2	Produção global de plásticos por tipo de polímero. Fonte: PLASTICS EUROPE (2023).	9
2.3	Modelo de economia linear. Imagens e adaptação de PLASTICS EUROPE (2018).	9
2.4	Ciclo de vida e circularidade do plástico. Adaptado de PLASTICS EUROPE (2018).	10
2.5	Distribuição de resinas consumidas no Brasil, com destaque para a produção via reciclagem mecânica de plásticos pós-consumo. Fonte: ABIPLAST (2022).	11
2.6	Setores consumidores de plástico no Brasil em 2020. Fonte: ABIPLAST (2022).	13
2.7	Distribuição anual de resíduos gerados por tipos e regiões. Fonte dos dados: KAZA <i>et al.</i> (2018). Imagem: Lois Goh, World Bank, Shutterstock.	14
2.8	Disposição de resíduos em países de baixa renda. Fonte de dados: KAZA <i>et al.</i> (2018). Imagens: Lois Goh, Banco Mundial, Shutterstock.	14
2.9	Fluxos globais de polímeros, milhões de toneladas por ano (2016). Fonte: HUNDERTMARK <i>et al.</i> (2018).	15
2.10	Resumo dos insucessos em todo o sistema dos plásticos que impulsionam a poluição plástica. Fonte: HAMILTON <i>et al.</i> (2019).	16
2.11	Origem de resíduos plásticos sem apropriado gerenciamento em 2010 (toneladas). Fonte: ACC (2018).	16
2.12	Índice de resíduos plásticos gerados e não coletados por grupo de renda em 2016 (dados em milhões de toneladas nos balões). Fonte: HAMILTON <i>et al.</i> (2019).	19

2.13	Sistema de gerenciamento de resíduos plásticos em função das rendas dos países. Fonte: HAMILTON <i>et al.</i> (2019).	19
2.14	Tipos de reciclagem de plásticos residuários. Fonte: OKAN <i>et al.</i> (2019).	24
2.15	Fluxograma da reciclagem mecânica de materiais plásticos. Fonte: ABIPLAST (2017).	25
2.16	Garrafas PET em diferentes colorações colocam em risco o sucesso da reciclagem mecânica. Fonte: ABIPLAST (2018).	26
2.17	Modelos de economia linear e circular. Fonte: (DUFFORT).	28
2.18	Número de publicações por ano envolvendo os diferentes tipos de reciclagem química de plásticos. Base de dados: Scopus - Busca feita em Julho de 2019.	33
2.19	Número de publicações por ano relacionado ao uso de pirólise de plásticos. Base de dados: Scopus - Busca feita em Janeiro de 2024.	33
2.20	Distribuição das publicações relacionadas aos diferentes tipos de reciclagem química de plásticos. Base de dados: Scopus - Busca feita em Julho de 2019.	34
2.21	Número de gaseificadores por matéria-prima. Fonte: GSTC.	35
2.22	Número de publicações sobre pirólise catalítica de plásticos por ano. Base de dados: Scopus - Busca feita em Janeiro de 2024.	35
3.1	Fluxograma da reciclagem química via pirólise. Fonte: ACC (2019a).	40
3.2	Etapas do processo de despolimerização através de mecanismo radicalar. Modificado de SAVAGE (2000).	41
3.3	Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação $C - C$ ao longo da cadeia polimérica principal do PS.	42
3.4	Geração de macrorradicais a partir de defeitos na estrutura polimérica.	42
3.5	Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.	42
3.6	Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.	43
3.7	Esquema de degradação de pirólise catalítica em dois estágios de PS.	44
3.8	Esquema do mecanismo radicalar da degradação térmica do polipropileno proposto por BOCKHORN <i>et al.</i> (1999).	50
3.9	Documentos publicados sobre pirólise de resíduos plásticos (1991 a março de 2019) (<i>Web of Science Database</i>)	53
3.10	Patentes depositadas sobre pirólise de resíduos plásticos por <i>players</i> selecionados (até março de 2019).	54

3.11	Patentes depositadas sobre pirólise de resíduos plásticos de 1967 a Fev/2019, relacionado a 37 empresas selecionadas (até março de 2019).	54
3.12	Reator batelada. Fonte: SPRENKELS (2018).	61
3.13	Reator de leito fluidizado. Fonte: SPRENKELS (2018).	62
3.14	Reator de forno rotativo. Fonte: SPRENKELS (2018).	63
3.15	Seção transversal dos reatores rotativos. Modificado de FINK (2018).	63
3.16	Reator cônico de leito de jorro. Fonte: SPRENKELS (2018).	64
3.17	Fluxograma do processo de pirólise utilizando um reator de vórtice. Fonte: RAGAERT <i>et al.</i> (2017).	66
3.18	Aparato proposto para uma unidade de pirólise.	82
4.1	Localização do ponto de coleta de detritos marinhos na Ilha do Fundão (RJ).	85
4.2	Amostra dos materiais residuários, provenientes da Baía de Guanabara (RJ). Fonte: Autoria própria.	86
4.3	RSU e área de triagem da Estre Ambiental. Fonte: Autoria própria.	86
4.4	Áreas de triagem de plásticos pós-consumo da empresa Estre Ambiental. Fonte: Autoria própria.	87
4.5	Moinho de facas (e suas especificações) utilizado na cominuição das amostras residuárias (IMA/UFRJ).	88
4.6	Material cominuído oriundo de RSU enriquecido com PE após triagem na unidade Estre Ambiental.	88
4.7	Unidade de pirólise (NUCAT/PEQ/COPPE). Fonte: Autoria própria.	89
4.8	Esquema ilustrativo do reator durante procedimento experimental: (a) <i>cadinho posicionado acima dos fornos antes do início da reação;</i> (b) <i>cadinho direcionado para o centro dos fornos indicando o início da reação.</i>	90
4.9	Esquema dos produtos envolvidos na pirólise: (a) polímero (antes de iniciar a pirólise); (b) vapores gerados ao longo da reação de pirólise em um estágio e (c) em dois estágios.	91
4.10	Esquema do reator utilizado para as reações realizadas com o emprego de catalisador em leito fixo.	91
4.11	Unidade piloto de pirólise.	92
4.12	Fluxograma da unidade piloto de pirólise - configuração em dois estágios.	94
4.13	Fluxograma da unidade piloto de pirólise - configuração em um estágio (com módulo <i>by-pass</i>).	94

4.14	Montagem do leito de R-02. (a) Grade metálica, (b) Fina camada com lã de rocha/quartzo, (c) Primeira camada: esferas (d=100 mm), (d) Segunda camada: catalisador formatado (cerca de 150 g) e (e), Fina camada com lã de rocha/quartzo.	95
4.15	Rampa de aquecimento utilizada na queima dos catalisadores após reação para determinação do coque.	98
4.16	Esquema do sistema utilizado para a queima dos catalisadores: (a) <i>catalisador pós-reação (escuro) é queimado sob atmosfera oxidante e (b) catalisador (clarificado) após a queima.</i>	98
4.17	Aparatos do analisador multigás MKS 2030.	106
4.18	Cromatograma dos padrões gasosos (1) hidrogênio, (2) metano e (3) monóxido de carbono, respectivamente.	109
4.19	Cromatograma do padrão gasoso (3) dióxido de carbono.	109
4.20	Cromatograma de uma mistura conhecida de padrões de hidrocarbonetos.	109
5.1	(a) Ponto de coleta e (b) estado da amostra denominada “úmida”. . .	112
5.2	(a) Ponto de coleta e (b) estado da amostra denominada “seca”. . .	112
5.3	Resíduos marinhos após cominuição.	113
5.4	Representação esquemática da diminuição de volume relacionada à cominuição dos resíduos.	114
5.5	Termograma da amostra de PE- <i>virgem</i>	115
5.6	Termograma da amostra de PP- <i>virgem</i>	116
5.7	Termograma da amostra de PS- <i>virgem</i>	116
5.8	Amostras de Resíduos Marinhos selecionados para análises de TGA. .	116
5.9	Termograma das amostras de Resíduos Marinhos.	117
5.10	Termograma das amostras residuárias oriundas da Estre Ambiental enriquecidas em PE.	117
5.11	Lã de quartzo utilizado como meio inerte para avaliação do acúmulo de polímero gerado no primeiro estágio da pirólise.	122
5.12	Rendimento das frações obtidas na avaliação de arraste de produtos (SEM e COM lã de quartzo) na pirólise térmica.	123
5.13	Perfis de aquecimento das reações de pirólise na avaliação de arraste de produtos (SEM e COM lã de quartzo).	123
5.14	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PEAD sem leito inerte.	124
5.15	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PEAD com leito inerte.	124

5.16	Distribuição de compostos voláteis na avaliação de arraste de produtos (SEM e COM lã de quartzo) na pirólise térmica.	124
5.17	Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de PEBDL virgem e amostra residuária da Estre. . .	125
5.18	Fórmula estrutural de polímeros de nylon.	126
5.19	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PA, PEAD, PP e suas misturas.	128
5.20	Perfis de aquecimento das reações de pirólise térmica de PA, PEAD, PP e suas misturas.	129
5.21	Mecanismo da degradação térmica do nylon 6: substrato (N1), estrutura intermediária (N2) e produto final (N3). Fonte: DIDOVETS e BRELA (2022).	130
5.22	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PA.	130
5.23	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica da mistura de PEAD e PA.	131
5.24	Distribuição dos números de carbono das reações de PEAD, PA a mistura PEAD/PA.	132
5.25	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica da mistura de PP e PA.	132
5.26	Distribuição dos números de carbono das reações de PP, PA a mistura PP/PA.	133
5.27	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PA, PEAD, PP e suas misturas.	133
5.28	Caracterização da fração volátil das reações de pirólise de PEAD, PP, PA e suas misturas.	134
5.29	Estruturas químicas dos principais compostos encontrados na fração condensável da pirólise de poliestireno.	136
5.30	Classificação das amostras condensáveis oriundas da pirólise térmica de PP.	137
5.31	Distribuição dos números de carbono das amostras condensáveis oriundas da pirólise térmica de PP.	138
5.32	Estruturas químicas dos principais compostos encontrados na fração condensável da pirólise de polipropileno.	140
5.33	Estruturas químicas dos principais compostos encontrados na fração condensável da pirólise de polietileno de baixa densidade.	140
5.34	Estruturas químicas dos principais compostos encontrados nas frações condensáveis das reações de pirólise catalítica dos polímeros puros a 500 °C.	141

5.35	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de ZSM5.	142
5.36	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de H-ZSM5.	143
5.37	Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica de PS. Em destaque, a distribuição por número de carbonos.	144
5.38	Proposta de mecanismo de degradação catalítica de PS para catalisador <i>ex-situ</i> (2 estágios). Fonte: XUE <i>et al.</i> (2017).	144
5.39	Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica de PP. Em destaque, a distribuição por número de carbonos.	145
5.40	Proposta de mecanismo de degradação catalítica de PE e PP para catalisador <i>ex-situ</i> (2 estágios). Fonte: XUE <i>et al.</i> (2017).	146
5.41	Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica de PEBDL. Em destaque, a distribuição por número de carbonos.	146
5.42	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de ZSM5.	149
5.43	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de ZSM5.	150
5.44	Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica a 500 e 550 °C. Em destaque, a distribuição por número de carbonos. A análise do condensado obtido a 450 °C foi impossibilitada devido a limitações no preparo da amostra.	150
5.45	Cromatograma obtido na análise da amostra condensável oriunda da reação de pirólise térmica a 450 °C.	151
5.46	Cromatograma obtido na análise da amostra condensável oriunda da reação de pirólise térmica a 500 °C.	151
5.47	Principais produtos identificados a partir da pirólise térmica de polímeros puros e a mistura entre eles a 500 °C. Destaques em verde e amarelo indicam que a mistura apresenta produtos de PS e PP, respectivamente.	152
5.48	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEAD e PP em pó e <i>pellets</i>	155
5.49	Perfil de aquecimento das reações de pirólise térmica de PEAD e PP em pó e <i>pellets</i>	155
5.50	Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica de PEAD e PP (pó e <i>pellets</i>).	156

5.51	Distribuição por tamanho de cadeias das frações condensáveis oriundas das pirólises térmicas de PEAD e PP (pó e <i>pellets</i>).	156
5.52	Distribuição de compostos voláteis oriundas das reações de pirólise térmica de PEAD e PP (pó e <i>pellets</i>).	157
5.53	Detecção de contaminantes nas frações voláteis oriundas das pirólises térmicas de PEAD e PP (pó e <i>pellets</i>).	158
5.54	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise catalítica em dois estágios empregando-se o CatX.	160
5.55	Perfil de aquecimento das reações de pirólise empregando-se CatX no segundo estágio.	160
5.56	Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica (CatX em dois estágios) de PEAD.	161
5.57	Distribuição de compostos voláteis oriundos das reações de pirólise térmica e catalítica (CatX em dois estágios) de PEAD.	162
5.58	Rendimento dos produtos de pirólise de PP, PP/NaCl (com dados normalizados sem a presença de sólidos para os ensaios com PP/NaCl), PEBDL e resíduos marinhos.	163
5.59	Perfil de aquecimento das reações de pirólise de PP, PP/NaCl, PEBDL e resíduos marinhos a 500 °C.	164
5.60	Análise qualitativa das amostras condensáveis das reações de pirólise de PP, PP/NaCl, PEBDL e resíduo marinho a 500 °C.	164
5.61	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise de PP a 500 °C.	165
5.62	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise de resíduos marinhos a 500 °C.	165
5.63	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise de PEBDL a 500 °C.	165
5.64	Classificação das amostras voláteis oriundas das pirólises de PP, PEBDL e de resíduos marinhos a 500 °C. Nota: Não estão contempladas análises no GC/TCD para PEBDL (barras em cinza), e portanto, não englobam H_2 , CO e CO_2	166
5.65	Frações de condensáveis obtidos nos 04 ciclos da pirólise catalítica empregando-se ZSM5, sendo o ciclo 01 mais à esquerda e ciclo 04 mais à direita.	169
5.66	Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita HZSM-5 por 4 ciclos. Nota: admitiu-se o mesmo teor de coque para cada ciclo, pois sua massa foi contabilizada apenas no final da reação.	170

5.67	Perfil de aquecimento das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.	171
5.68	Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.	171
5.69	Distribuição em número de carbonos das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.	171
5.70	Distribuição em número de carbonos das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.	172
5.71	Rendimento dos produtos oriundos da pirólise em diferentes condições experimentais.	175
5.72	Fração condensável da pirólise da amostra de PEBDL-virgem.	175
5.73	Perfil de aquecimento das reações de pirólise propostas como <i>screening</i> no PE_S2.	176
5.74	Análise comparativa dos resultados de cromatografia gasosa das frações voláteis obtidas nos ensaios de pirólise realizados, envolvendo polímeros virgens, misturas, polímeros residuários e pirólise catalítica.	177
5.75	Perfil de aquecimento das reações de pirólise PE8_1 a PE8_4.	178
5.76	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PP na ausência de catalisador.	179
5.77	Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de misturas.	180
5.78	Análise comparativa dos resultados de cromatografia gasosa das frações voláteis obtidas nos ensaios de pirólise de PP, PEBDL e sua mistura.	180
5.79	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PP na presença da zeólita H-ZSM5.	181
5.80	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PP na presença da zeólita H-USY.	182
5.81	Perfil de aquecimento das reações de pirólise.	182
5.82	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PS na ausência de catalisador.	183
5.83	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PS e PP na ausência de catalisador.	183
5.84	Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de misturas.	184

5.85	Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de misturas.	185
5.86	Fração condensável (esquerda) e frações de resíduo e condensável (direita) da pirólise de uma alíquota do RSU (enriquecido em PE) cedido pela Estre Ambiental.	185
5.87	Cromatograma referente à fração condensável oriunda da pirólise de PEBDL-virgem.	186
5.88	Cromatograma (A) referente à fração condensável oriunda da pirólise de uma amostra de RSU-PE cedido pela Estre Ambiental.	186
5.89	Cromatograma (B) referente à fração condensável oriunda da pirólise de uma amostra de RSU-PE cedido pela Estre Ambiental.	186
5.90	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de Estre na ausência de catalisador.	187
5.91	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de resíduo marinho na ausência de catalisador.	187
5.92	Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de PEBDL virgem e amostra residuária da Estre.	188
5.93	Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de Estre na presença de catalisador.	189
5.94	Perfil de aquecimento das reações de pirólise.	189
5.95	Rendimento dos produtos oriundos da pirólise de PS a 500, 600 e 700 °C.	190
5.96	Perfil de aquecimento do PS durante a pirólise a 500, 600 e 700 °C.	191
5.97	Caracterização da fração volátil total das reações de pirólise de PS a 500, 600 e 700 °C.	191
5.98	Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante as reações de pirólise de PS a 500, 600 e 700 °C.	192
5.99	Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante a reação de pirólise de PS a 500 °C.	192
5.100	Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante a reação de pirólise de PS a 600 °C.	193
5.101	Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante a reação de pirólise de PS a 700 °C.	193
5.102	Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C, com destaque para os picos 3 (TR = 7,4 min), 28 (TR = 31,73 min) e 74 (TR = 45,5 min).	193
5.103	Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C (reação com descontrole de temperatura), com destaque para os picos 3 (TR = 7,4 min), 28 (TR = 31,7 min) e 77 (TR = 45,5 min).	194

5.104	Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 600 °C, com destaque para os picos 3 (TR = 7,38 min), 27 (TR = 31,71 min) e 76 (TR = 45,45 min).	194
5.105	Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 700 °C, com destaque para os picos 3 (TR = 7,4 min) e 33 (TR = 31,6 min).	194
5.106	Proposta de mecanismo de degradação de PS proposto por DE-MENT'EV <i>et al.</i> (2019).	196
5.107	Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C.	197
5.108	Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C (reação com descontrole de temperatura).	197
5.109	Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 600 °C.	197
5.110	Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 700 °C.	197
5.111	Rendimentos das frações obtidas nos ensaios de pirólise térmica e catalítica de PEAD realizados em unidade de bancada.	199
5.112	Classificação das amostras de condensáveis obtidas nos ensaios de pirólise térmica e catalítica de PEAD realizados em unidade de bancada.	199
5.113	Distribuição por número de carbonos das amostras de condensáveis obtidas nos ensaios de pirólise térmica e catalítica de PEAD realizados em unidade de bancada.	199
5.114	Resumo dos ensaios de pirólise realizados na unidade piloto. Nota: Val8 não foi realizada devido à necessidade de manutenção do equipamento.	200
5.115	Rendimentos das frações obtidas nos ensaios de pirólise realizados na unidade piloto.	201
5.116	Rendimentos das frações obtidas nos vasos V-01 e V-02 das reações de pirólise realizadas na unidade piloto.	202
5.117	Relação de coque e voláteis das reações de pirólise catalítica.	203
5.118	Rendimento das frações obtidas em Val1 e Val2.	203
5.119	Produtos de pirólise térmica de PEAD coletados (a) nos vasos coletores (V-01 e V-02) e (b) resíduo não convertido em R-01 do ensaio Val1.	204
5.120	Produtos de pirólise térmica de PEAD coletados ao longo do ensaio Val2 em: (a) no vaso coletor V-01, (b) no vaso coletor V-02, e (c) no fundo do reator R-01.	204
5.121	Curva de destilação simulada de amostras coletadas no topo e no fundo do vaso V-02. A amostra do vaso V-01 não foi analisada para comparação.	204
5.122	Classificação das amostras de condensáveis dos vasos V-01 e V-02 de Val1.	205

5.123	Classificação das amostras de condensáveis dos vasos V-01 e V-02 de Val2.	205
5.124	Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.	206
5.125	Rendimento das frações obtidas em Val3 e Val4.	206
5.126	Produtos de pirólise catalítica de PEAD coletados ao longo do ensaio Val3 em: (a) no vaso coletor V-01, (b) no vaso coletor V-02, e (c) no fundo do reator R-01.	207
5.127	Produtos de pirólise catalítica de PEAD coletados ao longo do ensaio Val4 em: (a) no vaso coletor V-01, (b) no vaso coletor V-02, e (c) no fundo do reator R-01.	207
5.128	Classificação das amostras de condensáveis dos vasos V-01 e V-02 de Val3 e Val4.	208
5.129	Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.	208
5.130	Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.	208
5.131	Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.	209
5.132	Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.	210
5.133	Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.	210
5.134	Objetivos e metodologia empregada no estudo crítico de ACV aplicado para processos de reciclagem química, via pirólise.	215
5.135	Ponto de atenção 1: confidencialidade e indisponibilidade de ICVs.	216
5.136	Ponto de atenção 2: extrapolação ou omissão de informações sobre escalas de processo.	216
5.137	Ponto de atenção 3: omissão de informações relevantes para o processo de pirólise.	217
5.138	Ponto de atenção 4: ausência de descrição detalhada das metodologias empregadas.	217
5.139	Ponto de atenção 5: ausência de profissionais com experiência em processos químicos para realizar os estudos de ACV.	217
5.140	Ponto de atenção 6: impactos sociais são negligenciados.	218
5.141	Recomendações para orientação de ACV de processos químicos.	218

Lista de Tabelas

2.1	Principais plásticos demandados e suas aplicações.	11
2.2	Principais características dos processos de reciclagem química. Fonte: Adaptado de DUALIBE <i>et al.</i> (2019).	31
2.3	Continuação da página anterior. Fonte: Adaptado de DUALIBE <i>et al.</i> (2019).	32
3.1	Informações sobre empresas que utilizam a tecnologia de pirólise nos EUA.	59
3.2	Tipos de reatores e suas características. Fonte: SCHEIRS e KAMINSKY (2006).	66
3.3	Principais vantagens e desvantagens das tecnologias de pirólise de resíduos plásticos. Fonte: LOPEZ <i>et al.</i> (2017).	67
3.4	Fatores que afetam a distribuição de produtos finais de pirólise. Fonte de informações: SCHEIRS e KAMINSKY (2006).	70
3.5	Efeitos da carga polimérica nos produtos finais de pirólise. Fonte: DUALIBE <i>et al.</i> (2019); MONTEIRO (2018).	71
3.6	Lista de aditivos utilizados na fabricação de plásticos e possíveis interferentes do processo.	77
4.1	Descrição das <i>tags</i> utilizadas em Figura 4.12 e Figura 4.13.	92
4.2	Plano experimental 1: avaliação de arraste de produtos de pirólise.	99
4.3	Avaliação da influência da presença de PA em poliolefinas no processo de pirólise.	99
4.4	Planejamento Experimental 3: Determinação da influência das misturas e da temperatura no processo de pirólise.	100
4.5	Avaliação de contaminantes de poliolefinas virgens no processo de pirólise.	100
4.6	Plano experimental 5: avaliação de CatX (referência) no processo de pirólise.	101

4.7	Plano Experimental 6: Avaliação da influência de <i>NaCl</i> em mistura com PP, PP virgem, PEBDL virgem e resíduo marinho real no processo de pirólise.	101
4.8	Plano experimental 7: avaliação da zeólita ZSM5 pura após 4 ciclos de pirólise.	102
4.9	Plano Experimental 8: avaliação de misturas de polímeros virgens e amostras residuárias.	102
4.10	Plano Experimental 9: influência da temperatura nas reações de pirólise térmica de poliestireno (PS).	103
4.11	Plano experimental 10: avaliação dos processos de pirólise térmica e catalítica em unidade piloto.	104
4.12	Especificações do analisador multigás MKS 2030.	105
4.13	Programação de aquecimento utilizada no forno do GCMS.	107
4.14	Descrição das colunas e detectores utilizados para análise da fração gasosa.	108
4.15	Programação de aquecimento utilizada no forno do GC/FID-TCD-TCD.	108
4.16	Lista de padrões de hidrocarbonetos injetados no GC e seus respectivos tempos de retenção e fatores resposta.	109
4.17	Padronização analítica proposta para a caracterização da composição de voláteis.	111
5.1	Informações utilizadas no cálculo do gasto energético.	113
5.2	FRX de PE-virgem.	118
5.3	FRX de PP-virgem.	118
5.4	Análise de FRX (em tréplica) de amostras de detritos marinhos.	118
5.5	Análise de FRX (em duplicata) de amostras de detritos marinhos.	119
5.6	Caracterização dos catalisadores utilizados no estudo.	120
5.7	Matriz de correlação das reações de PEAD, PP e PA a 500 °C.	134
5.8	Determinação dos picos mais representativos na fração líquida da pirólise térmica de PS a 500 °C.	136
5.9	Determinação dos picos mais representativos na fração líquida da pirólise PP a 500 °C.	137
5.10	Determinação de picos representativos na fração líquida da pirólise PEBDL a 500 °C.	138
5.11	Resumo com principais componentes identificados nas amostras da fração líquida oriunda da pirólise térmica dos polímeros puros a 500 °C.	139

5.12	Resumo com principais componentes identificados nas amostras da fração líquida oriunda da pirólise catalítica dos polímeros puros a 500 °C.	140
5.13	Distribuição das reações para avaliação da influência de catalisadores nos polímeros puros.	142
5.14	Matriz de correlação das reações de pirólise térmica e catalítica dos polímeros PS, PP e PEBDL puros a 500 °C.	148
5.15	Distribuição das reações para avaliação da influência da temperatura na mistura de poliolefinas.	149
5.16	Matriz de correlação das reações de pirólise térmica de polímeros puros PS, PP e PEBDL, e sua mistura a 500 °C.	152
5.17	Caracterização das alíquotas condensáveis oriundas das pirólises de PP/PEBDL, PP e PEBDL a 500 °C na ausência de catalisador. . . .	179
5.18	Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise dos polímeros PP, PEBDL e da mistura entre eles nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador).179	
5.19	Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise dos polímeros PP, PS e da mistura entre eles nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador). .	184
5.20	Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise dos polímeros PEBDL, PS e da mistura entre eles nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador).184	
5.21	Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise de PEBDL virgem e resíduo da Estre nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador).	188
5.22	Matriz de correlação das reações de poliestireno a 500, 600 e 700 °C. .	195

Capítulo 1

Introdução

As externalidades negativas do plástico estão ligadas a um sistema mundial frágil para o comércio de resíduos, que enfrenta dificuldades para se adaptar a reformas nacionais de políticas comerciais.

HAMILTON *et al.* (2019)

O crescimento populacional favorece a crescente demanda por bens de consumo e recursos. Os plásticos desempenham um papel crucial no fornecimento e manutenção da qualidade, conforto e segurança dos estilos de vida modernos e, contradizendo falácias populares, os produtos plásticos possibilitam, dentre outras coisas, a conservação de recursos naturais, ajudando a proteger o meio ambiente para o futuro (PLASTICS EUROPE, 2018).

Considerando-se os efeitos sinérgicos entre leveza, elevada durabilidade, suas propriedades intrínsecas, versatilidade e alta aplicabilidade, os materiais plásticos favorecem a redução das emissões dos GEE (Gases de Efeito Estufa) e podem possibilitar a economia de recursos-chave como energia e água na fabricação de novos produtos, tornando mais eficiente o uso de recursos em diversos setores e aplicações cotidianas. Como resultado da versatilidade e capacidade de inovação, materiais plásticos podem ser utilizados nos mais diversos setores, tais como construção civil, alimentício, de mobilidade e transporte, de eletroeletrônicos, agricultura, saúde, de esporte e lazer e energético. Além disso, aplicações de plásticos em embalagens podem favorecer a redução do desperdício de alimentos, por exemplo (PLASTICS EUROPE, 2018).

A produção mundial de plásticos alcançou pouco mais de 400 milhões de toneladas em 2022 (PLASTICS EUROPE, 2023), incluindo origem fóssil (cerca de 91%), plásticos pós-consumo reciclados mecanicamente (8,9%) e bioplásticos (0,5%). De acordo com o estudo feito pela ABIPLAST (2022), em 2021 a participação brasileira na produção mundial de resinas termoplásticas representou 2%, sendo a mais significativa da América Latina.

O rápido desenvolvimento de materiais plásticos e sua elevada versatilidade

encontram-se intimamente relacionados ao aumento do consumo, e este, por sua vez, diretamente ligado à capacidade de geração de resíduos e descarte dos mesmos, o que corrobora para alavancar os desafios inerentes ao fim de vida dos resíduos. Desta forma, para otimizar o uso dos plásticos e melhorar a circularidade, é essencial garantir que cada vez mais resíduos sejam recuperados e não acabem em aterros sanitários, lixões ou no meio ambiente (PLASTICS EUROPE, 2018).

O principal desafio do setor é dar circularidade aos produtos de ciclo curto. Ao mesmo tempo que são materiais complexos, utilizados para evitar os desperdícios antes do consumo, aumentar o tempo de vida do produto, reduzir o desperdício de água e a emissão de gases de efeito estufa (ABIPLAST, 2017), é necessário que os plásticos cumpram seu papel e que seu retorno ao ciclo produtivo se torne uma realidade.

Em países, como o Brasil, que investem pouco em tratamento e disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU) observa-se que muitos dos materiais que poderiam ser reciclados são destinados a aterros e lixões. Deste volume, o plástico representa 13,5%, sendo o principal produto reciclável que é disposto indevidamente ao invés de ter a destinação correta da reciclagem (ABIPLAST, 2014).

Diante desse contexto, a técnica de pirólise constitui uma alternativa promissora como método de reciclagem de resíduos plásticos, pois além de ser adequada para a reciclagem de misturas poliméricas complexas (YANG *et al.*, 2013), consome apenas 10% da energia potencial recuperada (BREBU *et al.*, 2004). Além disso, possibilita a reinserção dos resíduos na cadeia produtiva do setor químico e, assim, pode contribuir para a economia circular, alterando a atual perspectiva de linearidade da cadeia econômica.

Nesse cenário, faz-se necessária a avaliação dos impactos que um processo, sistema ou um produto exercem sobre o meio, mostrando um diagnóstico nos âmbitos ambiental e econômico que permita, não só determinar os impactos causados, mas também tomar as decisões cabíveis em busca de processos sustentáveis. A técnica de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta que vem sendo cada vez mais utilizada no gerenciamento de resíduos para identificar estratégias capazes de prevenir ou minimizar impactos negativos nos ecossistemas, na saúde humana e em fontes naturais (LAURENT *et al.*, 2014). A ACV permite avaliar diferentes processos por meio da avaliação de impactos ambientais particulares de cada processo, de modo que estes tenham sua destinação final ambientalmente mais adequada, incluindo a reutilização, reciclagem, recuperação, aproveitamento energético ou até mesmo a disposição final, observando normas operacionais específicas e visando não só evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, como também minimizar os impactos ambientais associados.

Nesse contexto, este trabalho apresenta um estudo da reciclagem química de po-

límeros via pirólise e sua viabilização como tecnologia na gestão de resíduos sólidos, resultando simultaneamente em fonte de energia e matéria-prima. O estudo é complementado com uma análise crítica sobre o emprego da ferramenta de avaliação de ciclo de vida (ACV) em processos de pirólise. Além disso, o trabalho avaliou efeitos causados por variáveis operacionais, investigando possíveis influências de contaminantes e catalisadores no produto final de pirólise.

1.1 Motivação

*Esforços atuais para melhorar a capacidade de gerenciamento de resíduos no mundo são insuficientes para parar uma estimativa de 104 milhões de toneladas de vazamento de plásticos até 2030 (HAMILTON et al. (2019)).
Uma ação imediata é necessária!*

Atualmente, a destinação final dos resíduos sólidos constitui uma problemática com que a sociedade moderna se depara. Aliado ao constante crescimento do consumo dos materiais plásticos e à grande diversidade de produtos descartados, é notória a necessidade de desenvolver técnicas de reciclagem viáveis e ambientalmente adequadas. Embora a distribuição ordenada de rejeitos em aterros seja considerada uma forma de disposição final ambientalmente adequada, é sabido que os resíduos plásticos apresentam elevado poder calorífico e que a disposição inadequada promove desperdício de energia e de matéria-prima (PINTO *et al.*, 2012).

Pelas razões sumariamente expostas, faz-se neste trabalho o estudo da reciclagem química, via pirólise, de polímeros virgens e de pós-consumo, com o intuito de investigar possíveis influências de contaminantes, condições operacionais, de catalisadores e da escala no produto final de pirólise. Foi realizada ainda uma prospecção tecnológica para avaliar a viabilidade da aplicação da tecnologia de pirólise como processo complementar no gerenciamento de resíduos sólidos. O estudo é complementado com uma análise crítica sobre o emprego da ferramenta de avaliação de ciclo de vida (ACV) em processos de pirólise.

1.2 Objetivos e justificativa

A presente tese tem como principal objetivo estudar a reciclagem química de resíduos plásticos, empregando o processo de pirólise. O estudo visa apresentar uma prospecção tecnológica do emprego da pirólise como alternativa para a reciclagem de resíduos plásticos e investigar, por meio de experimentos, a viabilidade dos processos de degradação térmica e catalítica, considerando a influência de contaminantes, da escala operacional, da presença de diferentes catalisadores e matérias-primas. Além

disso, o trabalho buscou realizar uma avaliação crítica sobre o uso da ferramenta de ACV em estudos já publicados na literatura de reciclagem química.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos perseguidos no presente trabalho são listados a seguir:

1. Desenvolver um estudo de prospecção tecnológica sobre o uso da tecnologia de pirólise como alternativa para a reciclagem química de resíduos sólidos plásticos;
2. Caracterizar os polímeros virgens: polietileno (PE) , poliestireno (PS) e polipropileno (PP) , utilizados como referência para os ensaios conduzidos com resíduos pós-consumo reais;
3. Caracterizar os plásticos pós-consumo utilizados para os ensaios de reciclagem química: resíduos marinhos, provenientes da Baía de Guanabara, e resíduos sólidos urbanos (RSU) , coletados pela empresa Estre (após triagem nos centros de gerenciamento de resíduos);
4. Avaliar os processos de degradação térmica e catalítica, via pirólise, dos polímeros virgens PP, PE e PS e de misturas dos mesmos em diferentes condições operacionais;
5. Avaliar os processos de degradação térmica via pirólise de polímero virgem na presença de sal, com o intuito de verificar possíveis efeitos do sal contido no mar para o processo de craqueamento;
6. Avaliar os processos de degradação térmica e catalítica, via pirólise, dos polímeros pós-consumo, provenientes de resíduos marinhos e de resíduos sólidos urbanos (RSU);
7. Realizar análises das frações líquida e gasosa obtidas nos processos de degradação térmica e catalítica (amostras virgens e residuárias), via pirólise;
8. Avaliar a influência dos parâmetros operacionais, da presença de contaminantes e dos catalisadores na natureza das frações geradas;
9. Investigar o processo de pirólise catalítica utilizando zeólitas e catalisadores formatados (fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC) e pelo Cenpes/Petrobras);
10. Avaliar a atividade de um catalisador em ciclos seguidos de pirólise de poliolefina;

11. Avaliar a influência da escala em processo de pirólise térmica e catalítica;
12. Realizar uma análise crítica sobre o uso da ferramenta de ACV aplicada para a reciclagem química com estudos publicados na literatura.

1.3 Relevância

Sem a implementação de mudanças sistemáticas ao ciclo de vida do plástico, a atual crise da poluição plástica corre o risco de sair do controle.

- WWF

Como mencionado anteriormente, o tema do trabalho proposto já é por si só de suma importância. A problemática associada ao elevado consumo de produtos plásticos de curto ciclo de vida (ABRELPE, 2022) e seu descarte inapropriado demanda atenção e medidas precisam ser tomadas em todas as esferas da sociedade para minimizar a poluição plástica no mundo. Assim sendo, a tese propõe um estudo que abrange cinco vertentes de grande relevância para o tema, como sumarizado na Figura 1.1.



Figura 1.1: Apresentação esquemática da relevância da tese.

1.4 Colaborações

"In the long history of humankind (and animal kind, too) those who learned to collaborate and improvise most effectively have prevailed."

Charles Darwin

O presente trabalho foi conduzido em conjunto pelo laboratórios de Engenharia de Polímeros(EngePol) e pelo Núcleo de Catálise (NUCAT) , ambos pertencentes

ao Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Os resíduos marinhos, provenientes da Baía de Guanabara, foram coletados na encosta da Ilha do Fundão com a colaboração do grupo de pesquisa do Laboratório de Dinâmica de Sedimentos Coesivos (LDSC) da Área de Engenharia Costeira e Oceanográfica (AECO/COPPE). A cominuição dos mesmos foi realizada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ).

Os resíduos plásticos provenientes da coleta de resíduos sólidos urbanos foram gentilmente fornecidos pela companhia Estre Ambiental em colaboração com a Braskem S.A..

Os catalisadores H-ZSM5 e H-USY foram gentilmente fornecidos pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes/Petrobras). Os demais catalisadores empregados foram gentilmente cedidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC).

As análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) foram realizadas no SENAI CETIQT e interpretadas com a colaboração da equipe técnica do EngePol.

1.5 Estrutura da tese

Esta tese está estruturada em sete capítulos, incluindo esta breve introdução. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, destacando o estado da arte da tecnologia de pirólise e os principais trabalhos relacionados ao emprego deste processo como forma de reciclagem química de polímeros pós-consumo. É dada ênfase aos plásticos considerados de curto ciclo de vida, como é o caso de embalagens poliolefinicas. São também discutidos alguns dos principais desafios encontrados nessa área. No Capítulo 3 é apresentado o estudo de prospecção tecnológica da pirólise como solução para a reciclagem de resíduos plásticos. No Capítulo 4 é descrita a metodologia experimental adotada para conduzir os ensaios de pirólise em todas as fases do estudo. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na fase experimental e apresentada uma avaliação crítica de textos publicados na literatura acerca do emprego da ferramenta de ACV na reciclagem química. No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões. Finalmente, no Capítulo 7, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas para a realização deste trabalho.

Capítulo 2

Resíduos plásticos e a questão ambiental

"Solid waste management is an universal issue that matters to every single person in the world." - World Bank

2.1 Plásticos: uma visão geral

Materiais plásticos são compostos que possuem longas cadeias poliméricas de elevada massa molar, cuja estrutura é usualmente constituída por unidades que se repetem ao longo da cadeia, denominadas meros. Essas cadeias são formadas a partir da reação de moléculas menores chamadas monômeros, que reagem por meio de reações de polimerização (Figura 2.1) (MANO e MENDES, 1999). Embora o termo “plástico” se refira aos materiais poliméricos que fundem de forma reversível e podem ser moldados (PINTO *et al.*, 2012), o termo é popularmente utilizado como referência a materiais poliméricos utilizados comercialmente.

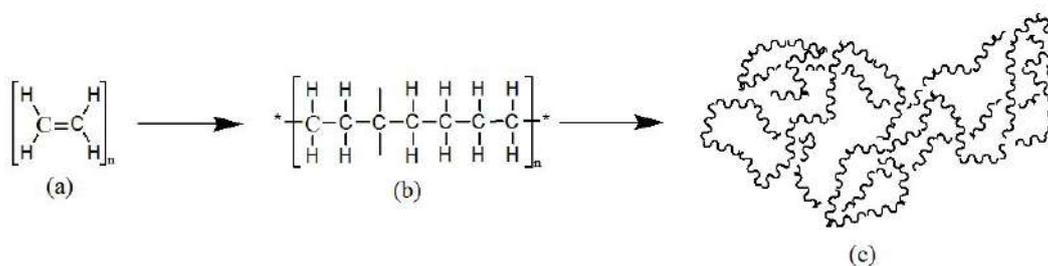


Figura 2.1: (a) A molécula do etileno que é utilizada para produzir o (b) polietileno e (c) como é a representação das cadeias poliméricas em geral. Fonte: Adaptado de MANO e MENDES (1999).

O plástico desempenha um papel vital na melhoria dos padrões de vida do ser humano por mais de 50 anos. É um produto inovador que possui propriedades intrínsecas que permitem sua aplicação nos mais diversos setores, tais como construção,

saúde, eletrônicos, automotivo, embalagens e outros. Além disso, nas palavras de Karl-H. Foerster, diretor executivo da PlasticsEurope, "*If plastics did not exist, modern life would need to invent them to ensure a sustainable future.*". Por esse motivo, não é de se espantar que a demanda mundial por plásticos de *commodities* sofreu um considerável aumento com o rápido crescimento populacional (DAYANA *et al.*, 2016).

Materiais plásticos estão inseridos em uma extensa família de materiais distintos, que apresentam diferentes características, propriedades e por isso, podem ser destinados para um vasto campo de aplicações. Sua versatilidade e capacidade de inovação podem oferecer soluções customizadas para uma ampla variedade de necessidades em inúmeros produtos, aplicações e setores, conforme já mencionado. Plásticos não são somente um material, eles são constituídos por uma infinidade de outros materiais que os tornam especiais. Além disso, eles podem ser oriundos de fontes fósseis ou biológicas e, em ambos os casos, eles também podem ser biodegradáveis (ABIPLAST, 2017; CANEVAROLO, 2006; PLASTICS EUROPE, 2018).

Considerando as propriedades mecânicas, os plásticos podem ser classificados em duas categorias, termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos podem ser fundidos quando aquecidos e endurecidos quando resfriados. Esse processo é reversível. Isto é, pode ser reaquecido, remodelado e resfriado repetidamente. Normalmente, esses polímeros podem ser reciclados mecanicamente. Em contrapartida, os termofixos não são suscetíveis a mudanças químicas quando aquecidos, criando uma rede tridimensional (CANEVAROLO, 2006; PLASTICS EUROPE, 2018). PE, PA, PP, PC, ABS, SAN, PEEK, POM, EPS, PSU, PS, TPE, PET, PMMA, PVC, fluoropolímeros, PBT, dentre outros, são alguns exemplos de termoplásticos. Fenol-formaldeído, resinas epoxi, éster vinílico, silicone, resina de melamina, poliésteres insaturados, resinas fenólicas, ureia-formaldeído, resinas acrílicas, PUR, dentre outros, são exemplos de materiais termofixos (PLASTICS EUROPE, 2018).

Em 2022, a produção mundial de plástico alcançou 400,3 milhões de toneladas, segundo a PLASTICS EUROPE (2023), incluindo origem fóssil (cerca de 91%), plásticos pós-consumo reciclados mecanicamente (8,9%) e bioplásticos (0,5%). A América Latina é responsável por 4% da produção mundial, sendo o Brasil seu principal protagonista, respondendo por cerca de 50% do processo produtivo (ABIPLAST, 2022; PLASTICS EUROPE, 2023). A Figura 2.2 apresenta a produção global de plásticos por tipo de polímero.

É amplamente reconhecido que os plásticos desempenham um papel crucial na sustentabilidade. Considerando-se sua combinação exclusiva envolvendo leveza, durabilidade, estabilidade e outras propriedades intrínsecas, os materiais plásticos já contribuem para a redução de emissões de Gases de Efeito estufa (GEEs), tanto no âmbito do processo produtivo quanto no setor de transportes desses materiais.

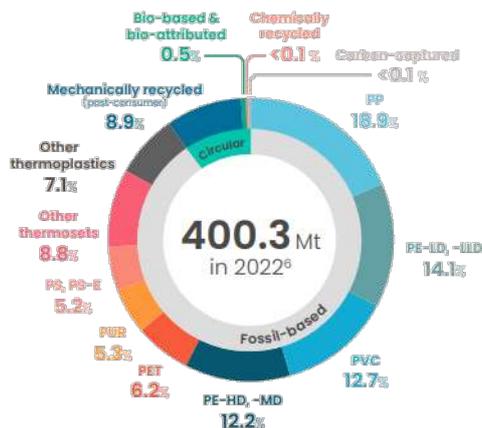


Figura 2.2: Produção global de plásticos por tipo de polímero. Fonte: PLASTICS EUROPE (2023).

Como resultado de sua versatilidade e capacidade de inovação, esse tipo de material também é invariavelmente melhor substituto de materiais empregados em diversas áreas. No entanto, os desafios relacionados a destinação final para certos tipos de resíduos plásticos - especialmente resíduos de embalagens - devem ser levados em consideração.

Atualmente, estamos inseridos no sistema linear de produção, esquematizado na Figura 2.3. O crescimento econômico depende do consumo de recursos finitos, que traz o risco iminente de esgotamento de matérias-primas e custos cada vez mais elevados na sua extração. No fim do processo, gera-se um volume sem precedentes de resíduos inutilizados e potencialmente tóxicos para os seres humanos e os ecossistemas que contaminam.

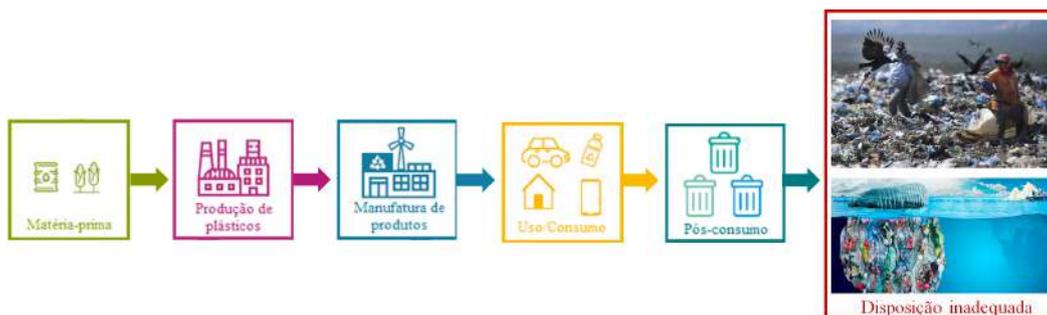


Figura 2.3: Modelo de economia linear. Imagens e adaptação de PLASTICS EUROPE (2018).

A economia circular, em contrapartida, vai muito além da reciclagem dos produtos. Neste modelo, cada material é usado e re-utilizado ao máximo com o mínimo de desperdício, visando a recuperação eficiente de recursos. Infelizmente trata-se de um sistema pouco explorado no contexto atual PLASTICS EUROPE (2018). As etapas existentes em um modelo de economia circular podem ser vistos na Figura 2.4.

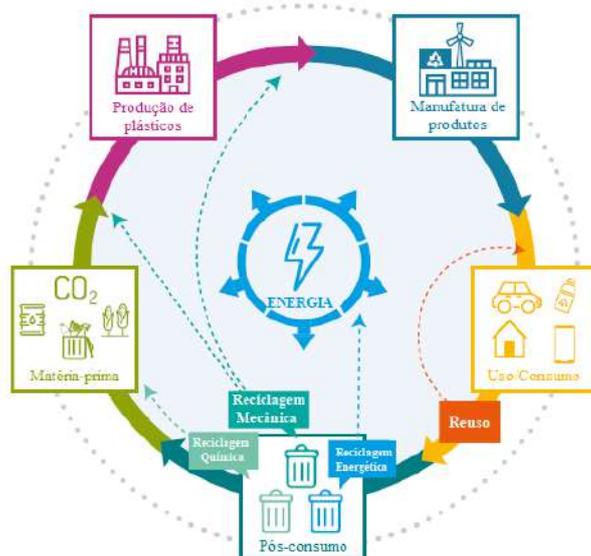


Figura 2.4: Ciclo de vida e circularidade do plástico. Adaptado de PLASTICS EUROPE (2018).

2.1.1 Mercado dos Plásticos

"If plastics did not exist, modern life would need to invent them to ensure a sustainable future." - Karl-H. Foerster, diretor executivo da PlasticsEurope

Muitos dos avanços observados nos diversos setores da economia mundial só foram possíveis graças à presença de materiais plásticos. A execução de obras se tornou mais ágil, além de poder contar com materiais de alto desempenho, maior leveza e durabilidade, beneficiando a construção civil. As indústrias automotiva e aeronáutica possibilitaram a redução do consumo de combustíveis e a emissão de gases de efeito estufa propiciado pela leveza dos novos veículos. O uso de materiais plásticos como embalagem de alimentos, permitiu a diminuição nas taxas de perdas de alimentos, beneficiando os setores alimentícios. Além disso, graças à infinita versatilidade dos plásticos modernos e suas propriedades de impermeabilidade, baixo peso e custo, durabilidade, transparência e compatibilidade com outros materiais, avanços médicos que eram impensáveis há 50 anos, hoje fazem parte do dia a dia dos hospitais e, conseqüentemente, impactam na saúde das pessoas todos os dias. Em suma, é possível admitir a enorme relevância e benefícios que os plásticos trouxeram à nossa vida ABIPLAST (2018).

A Figura 2.5 mostra a distribuição dos principais plásticos consumidos no Brasil em 2022. Embora a parcela de materiais reciclados ainda seja pequena (cerca de 13%), deve-se considerar que tem havido um aumento gradativo ao longo dos anos, o que beneficia toda a cadeia do setor (ABIPLAST, 2022). A Tabela 2.1 apresenta as principais aplicações dos polímeros e como podem ser comercialmente encontrados.

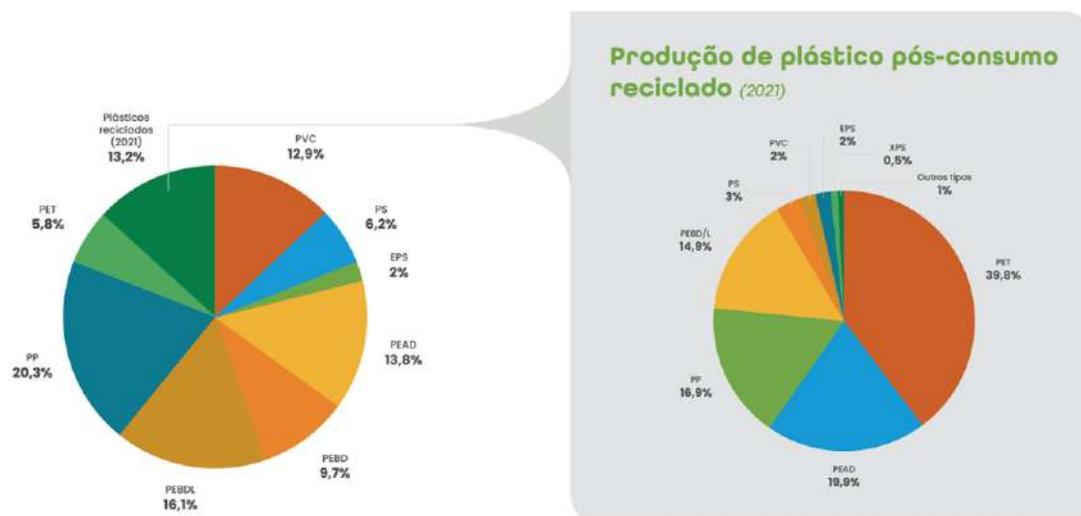


Figura 2.5: Distribuição de resinas consumidas no Brasil, com destaque para a produção via reciclagem mecânica de plásticos pós-consumo. Fonte: ABIPLAST (2022).

Tabela 2.1: Principais plásticos demandados e suas aplicações.

Polímero	Aplicações
PP	Embalagem de alimentos, recipientes para micro-ondas, tubulações, peças automotivas, cédulas etc.
PE-BD PE-BDL	Sacolas, bandejas e recipientes reutilizáveis, embalagens para alimentos filmes (PE-BDL), etc
PEAD PE-MD	Brinquedos, (PE-AD, PE-MD), garrafas de leite, frascos de xampu, utilidades domésticas.
PVC	Revestimentos de janelas, pisos e paredes, tubulações, isolamento de cabos, mangueiras de jardim, piscinas infláveis, etc.
PET	Garrafas de água, refrigerantes, sucos, produtos de limpeza, etc.
PS, EPS	Armações de óculos, copos de plástico, bandejas de ovos (PS); embalagem, construção, isolamento (EPS), etc.
Outros	Revestimentos de eletroeletrônicos (ABS); fibras ópticas (PBT); lentes de óculos, coberturas para telhados (PC); telas "touch screen"(PMMA); revestimento de cabos em telecomunicações (PTFE); isolamento de edifícios, almofadas e colchões, espumas isolantes para geladeiras (PUR); e muitos outros na indústria aeroespacial, implantes médicos, dispositivos cirúrgicos, membranas, válvulas e selos, revestimentos de proteção, etc

2.1.2 Ciclo de vida dos materiais plásticos

"Uncollected plastic waste often becomes plastic pollution." - WWF

Por estar presente em diversos setores devido à sua versatilidade, os materiais plásticos apresentam propriedades e durabilidades distintas. Desta forma, o tempo de consumo e ciclo de vida tendem a ser bem diferentes dependendo da aplicação do material ABIPLAST (2017). O intervalo pode variar de alguns minutos (por exemplo, um copo de plástico) até muitos anos (por exemplo, carcaças de equipamentos eletroeletrônicos).

De acordo com ABIPLAST (2022), o ciclo de vida dos produtos plásticos pode ser dividido em três categorias:

1. Longo ciclo de vida: consumo por mais de 5 anos;
2. Médio ciclo de vida: consumo entre 1 e 5 anos;
3. Curto ciclo de vida: consumo em até 1 ano.

Os materiais plásticos inseridos na categoria de ciclo de vida longo apresentam propriedades intrínsecas de resistência e leveza, o que explica sua forte presença nos setores de construção civil, moveleiro, automotivo e autopeças. Eles são responsáveis por mais de 41% do mercado consumidor de produtos de plástico. Os plásticos de médio ciclo de vida considera de 1 a 5 anos de uso. Os materiais desta categoria representam cerca de 19% dos plásticos produzidos e estão inseridos nas agroindústrias, indústria de eletroeletrônicos, têxteis e em atacado e varejo, principalmente. Por fim, representando pouco mais de 40% do mercado consumidor de plástico, aparecem aplicações de curta duração (até 1 ano), representadas principalmente pelas embalagens de alimentos, bebidas, produtos de higiene pessoal e limpeza, dentre outros. A Figura 2.6 mostra a distribuição dos setores consumidores de plástico no Brasil em 2020.

De acordo com ABIPLAST (2017), o principal desafio nos dias atuais é dar circularidade aos plásticos de vida curta. Ao mesmo tempo que são produtos complexos com inúmeros benefícios, utilizados com a finalidade de evitar o desperdício antes do consumo, aumentar a vida útil do produto, reduzir o desperdício de água e a emissão de gases de efeito estufa, os investimentos para alavancar a circularidade dos produtos são baixos. A reinserção dos plásticos e a reciclabilidade permite que a indústria possa agregar valor ao seu produto, de modo que esses materiais passem a gerar impactos positivos ao longo de toda cadeia produtiva da indústria petroquímica (DUALIBE *et al.*, 2019). No Brasil, um país com enorme desigualdade social, o descarte de embalagens plásticas contribui significativamente para a poluição ambiental (SEREDA e FLORES-SAHAGUN, 2023).

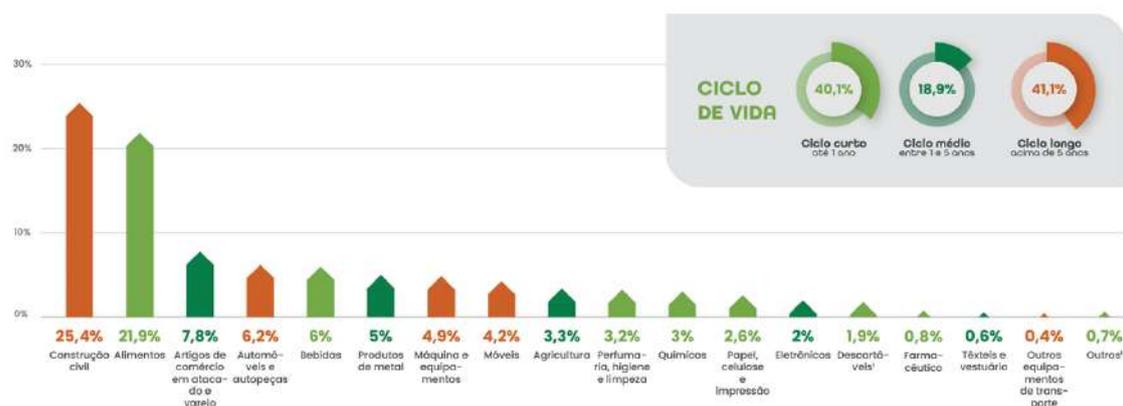


Figura 2.6: Setores consumidores de plástico no Brasil em 2020. Fonte: ABIPLAST (2022).

2.1.3 Geração de resíduos e aspectos ambientais

"We will LITTERally be living in waste if nothing is done. Unless urgent action is taken, global waste will increase 70% to 3.4 BILLION TONNES by 2050!" - World Bank

Anualmente, a geração mundial de resíduos sólidos urbanos (RSU) chega a 2 bilhões de toneladas. Em 2018, KAZA *et al.* (2018) realizou um estudo considerando a geração de resíduos em diferentes regiões do mundo confrontando esses dados com as rendas dos países avaliados. Os principais tipos e a distribuição da geração de resíduos por regiões são apresentados no infográfico da Figura 2.7.

Uma importante reflexão também foi feita por KAZA *et al.* (2018) e nos leva a considerar a real possibilidade de gerenciamento de resíduos de forma igualitária, com eficiência e segurança, para diferentes povos e nações. Infelizmente, nos países de baixa renda, mais de 90 % dos resíduos são mal administrados. Isso aumenta as emissões e o risco de desastres ambientais, o que afeta a população pobre de maneira desproporcional. O infográfico apresentado na Figura 2.8 mostra sucintamente a realidade encontrada nessas regiões.

Nesse contexto, os plásticos usados tornaram-se um desafio ambiental global. O expressivo registro de plásticos no mercado é uma evidência dos benefícios que eles oferecem. É importante ressaltar sua relevância nos dias atuais, pois pertencendo a uma classe de materiais com apenas meio século de idade, os plásticos já permeiam a maioria das aplicações, desde implantes médicos até peças de aeronaves. Além disso, novas aplicabilidades continuam a surgir e vários indícios apontam para seu constante sucesso (ANDRADY *et al.*, 2003).

A maioria das discussões sobre plásticos e meio ambiente se concentra em sua potencial contribuição para a poluição ambiental. Com o aumento de seu consumo nas mais diversas aplicações, preocupações ambientais relacionadas a seu descarte

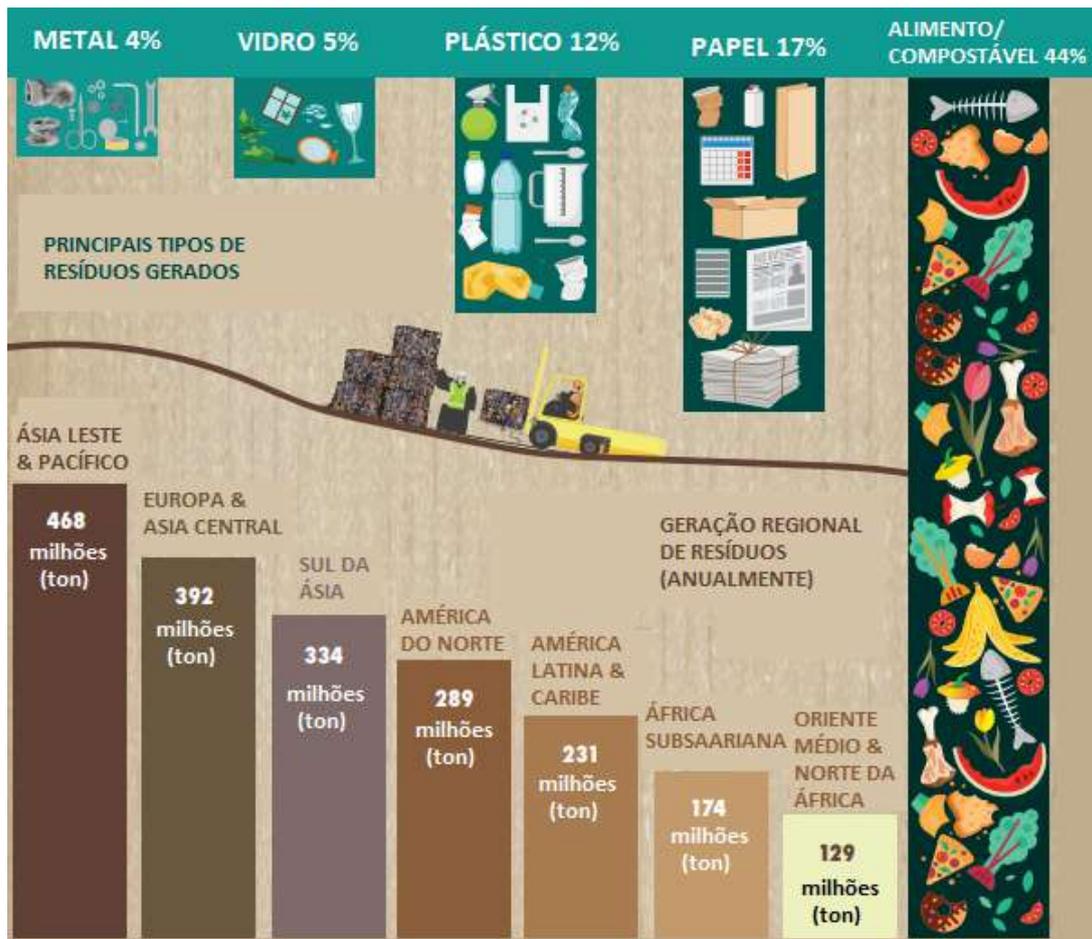


Figura 2.7: Distribuição anual de resíduos gerados por tipos e regiões. Fonte dos dados: KAZA *et al.* (2018). Imagem: Lois Goh, World Bank, Shutterstock.

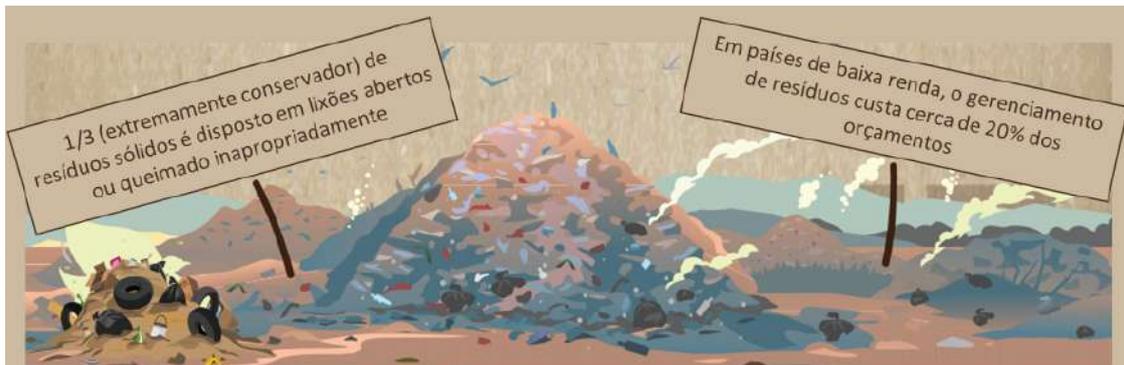


Figura 2.8: Disposição de resíduos em países de baixa renda. Fonte de dados: KAZA *et al.* (2018). Imagens: Lois Goh, Banco Mundial, Shutterstock.

inapropriado começam a ser apontadas. Considerando que cerca de 30% da produção de plásticos é destinado para a manufatura de embalagens, não é surpreendente encontrar uma fração significativa e crescente de plásticos nos resíduos sólidos urbanos (RSU) (ANDRADY *et al.*, 2003), o que dificulta drasticamente o processamento desses materiais empregando-se métodos convencionais de reciclagem.

Um estudo reportado por HUNDERTMARK *et al.* (2018) identificou que a mai-

oria dos resíduos de plásticos é destinada a aterros sanitários e incineração, onde os materiais são perdidos para sempre como recurso. Eles verificaram ainda que apenas 16% dos resíduos plásticos são reprocessados para produzir novos plásticos. O “vazamento” para os oceanos deve-se principalmente à negligência no gerenciamento de resíduos, como mostrado em Figura 2.9. De uma perspectiva que considera a eficiência e conservação de recursos, essa análise sugere que uma quantidade enorme de material de valor agregado vem sendo perdida continuamente. Isso poderia ser facilmente revertido se os materiais em questão fossem devidamente coletados e enviados para destinação correta, visando sua completa conversão.

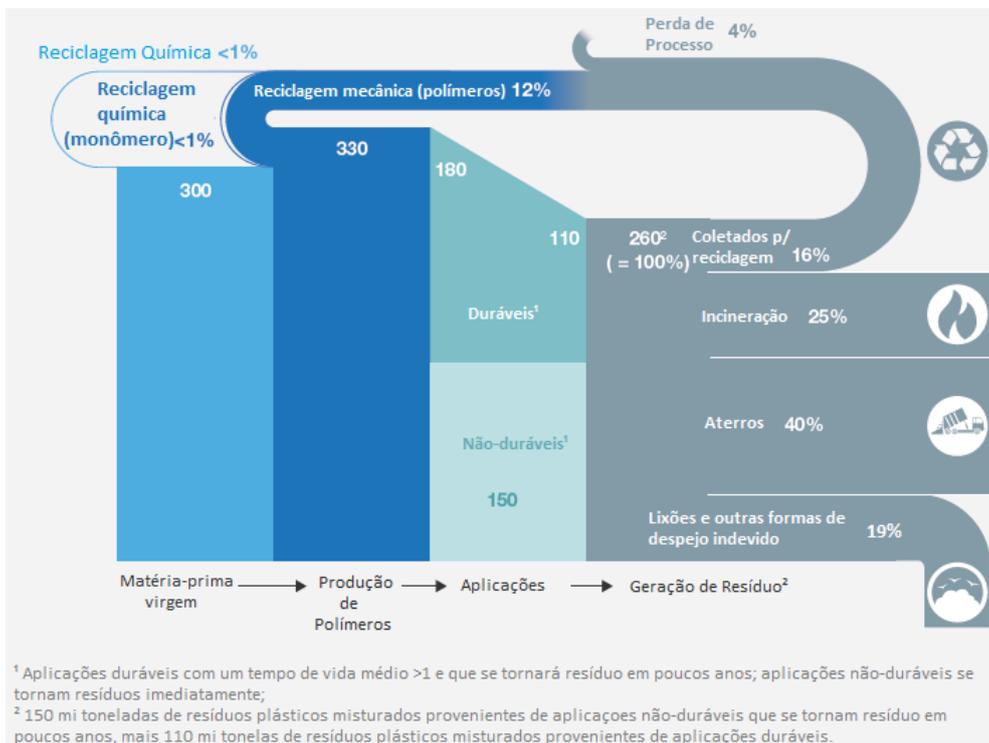


Figura 2.9: Fluxos globais de polímeros, milhões de toneladas por ano (2016). Fonte: HUNDERTMARK *et al.* (2018).

A eficácia do desempenho da gestão de resíduos plásticos está relacionada ao nível de renda de uma nação. Este é um grande desafio em países de baixa e média renda, resultando em um baixo índice de coleta e altos índices de despejo a céu aberto e em aterros não regulamentados. Os índices de coleta são geralmente mais altos em países de alta renda, mas ainda há problemas, como os baixos índices de reciclagem e a preferência pelo despejo em aterros e pela incineração de resíduos plásticos (HUNDERTMARK *et al.*, 2018).

A Figura 2.10 apresenta todas as etapas presentes no ciclo de vida do plástico e suas principais falhas associadas, que são responsáveis por cerca de um terço da poluição plástica hoje em dia.

Os rios conectam a maior parte da superfície terrestre global ao ambiente ma-



Figura 2.10: Resumo dos insucessos em todo o sistema dos plásticos que impulsionam a poluição plástica. Fonte: HAMILTON *et al.* (2019).

rinho. Como as fontes terrestres são consideradas um dos principais contribuintes para os detritos de plástico marinho (até 80%, de acordo com ACC (2017)). Vinte países respondem por cerca de 80% dos resíduos plásticos sem gerenciamento e que acabam entrando no oceano. As maiores fontes são economias em rápido desenvolvimento, principalmente Ásia, onde a infraestrutura básica de gerenciamento de resíduos não acompanhou o aumento da demanda por bens de consumo. Mais da metade dos resíduos plásticos originam-se de apenas cinco países: China, Indonésia, Filipinas, Tailândia e Vietnã. A Figura 2.11 apresenta a distribuição de fontes de detritos marinhos plásticos no mundo. Conforme estimativa de JAMBECK *et al.* (2015), no Brasil em 2010, cerca de meio milhão de toneladas de resíduos plásticos tiveram sua disposição incorreta e que podem ter atingido o oceano.

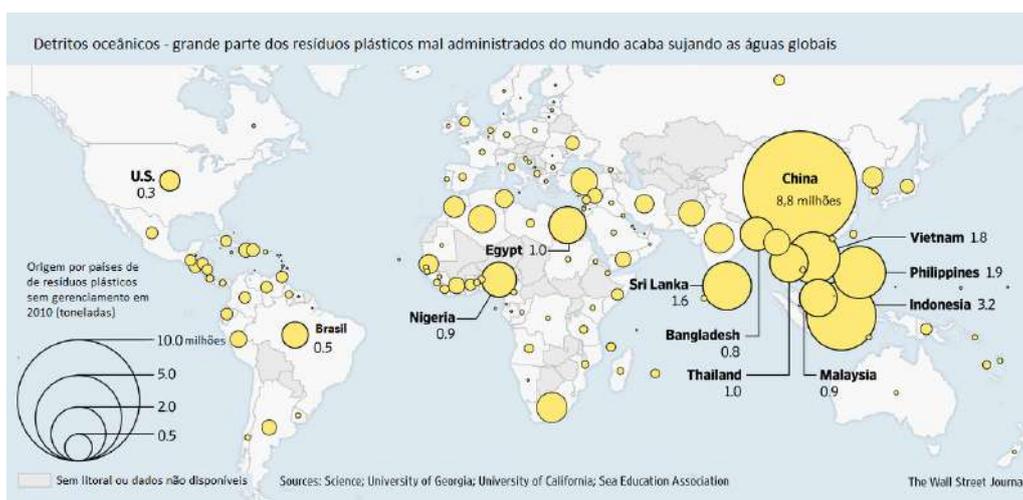


Figura 2.11: Origem de resíduos plásticos sem apropriado gerenciamento em 2010 (toneladas). Fonte: ACC (2018).

Segundo a pesquisa sobre reciclagem mecânica de materiais plásticos para o ano de 2022, encomendado pelo Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico (PICPlast), cerca de 26% dos resíduos plásticos são coletados para reciclagem. Problemas rela-

cionados à contaminação e complexidade dos materiais têm sido relatados na literatura (ANDRADY *et al.*, 2003) e a reciclagem mecânica é limitada a apenas cerca de 30% do plástico pós-consumo. A presença de aditivos, diferentes polímeros, blendas e misturas com materiais não poliméricos são alguns dos fatores que dificultam a reciclagem de plásticos (ABIPLAST, 2018).

Especialistas concordam que é necessário abordar sistematicamente as tecnologias de coleta, classificação e processamento de resíduos para reduzir drasticamente a disposição inadequada (ACC, 2017). Eles também recomendam as tecnologias de reciclagem de plásticos e "plastics-to-fuel" como componentes fundamentais para uma abordagem integrada visando manter os plásticos fora do meio ambiente e dentro da cadeia produtiva.

Além disso, os benefícios relacionados à conversão de plásticos não reciclados em combustíveis e outros produtos químicos incluem a redução da emissão de gases de efeito estufa, o consumo de água e de fontes convencionais de energia. Assim, pode trazer inúmeras vantagens para a economia local, gerando correntes úteis e apoiando trabalhos locais (ACC, 2017, 2019b)

O primeiro passo para acabar com o lixo plástico no ambiente começa com a compreensão das fontes. Vários estudos científicos concluíram que o lixo plástico no oceano é o resultado de uma gestão deficiente ou insuficiente dos resíduos e falta de infraestrutura suficiente para coleta, reciclagem e recuperação, principalmente em países com rápido desenvolvimento (ACC, 2018).

Ademais, plásticos que se tornam matérias-primas, como combustível e outras formas de energia, são plásticos que não acabam no meio ambiente. Algumas das tecnologias mais amplamente utilizadas e em rápido desenvolvimento incluem "plastics-to-fuel", pirólise, gaseificação, combustíveis sólidos recuperados e "waste-to-energy". Com o surgimento dessas novas tecnologias, surgem novos empregos e crescimento econômico (ACC, 2018), além de possibilitar o surgimento de novas carreiras, em detrimento dos subempregos comumente associados ao acúmulo de lixos, como catadores, que em sua grande maioria atuam em condições sub-humanas.

2.1.3.1 Gerenciamento de resíduos plásticos

Aterros sanitários, incineração e despejo inapropriado são os sistemas mais predominantemente empregados para a gestão de resíduos plásticos. Estima-se que em 2023, de todo resíduo plástico gerado, 50% foi destinado diretamente para aterros, onde o tempo estimado para a decomposição chega a 400 anos, cerca de 19% foi incinerado e aproximadamente 22% teve disposição inadequada (OECD, 2022). Ainda segundo essa estimativa, apenas 10,3% dos resíduos plásticos são coletados para reciclagem, um número alarmante considerando-se o montante gerado (OECD, 2022).

O relatório *What a Waste 2.0* (KAZA *et al.*, 2018), desenvolvido pelo *World Bank Group*, enfatiza que a gestão de resíduos sólidos é fundamental para cidades e comunidades sustentáveis, saudáveis e inclusivas, mas é frequentemente negligenciada por países de baixa renda. Enquanto mais de um terço dos resíduos em países de alta renda é recuperado através de reciclagem e compostagem, apenas 4% dos resíduos em países de baixa renda são reciclados. É importante salientar que os dados de reciclagem no Brasil são muito incertos, e muitas vezes incoerentes. Levando-se em consideração que esses dados podem ser obtidos por autodeclaração e que a fiscalização é negligenciada, esse valor pode variar de 1 a 30% (ABRELPE, 2018, 2022; DANTAS *et al.*, 2019; HAMILTON *et al.*, 2019; KAZA *et al.*, 2018; PRAGMA, 2023).

Complementando o estudo exposto, HAMILTON *et al.* (2019) realizou uma relação similar entre a renda do país e sua capacidade de gerar e gerir os resíduos plásticos. Como observado na Figura 2.12, o lixo plástico não coletado muitas vezes se torna poluição plástica. As principais causas são as deficiências relacionadas à infraestrutura da gestão de resíduos que dificultam sua classificação e assim, o descarte de seus resíduos pelos usuários finais. A capacidade das empresas de classificar e gerenciar efetivamente o lixo plástico não é padronizada e varia para cada país, afetando negativamente as decisões de projeto das indústrias de transformação de plásticos. A infraestrutura subdesenvolvida de gestão de resíduos representa grande desafio principalmente em países de baixa e média renda, o que leva a baixas taxas de coleta e conseqüentemente reciclo e/ou formas apropriadas de despejo final. É fato ainda que o investimento em sistemas de gerenciamento de resíduos é extremamente limitado em países de baixa e média renda, dadas as inúmeras prioridades em outras áreas. Cabe ressaltar ainda que países de baixa renda investem três vezes menos em sistemas de gestão de resíduos do que países de alta renda. Em 2016, a taxa de coleta média em países de baixa renda estava abaixo de 50%. E de maneira estereotípica, muito embora as taxas de coleta sejam geralmente mais altas em países de alta renda, esse montante ainda é baixo, uma vez que produzem maior quantidade de lixo. Um outro entrave no sistema de gerenciamento de rejeitos reside nas dificuldades enfrentadas pelos usuários finais em classificar e descartar adequadamente os resíduos plásticos, o que faz com que os descartes sejam feitos de maneira errônea diretamente em aterros ou na natureza.

Embora a má gestão de resíduos exista em boa parte das regiões, ela é maior em países de baixa e média renda devido à infraestrutura inadequada para a gestão de resíduos, conforme apresentado na Figura 2.13. Em países com capacidade limitada de reciclagem e uma menor quantidade de sistemas eficazes de gerenciamento, é muito mais provável que os resíduos plásticos terminem em aterros com controle inadequado ou sejam descartados a céu aberto. Sem a melhora dos sistemas de

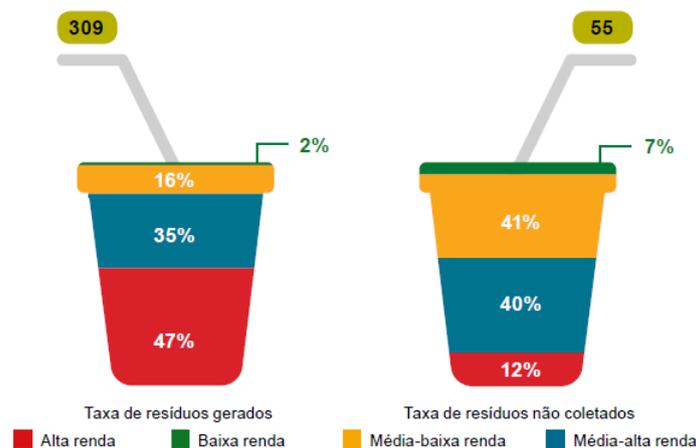


Figura 2.12: Índice de resíduos plásticos gerados e não coletados por grupo de renda em 2016 (dados em milhões de toneladas nos balões). Fonte: HAMILTON *et al.* (2019).

gestão de resíduos, é certo que o volume global de poluição plástica continuará aumentando.

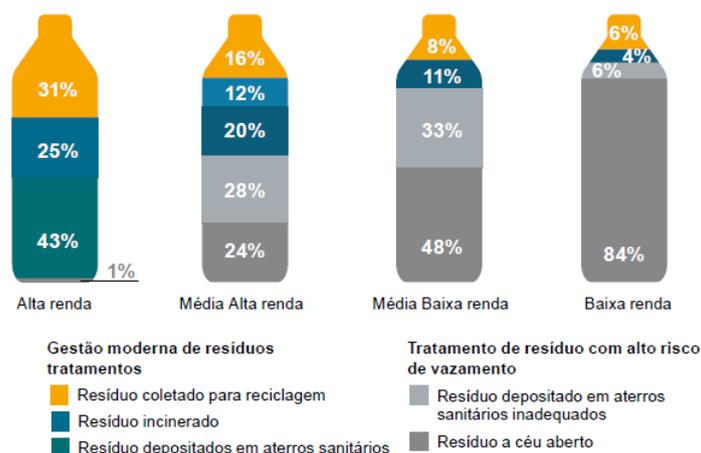


Figura 2.13: Sistema de gerenciamento de resíduos plásticos em função das rendas dos países. Fonte: HAMILTON *et al.* (2019).

O relatório também relata que bons sistemas de gerenciamento de resíduos são essenciais para construir uma economia circular, onde os produtos são projetados e otimizados para reutilização e reciclagem. À medida que os governos nacionais e locais adotam a economia circular, maneiras inteligentes e sustentáveis de gerenciar resíduos ajudarão a promover o crescimento econômico eficiente e, ao mesmo tempo, minimizar o impacto ambiental.

A má gestão de resíduos plásticos é uma preocupação urgente, uma vez que é muito mais provável que esses resíduos se tornem poluição do que que sejam devidamente tratadas em uma unidade de reciclagem de resíduos regulamentada.

Acerca dos desafios relacionados à má gestão de resíduos plásticos estão ainda

os impactos ambientais relacionados ao emaranhamento/enredamento, ingestão e degradação do habitat, impactos sociais associados ao manejo de resíduos plásticos não-regulamentados, ingestão de plásticos pelo homem por vias indiretas e bioacumulação, contaminação do solo e da água, e também impactos econômicos, afetando a pesca, o comércio marítimo e o turismo, por exemplo. Além disso, vale salientar que os impactos dos microplásticos no mundo natural e na sociedade ainda são desconhecidos (LI *et al.*, 2023).

Vale ressaltar ainda que a coleta e separação são processos importantes para o êxito da reciclagem, inclusive espera-se que mais progressos sejam feitos nesse setor. Até o momento, no entanto, as tecnologias de triagem podem levar a frações que ainda contenham contaminantes, chegando a índices de recuperação de cerca de 60% após a trituração dos produtos em flocos e a remoção das películas (LANGE, 2021).

Nesse contexto, mesmo com a definição e implementação de diretrizes de reciclagem estruturadas e o emprego de tecnologias eficientes de coleta, triagem e reciclagem, a completa circularidade pode ainda não ser alcançada. Inevitavelmente, podem haver perdas de materiais em várias fases do ciclo de reciclagem, desde a coleta até à triagem, passando pela reciclagem mecânica das frações de “alta” qualidade e pela reciclagem química das frações de “baixa” qualidade. Estima-se que até 2050, em um sistema robusto de reciclagem, assumindo eficiências otimistas de 90% para coleta, 80% para triagem (20% para “alta” qualidade, 60% para “baixa” qualidade), uma eficiência realista de 90% para reciclagem mecânica e eficiências realistas de 80% para a reciclagem química de poliolefinas, chega-se a uma eficiência geral de 50%, o que também significa que cerca de 50% do material ainda está perdido (LANGE, 2021).

Mesmo com esses entraves, o banimento de materiais plásticos que conferem inúmeros benefícios ao estilo de vida atualmente adotado pode não ser a solução mais eficiente, ou sequer a mais apropriada. É necessário, antes de mais nada, elaborar medidas para permitir formas eficazes de gestão de resíduos sólidos. É sempre importante ressaltar que os plásticos são materiais de alto valor agregado e elevado poder calorífico, além de serem excelentes fontes de matérias-primas orgânicas, passíveis de remanufaturamento. É primordial salientar que o fechamento do ciclo do plástico é sempre benéfico, pois possibilita a reinserção dos resíduos na cadeia produtiva, viabilizando a produção de novos materiais, além de alavancar o setor energético.

2.1.3.2 Gestão de resíduos sólidos no Brasil

A gestão de resíduos sólidos no Brasil é quase totalmente realizada com o envio dos resíduos para aterros sanitários. A coleta seletiva ainda é recente no Brasil. No levantamento realizado em 2022, foi verificado que ao menos 21% dos municípios

brasileiros atendem 50% ou mais de sua população com coleta seletiva porta a porta¹ (CEMPRE, 2023). A expansão da coleta seletiva é uma preocupação constante da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), publicada em agosto de 2010, que propõe avanços na gestão ambiental brasileira de resíduos urbanos.

De acordo com o Relatório Anual da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2022 (ABRELPE, 2022), 81,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) foram gerados no Brasil em 2022, o equivalente a 1,04 kg/dia por pessoa.

A quantidade coletada em 2022 foi de 76,1 milhões de toneladas, o que indica que 5,7 milhões de toneladas de resíduos não foram coletados e, conseqüentemente, tiveram um destino indevido. Embora tenha apresentado uma cobertura de coleta de 93%, as regiões Norte e Nordeste ainda apresentam índices que se aproximam de 83%, deixando boa parte da população sem acesso aos serviços de coleta regular de RSU nessas regiões (ABRELPE, 2022).

Com relação à disposição final dos RSU coletados, o Panorama mostrou um cenário desanimador. A maior parte dos RSU coletados (61%) continuou sendo encaminhada para aterros sanitários² em 2022. Além disso, áreas de disposição inadequada, incluindo lixões e aterros controlados, ainda seguem em operação em todas as regiões do país e receberam 39% do total de resíduos coletados, alcançando um total de 29,7 milhões de toneladas com destinação inadequada (ABRELPE, 2022), que não possuem os sistemas e controles necessários para proteção contra danos e degradação, causando impactos incalculáveis no meio ambiente e na saúde de milhões de pessoas.

2.1.3.3 Gestão de resíduos plásticos no Brasil

Considerando uma produção anual de cerca de 300 milhões de toneladas de resíduos plásticos, até hoje, apenas 14% dos resíduos plásticos gerados foram coletados, e destes, meramente 9% foram de fato reciclados (FOLHAPRESS, 2019). Sobre a geração e gestão de resíduos plásticos no Brasil, diversas divergências foram encontradas entre as informações publicadas por ABRELPE (2018), HAMILTON *et al.* (2019) e DANTAS *et al.* (2019). Ainda assim, a quantidade de resíduos que não recebe tratamento adequado é alarmante.

Segundo a ABRELPE (2018), em 2017 a quantidade de materiais recicláveis, incluindo papel, alumínio e plástico, era de aproximadamente 44000 ton/d, dos quais 21153 ton/d (quase 50%) correspondiam aos plásticos. Infelizmente, apenas

¹Modalidade de coleta porta a porta: coleta de material previamente separado e acondicionado pela fonte geradora (domicílios, condomínios, pequenos geradores), realizada por órgãos ou autarquias da prefeitura, empresas licitadas e/ou organizações de catadores

²Destino considerado ambientalmente adequado, segundo a PNRS.

cerca de 30% dos materiais recicláveis foram coletados, dos quais somente 8% são de plástico. Outro relatório, escrito por SILVA (2017), anunciou que apenas 13% dos RSU vai para a reciclagem de forma adequada. Ambos os relatórios não são claros sobre a quantidade de material plástico reciclado.

Outro dado, publicado em março de 2019 pelo WWF (HAMILTON *et al.*, 2019), informou que o Brasil é o 4 maior produtor de resíduos plásticos do mundo (11,3 milhões de toneladas) e indicou que apenas 1,28% (145 mil toneladas) desse material é reciclado no país. Três dias depois, a ABIPLAST³ se posicionou contra essa informação e propôs aprofundar o assunto e apresentar dados atualizados sobre a produção e reciclagem de plásticos no país (DANTAS *et al.*, 2019).

DANTAS *et al.* (2019) contra-argumentou a afirmativa de que "145000 toneladas (1.28%) são efetivamente recicladas", por considerá-la subestimada. De acordo com um estudo encomendado pela cadeia de plásticos à Fundação Instituto de Administração (FIA) da FEA-USP em 2016, 550,4 mil toneladas de materiais plásticos foram reciclados no Brasil. Tal estudo foi feito através de pesquisa primária em colaboração com empresas de reciclagem e os dados e conclusões foram disponibilizados para auditoria. Assim, considerando o volume reciclado por ano e comparando com o que é efetivamente consumido em embalagens e similares no Brasil, a taxa de reciclagem está em torno de 25,8% (DANTAS *et al.*, 2019).

Os dados atuais apontam que foram processados 6,7 milhões de toneladas de produtos plásticos e pouco mais de 7 foi consumido no Brasil em 2022. Desse total, 61% torna-se resíduo anualmente, sendo que cerca de 28% foi coletado para reciclagem (ABIPLAST, 2022). Os valores são coerentes aos reportados em 2016, mostrando que os avanços são tímidos.

As inconsistências dos dados apresentados mostram a fragilidade relacionada ao setor de reciclagem e aquisição de dados confiáveis. Informações sobre coleta, tratamento e reciclagem nos níveis global e nacional são escassas. Muitas vezes as empresas autodeclaram seus índices de reciclabilidade, e as diferentes taxas reportadas podem estar atreladas a inúmeras causas. Vale ressaltar que a falta de padronização dessas etapas de aquisição de dados e de fiscalização são grandes responsáveis pelo empobrecimento da fidedignidade dos dados.

2.2 Tecnologias de Reciclagem de Plásticos

"End-users face challenges properly sorting and disposing of plastic waste, which leads to waste being discarded directly to landfills or dumped into nature."(WWF)- and WE HAVE TO change this reality! - World Bank

Ao contrário de outros setores, em que a própria indústria recicla seus produtos,

³Associação Brasileira da Indústria do Plástico

a de plásticos é a única a possuir uma indústria independente de reciclagem. Devido à complexidade dos materiais, a indústria de reciclagem passou a ser responsável pela coleta e classificação de sucata e resíduos, objetivando a conversão dos resíduos em novos produtos de interesse, possibilitando a reinserção desse material na cadeia produtiva (ABIPLAST, 2017).

O consumo de plásticos tem aumentado continuamente. Embora a reciclagem de materiais descartados tenha evoluído, o consumo ainda é muito maior do que a reciclagem (IPEA). Assim, a demanda por material virgem também aumentou consideravelmente (DUALIBE *et al.*, 2019; KAZA *et al.*, 2018; MONTEIRO, 2018; PINTO *et al.*, 2012). A reciclagem contribui para a redução das liberações de resíduos sólidos em ambientes inapropriados e sem qualquer controle, como meio ambiente, aterros e lixões. De acordo com PINTO *et al.* (2012), as atividades de reciclagem permitem que os resíduos sejam reinseridos na cadeia de produção, reduzindo potencialmente a demanda por material virgem, o consumo de energia e as emissões de CO_2 .

Os materiais reciclados podem ser originados na fase pós-industrial (são caracterizados pela homogeneidade, ausência de contaminação e alto valor agregado) ou na fase pós-consumo (geralmente contaminados, misturados a outros materiais e apresentando baixo valor agregado) (TALL, 2000). O gerenciamento pós-industrial de resíduos está em estágio avançado e pode ser visto como um problema técnico resolvido. Em contrapartida, a gestão de resíduos pós-consumo é um problema fundamental da sociedade moderna. A gestão de resíduos plásticos é uma preocupação mundial, justificada pelos desafios ambientais frequentemente reportados (PLASTICS EUROPE, 2015; PUCKET e BAN, 2015; SCHLUEP *et al.*, 2009; UNEP *et al.*, 2015). Por essa razão, inovações tecnológicas voltadas para a recuperação desses materiais são necessárias, uma vez que os resíduos plásticos apresentam alto potencial reciclável (DUALIBE *et al.*, 2019; PINTO *et al.*, 2012).

As técnicas de reciclagem são apresentadas de maneira resumida na Figura 2.14 e descritas a seguir:

- Reciclagem primária (ou re-extrusão);
- Reciclagem secundária (ou mecânica);
- Reciclagem terciária (ou química);
- Reciclagem quaternária (ou energética).

A reciclagem primária consiste na reintrodução ou reprocessamento dos resíduos plásticos resultantes do próprio processo de produção. É possível apenas para resíduos limpos e não contaminados que tenham características semelhantes ao produto

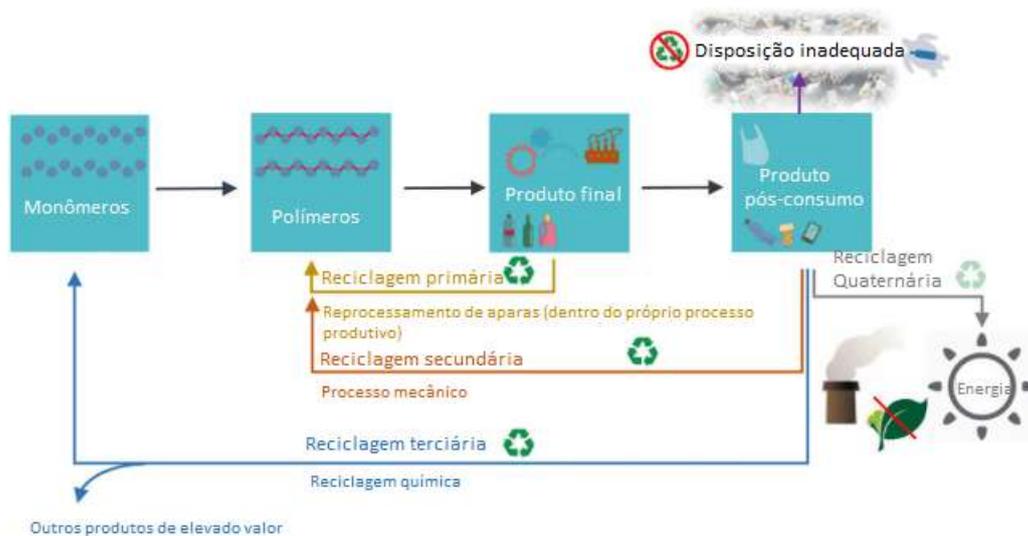


Figura 2.14: Tipos de reciclagem de plásticos residuários. Fonte: OKAN *et al.* (2019).

original. Portanto, eles não são aplicáveis aos polímeros pós-consumo (MONTEIRO, 2018; PINTO *et al.*, 2012).

A reciclagem secundária ou mecânica consiste no processo de recuperação de resíduos plásticos por meios mecânicos. Este é o processo mais utilizado para a reciclagem de plásticos pós-consumo no mundo (MONTEIRO, 2018; PINTO *et al.*, 2012; PLASTICS EUROPE, 2015). Embora seja a técnica mais amplamente aplicada, requer etapas de fragmentação, segregação e eliminação de contaminantes, lavagem, extrusão e resfriamento. As limitações relacionadas à necessidade de pré-tratamento, remoção de contaminantes e possibilidade de degradação do material reciclado são fatores que impactam negativamente na qualidade do produto final (AL-SALEM *et al.*, 2009; BRENNAN *et al.*, 2002; HIRAYAMA, 2015). Figura 2.15 mostra o fluxo de plástico na reciclagem mecânica.

As dificuldades de processamento, como as causadas pelo uso de revestimentos, tintas e outros contaminantes, podem ser limitantes do processo de reciclagem mecânica, resultando em impactos negativos nas propriedades finais dos produtos (AL-SALEM *et al.*, 2009). Esses contaminantes podem não só comprometer as propriedades do produto, como também o próprio processamento, pois alguns podem corroer o maquinário. Um desafio adicional para a reciclagem de resíduos plásticos misturados são as diferenças nos pontos de fusão e temperaturas de processamento entre os polímeros nos plásticos misturados. Ao reprocessar essas misturas, o reciclador é frequentemente forçado a reprocessá-las na temperatura de processamento do componente de fusão mais alto, fazendo com que a qualidade dos produtos seja comprometida. Ademais, o mercado de produtos reciclados é limitado e o preço está sujeito a altas flutuações, por isso, estabelecer um processo lucrativo não é simples

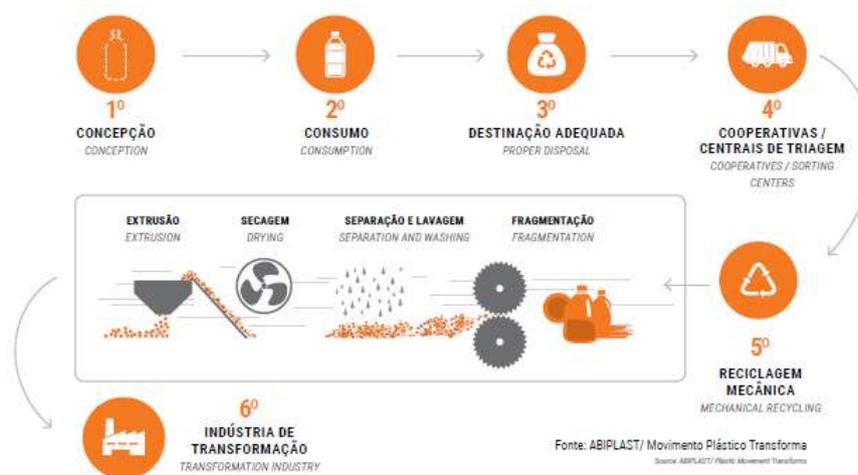


Figura 2.15: Fluxograma da reciclagem mecânica de materiais plásticos. Fonte: ABIPLAST (2017).

(RAGAERT *et al.*, 2017).

Além disso, as tintas impressas contidas nas embalagens pós-consumo é um dos obstáculos para sua reciclagem. Embora já existam tintas à base de água que são removidas no processo de reciclagem usando água em alta temperatura, é comum que recicladores submetam essas embalagens a processos abrasivos com a finalidade de remover a tinta, visando sua utilização. No entanto, este tipo de processo deteriora as propriedades dos materiais plásticos, causando perdas. Assim, quanto maior a presença de contaminantes coloridos no plástico reciclado, menor o preço de mercado, podendo ser reutilizado como carga na produção de produtos mais simples ou menos nobres (ABIPLAST, 2018).

É importante mencionar ainda que vários estudos alertam para impactos substanciais na reciclagem de resíduos plásticos pós-consumo que possuem aditivos pró-degradantes em sua formulação, comuns em polietilenos usados na fabricação de sacolas plásticas conhecidas como plásticos "oxi-biodegradáveis". Esses resíduos, quando misturados a outros plásticos pós-consumo, comprometem o processo de reciclagem e as propriedades finais do material reciclado, reduzindo sua vida útil. Este aditivo acelera a degradação e favorece a fragmentação total do material plástico, impedindo sua reciclagem mecânica. A ABIPLAST não recomenda o uso de aditivos plásticos com agentes pró-degradantes, uma vez que transmitem a falsa promessa de serem "amigos do meio ambiente" (ABIPLAST, 2018), quando na verdade, os fenômenos que eles causam (degradação acelerada) não são consideradas como soluções ambientalmente corretas.

Outra limitação importante a ser destacada na reciclagem mecânica é a quantidade de materiais misturados e similaridades de densidades. Algumas embalagens precisam de características específicas para manter a qualidade do produto que armazena. Estas características podem ser obtidas juntando várias camadas de plástico

por meio do processo de co-extrusão⁴ e/ou laminação⁵, por exemplo. Os recicladores dificilmente conseguem separar essas camadas por meio de reciclagem mecânica e geralmente vendem esse produto para outros setores, a fim de desenvolver uma nova aplicação para esse tipo de material. Em cooperativas de catadores, estes recipientes devem ser segregados para não misturar e/ou contaminar outros com materiais reciclados (ABIPLAST, 2018). Além disso, a presença de aditivos, diferentes polímeros e misturas de materiais não-plásticos limitam a reciclagem mecânica a apenas cerca de 30% do plástico pós-consumo (ABIPLAST, 2017).

Outros fatores que dificultam a seleção e reciclagem de materiais plásticos em cooperativas de catadores são apresentados a seguir (ABIPLAST, 2018):

- a sujidade das embalagens;
- a presença de impressão *silk screen*⁶;
- o mesmo tipo de material com cores diferentes (Figura 2.16);



Figura 2.16: Garrafas PET em diferentes colorações colocam em risco o sucesso da reciclagem mecânica. Fonte: ABIPLAST (2018).

- a presença de contaminantes;
- a falta de identificação da embalagem;
- os materiais diferentes com pigmentação branca (copos);

⁴O processamento de polímeros por co-extrusão permite a combinação de materiais poliméricos de forma simultânea (duas ou mais resinas), que combina de forma aditiva as propriedades dos materiais constituintes. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (Abief), 35% da produção do setor no Brasil adota a tecnologia da co-extrusão. Nos principais países europeus, essa participação varia entre 75% e 80%. Na extrusão convencional (monocamada) a mistura de diversos polímeros não maximiza as propriedades de cada um. Em contrapartida, em filmes co-extrudados cada camada de resina é sobreposta à outra, aproveitando-se integralmente suas propriedades.

⁵Uma das principais vantagens das embalagens laminadas é a união de propriedades de dois ou mais polímeros que, juntos, irão propiciar os requisitos necessários para o envase, o acondicionamento e proteção, a produtividade e até mesmo as condições do preparo do produto.

⁶Serigrafia, *silk-screen* ou impressão a tela é um processo de impressão de texto ou figura em uma superfície, no qual a tinta é vazada, pela pressão de um rodo ou espátula, através de uma tela preparada

- a falha na padronização da identificação;
- o uso incorreto ou excessivo do número 7, classificado como "outros" na identificação da embalagem;
- a presença de contaminantes como selos de alumínio.

A reciclagem terciária ou química consiste em processos tecnológicos avançados para converter materiais plásticos em moléculas menores, geralmente líquidos ou gases, que podem ser usados como matéria-prima para a produção de novos petroquímicos e plásticos. Estes processos podem ser transformações termoquímicas, químicas ou biológicas e levar a uma mudança na estrutura química da molécula do polímero (AL-SALEM *et al.*, 2009). Dependendo do tipo de plástico a ser reciclado, a composição e massa molar do produto, diferentes métodos de reciclagem química podem ser implementados, tais como degradação térmica (pirólise, gaseificação e hidrogenação), degradação catalítica e solvólise (FINK, 2018; GEOGRAPHIC, 2019; MONTEIRO, 2018; SCHEIRS e KAMINSKY, 2006; SOLIS, 2018; UNEP, 2009).

A reciclagem quaternária ou energética consiste na recuperação de energia a partir da queima de resíduos plásticos, detentores de poder calorífico, idealmente produzindo dióxido de carbono, água e outros compostos indesejáveis, resultantes da combustão incompleta de energia (MONTEIRO, 2018). A reciclagem energética reduz o volume e a massa do lixo, é de fácil implementação e resulta em autossuficiência energética; no entanto, promove a completa degradação de materiais de alto valor agregado e pode ser prejudicial ao meio ambiente se não houver um controle rigoroso da geração e emissão de poluentes, entre outros fatores.

Esta última mostra-se menos favorável do ponto de vista ambiental. O conteúdo energético do plástico é competitivo quando leva-se a queima de óleo em consideração (PANDA *et al.*, 2010), em torno de 30 a 40 MJ/kg. Assim, pode ser visto como uma fonte barata de energia e seu uso como combustível secundário viabilizado. No entanto, a incineração de plásticos introduz a necessidade de medidas avançadas de controle da poluição, uma vez que pode levar à produção de dioxinas tóxicas e nocivas que devem ser cuidadosamente monitoradas (RAGAERT *et al.*, 2017).

Finalmente, como observado, para cada material é necessário analisar as técnicas disponíveis e avaliar a viabilidade da aplicação do processo de reciclagem, levando em consideração os objetivos propostos, o material, as implicações do uso da técnica escolhida e as condições operacionais de reciclagem, entre outros.

No entanto, é importante tomar uma ação considerando os dados alarmantes sobre a geração e o gerenciamento de resíduos plásticos. Um estudo avançado das técnicas existentes para a reciclagem de resíduos, como o realizado por DUALIBE *et al.* (2019), pode ser uma excelente ferramenta para auxiliar na tomada de decisões.

Além disso, por todas as razões supracitadas é importante e benéfico que os produtos plásticos retornem à cadeia de produção como matéria-prima.

Todas as desvantagens relacionadas à reciclagem mecânica e energética para plásticos pós-consumo, levaram ao crescente interesse em um tipo de reciclagem de uso menos frequente em larga escala, como é o caso da reciclagem química (KUMAR *et al.*, 2011; RAGAERT *et al.*, 2017). Este tipo de reciclagem tem um alto potencial de reciclagem de resíduos plásticos heterogêneos e contaminados, se a separação não for econômica nem tecnicamente viável. A tecnologia, como previamente mencionada, baseia-se na conversão dos polímeros em moléculas menores. Esse processo pode ser visto como mais sustentável, uma vez que possibilita a redução da extração e uso de matérias-primas virgens (AL-SALEM *et al.*, 2009; KANG e SCHOENUNG, 2005; SCHEIRS e KAMINSKY, 2006; YANG *et al.*, 2013). Assim, a reciclagem de plásticos pode ser vista como de extrema relevância para a conservação dos recursos naturais e proteção do meio ambiente (RAGAERT *et al.*, 2017).

Reciclagem Química

"A alternativa química para reaproveitamento dos resíduos plásticos pós-consumo é em vários aspectos tentadora, por estabelecer a sustentabilidade e circularidade dos átomos de carbono, constituindo uma provável tendência tecnológica para esse segmento da economia." - DUALIBE et al. (2019)

A proposta de economia circular é uma alternativa ao atual sistema implementado (demonstrado na Figura 2.17), denominado economia linear. O tradicional "take-make-use-dispose", que representa as etapas de aquisição de matéria-prima, fabricação e manufatura, uso e disposição, respectivamente, não utiliza plenamente o potencial dos produtos. Esse método ineficiente faz com que materiais que podem ser facilmente reintegrados à economia, sejam descartados antes que o produto chegue ao seu fim naturalmente.

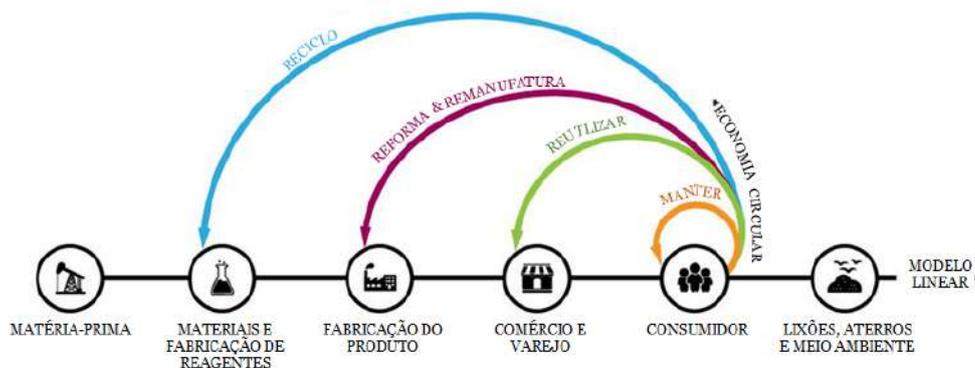


Figura 2.17: Modelos de economia linear e circular. Fonte: (DUFFORT).

O modelo de economia circular é constituído por um sistema de produção e consumo de material no qual os resíduos são reciclados, recuperados e reutilizados, ou seja, convertidos em um novo produto e reinseridos na cadeia produtiva. A embalagem plástica pode ser vista como uma prioridade, pois é responsável por aproximadamente 60% dos resíduos plásticos pós-consumo (PLASTICS EUROPE, 2018).

A transição para a economia circular constitui uma parte essencial para lidar tanto com questões globais como locais. A premissa é limitar o desperdício e disposição ineficiente e maximizar os recursos. Essa abordagem seria fundamental para combater o aquecimento global, diminuir a escassez de recursos e aumentar a sustentabilidade dos processos produtivos.

No atual sistema de reciclagem, os resíduos plásticos sofrem um processo de triagem e podem ser separados mecanicamente nas recicladoras. A corrente de plástico separada e aproveitável é reciclada mecanicamente gerando novos plásticos, muitas vezes com propriedades inferiores aos materiais de origem e não necessariamente mais barato que os plásticos virgens. A reciclagem mecânica, embora apresente muitos aspectos positivos, possui diversas limitações operacionais e não possibilita a recuperação de plásticos contaminados ou correntes misturadas. Desta forma, é necessária uma classificação detalhada e laboriosa antes da etapa de recuperação do resíduo. Ainda é relevante dizer que uma quantidade significativa de resíduos é rejeitada nesse processo, com uma perda de material e da qualidade do produto final que pode ser superior a 10%, reduzindo assim drasticamente a eficiência total do processo. Além disso, durante a reciclagem mecânica, o material é degradado pelo reprocessamento e, posteriormente, degrada ao longo de sua vida útil (RAGAERT *et al.*, 2017), limitando ainda mais a reutilização do material reciclado. Assim, embalagens plásticas poderiam ser recicladas até sete vezes antes que os polímeros se degradem e não possam mais ser utilizados. A recuperação energética é a segunda tecnologia menos favorecida para o gerenciamento de resíduos após o aterro (SOLIS, 2018), uma vez que o resíduo plástico é completamente degradado, visando a obtenção de energia. Todo o volume de plástico restante do processo de triagem e que não pode ser aproveitado na reciclagem mecânica é enviado para a recuperação de energia (em países da Europa) (SOLIS, 2018) e aterros sanitários (como no Brasil) (ABRELPE, 2018).

Nesse contexto, a reciclagem química poderia ser uma tecnologia alternativa à reciclagem mecânica e à energética, por ser capaz de atingir as metas da economia circular e fornecer aos fabricantes de plástico um material reciclado de maior qualidade. Além disso, apresenta uma tolerância superior a correntes misturadas e/ou contaminadas, diminuindo-se as perdas e desperdícios do processo, em comparação com o observado na reciclagem mecânica, permite ainda decompor os polímeros

em monômeros individuais e outras matérias-primas de interesse possibilitando a obtenção de produtos de alta qualidade (SOLIS, 2018).

DUALIBE *et al.* (2019) apresenta de forma aprofundada informações sobre a reciclagem química e seus processos. Como previamente informado, a reciclagem química visa converter materiais poliméricos em combustíveis, monômeros e/ou outros produtos químicos de alto valor agregado. Pode ser uma das opções mais viáveis para o tratamento de plásticos pós-consumo e dependendo do material e do objetivo final, podem ser aplicadas as tecnologias de pirólise, gaseificação, solvólise e hidrocraqueamento. Um resumo das principais informações referentes às tecnologias citadas pode ser visto na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Principais características dos processos de reciclagem química. Fonte: Adaptado de DUALIBE *et al.* (2019).

Processo		Pirólise térmica	Pirólise catalítica	Gaseificação	Hidrocraqueamento	Solvólise	Polimerização in situ
Objetivo do processo		Maximizar a decomposição térmica de resíduos sólidos em gases e condensados	Maximizar a decomposição por adição de catalisador, Fornecendo produtos de melhor qualidade	Maximizar a conversão de resíduos em gases combustíveis de elevado poder calorífico, principalmente H ₂ , CO e CH ₄	Maximizar a decomposição por adição de hidrogênio, fornecendo produtos livres de heteroátomos	Recuperação do solvente por adição do monômero	Incorporação do polímero na reação de polimerização com o intuito de reciclar este material, mantendo propriedades próximas àquelas de um polímero virgem e, assim, agregar valor ao material reciclado
Condições operacionais	Gás reagente	Nenhum	Catalisador	Ar, oxigênio puro, água supercrítica, CO ₂ ou vapor	H ₂ (pode usar catalisador)	Nenhum (solventes utilizados: metanol supercrítico, etilenoglicol)	Mesmo da reação de polimerização utilizada
	Temperatura	400°C a 800°C	350°C a 470°C	Entre 550°C e 900°C (utilizando ar) e 1000°C e 1600°C	400°C a 450°C	200°C-350°C (pode ocorrer a 450°C: glicólise supercrítica)	Mesma da reação de polimerização original
	Pressão	Levemente pressurizada	Geralmente atmosférica	Geralmente atmosférica ou levemente pressurizada	~ 100 bar ou maiores (300-400 bar)	30 a 150 bar	Mesma da reação de polimerização original
Produtos	Gás	CO, H ₂ , CH ₂ e outros hidrocarbonetos ¹	CO, H ₂ , CH ₂ e outros hidrocarbonetos ¹	Gás de síntese (CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄)	Gás leve fora de especificação	Nenhum	Depende da carga incorporada no polímero
	Líquidos	Olefinas pesadas, graxas	Olefinas leves (C ₃ -C ₅) ou destilados intermediários (gasóleo e gasolina), dependendo da força ácida do catalisador	Nenhum	Óleo cru sintético livre de cloro contendo nafta, gasóleo e destilados pesados	Tereftalato de bis-hidroxietil, tereftalatodisódico, tereftalato de dimetila e etilenoglicol	Depende da carga incorporada no polímero

Tabela 2.3: Continuação da página anterior. Fonte: Adaptado de DUALIBE *et al.* (2019).

Processo		Pirólise térmica	Pirólise catalítica	Gaseificação	Hidrocrackeamento	Solvólise	Polimerização in situ
Produtos	Poluentes	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, alcatrão, particulados	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, alcatrão, particulados	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, COS, alcatrão, alcalinos, particulados	HCl	A depender do processo de solvólise utilizado	Depende da carga incorporada no polímero (por exemplo, pó inorgânico)
	Sólidos	Às vezes tem quantidade desprezível de carvão. As cinzas são tratadas e descartadas como resíduo industrial especial	Coque e cinzas, que são tratadas e descartadas como resíduo industrial especial	As cinzas de fundo são geralmente produzidas pela escória vitrificada, que pode ser utilizada como material para rodovias	Resíduo sólido hidrogenado contendo cinzas, metais e sais inertes.	Pode ser misturado com carvão para produção de coque. A caracterização dos resíduos sólidos vai depender do processo de solvólise aplicado	Depende da carga incorporada no polímero
Limpeza do gás		Pode-se limpar o gás produzido para atender a padrões de processos químicos	Pode-se limpar o gás produzido para atender a padrões de processos químicos	Pode-se limpar o gás de síntese produzido para atender a padrões de processos químicos	Gás fora de especificação, enviado para limpeza para remoção de H ₂ S e amônia	Não informado (NI)	NI
Ativo		272 libras/t (processo BP)	160 euros/t (planta Basf de capacidade de 300 mil ton/ano)	90 a 135 euros/t (processo Texaco)	250 euros/t (processo da VebaÖl, excluindo coleta e pré-tratamento do resíduo)	225 dólares/t (processo Fuji)	NI

Fonte de dados: Arena e colaboradores (2009); Tukker e colaboradores (1999).

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

Uma busca empregando a base de dados *Scopus* por *plastic* OR "plastic waste" OR "plastics waste") AND "N"*, em que N⁷ se refere ao nome do processo de reciclagem química, realizada em julho de 2019, retornou um total de 6838 documentos, demonstrando a importância desse tema com o aumento expressivo das pesquisas nos últimos anos e conseqüentemente o interesse na área de reciclagem química de plásticos, conforme observa-se na Figura 2.18.

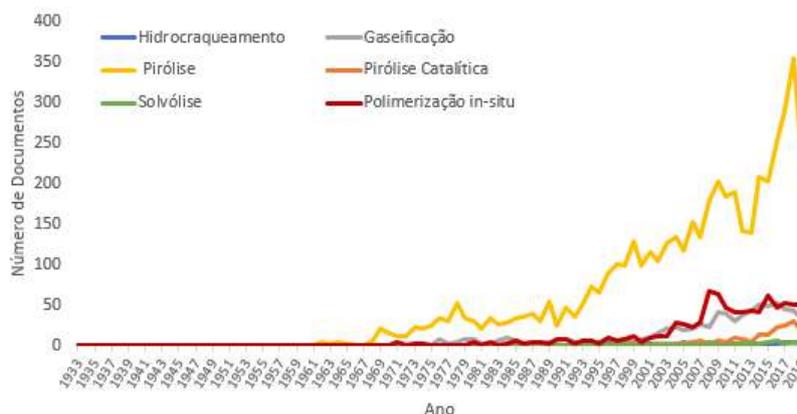


Figura 2.18: Número de publicações por ano envolvendo os diferentes tipos de reciclagem química de plásticos. Base de dados: Scopus - Busca feita em Julho de 2019.

A Figura 2.19 apresenta o dado para a tecnologia de pirólise atualizado para o ano de 2024 e é possível observar que o interesse segue crescente no tema e o número de publicações segue uma tendência exponencial, com um aumento de 21% de publicações. Só em 2023 foram publicados 1045 artigos, um aumento de 139% quando comparado ao ano de 2019. Até o dia 03 de janeiro de 2024, já são reportados 92 documentos na Scopus.



Figura 2.19: Número de publicações por ano relacionado ao uso de pirólise de plásticos. Base de dados: Scopus - Busca feita em Janeiro de 2024.

⁷N="gasification"; "in-situ polymerization"; "pyrolysis"; "catalytic pyrolysis"; "hydrocracking"; "solvolyis"

A Figura 2.20 apresenta a distribuição das tecnologias de reciclagem química relacionadas aos plásticos. Os números mostram uma relevante parcela referente à pirólise, o que retoma muito do que foi falado até agora, reforçando seu interesse e potencial de implementação em aplicações de reciclagem de resíduos plásticos. Observou-se ainda que estudos envolvendo polimerização *in-situ* e gaseificação, embora em menores quantidades, apresentaram destaque. Acredita-se que no caso da polimerização *in-situ*, o número de pesquisas seja grande, principalmente pela facilidade de implementação desse sistema, uma vez que as reações ocorrem nos próprios reatores de polimerização, não sendo necessárias grandes alterações na estrutura da planta.

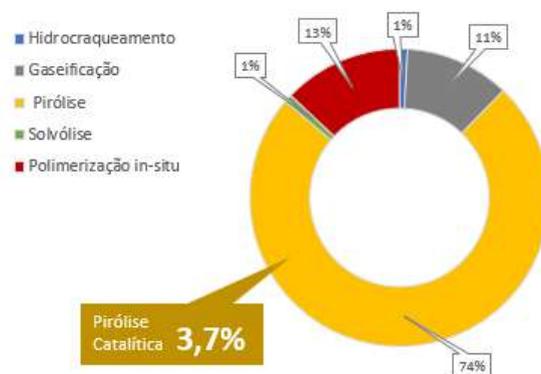


Figura 2.20: Distribuição das publicações relacionadas aos diferentes tipos de reciclagem química de plásticos. Base de dados: Scopus - Busca feita em Julho de 2019.

No caso da gaseificação, embora se mostre como uma tecnologia madura para converter resíduos em energia (o Japão contabilizou, em 2009, seis dessas instalações em larga escala (TAKASHI, 2009)) gerando gás de síntese, a viabilidade econômica do processo é altamente dependente dos preços do gás natural. Quando o gás natural atinge um limiar mais baixo, as plantas de gaseificação não são competitivas (GEOGRAPHIC, 2019). Segundo a *Global Syngas Technologies Council (GSTC)*⁸ existem mais de 272 plantas de gaseificação em operação no mundo, com 686 gaseificadores. Além disso, ainda de acordo com dados da GSTC, o número de gaseificadores no mundo que utilizam resíduos como matéria-prima é inferior a 200, conforme pode ser observado na Figura 2.21. Segundo especialistas, o carvão é a matéria-prima dominante e espera-se que o interesse continue aumentando. Embora a biomassa e os resíduos tenham uma participação pequena no número de gaseificadores, acredita-se que estas categorias apresentem crescimento no futuro.

Atualmente, a tecnologia de pirólise tem se mostrado como a mais promissora para o tratamento de resíduos plásticos, conforme previamente apresentado. Os materiais residuários são triturados e derretidos a temperaturas mais baixas que a

⁸<https://www.globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry/>

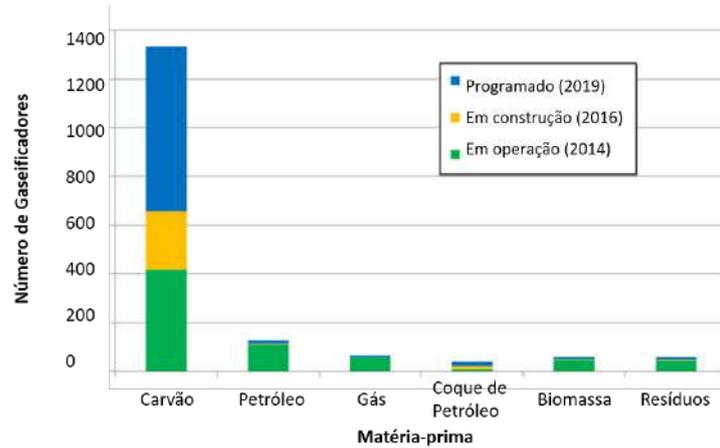


Figura 2.21: Número de gaseificadores por matéria-prima. Fonte: GSTC.

gaseificação na ausência de oxigênio. O calor quebra os polímeros em hidrocarbonetos menores, que podem ser refinados a combustíveis e outros produtos petroquímicos de interesse, incluindo novos plásticos (GEOGRAPHIC, 2019). Cerca de 3/4 das pesquisas publicadas nessa área, referem-se à pirólise, totalizando quase 5000 trabalhos, desde 1933. Desses, a pirólise catalítica vem ganhando destaque desde 1990, devido à possibilidade de otimização do craqueamento térmico na ausência de oxigênio, conforme apresentado na Figura 2.22. A busca retornou 1865 documentos, sendo 364 só no ano de 2023 (33 até janeiro de 2024), o que mostra um interesse crescente nessa área.

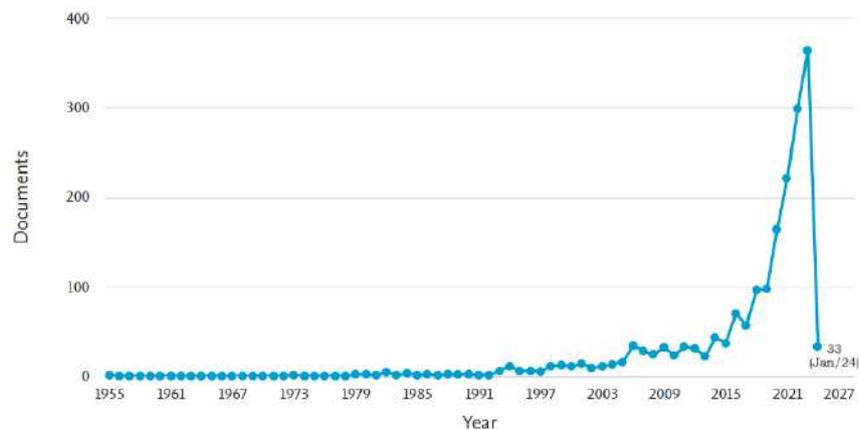


Figura 2.22: Número de publicações sobre pirólise catalítica de plásticos por ano. Base de dados: Scopus - Busca feita em Janeiro de 2024.

A circularidade objetiva reduzir o desperdício, promover a reutilização, aumentar as taxas de reciclagem e desenvolver novas tecnologias de recuperação. A possibilidade de uma economia mais circular para os plásticos permitirá que a sociedade continue a aproveitar dos benefícios propiciados por estes materiais enquanto promove a proteção e restauração do meio ambiente (ACC, 2018).

Assim, é importante salientar que alcançar uma economia circular definitivamente não significa eliminar os plásticos, já que estes desempenham papel fundamental no sucesso de um modelo sustentável em todos os âmbitos - social, ambiental e econômico. Desta forma, é necessário esclarecer que muitas propostas que visam restringir ou eliminar certos plásticos precisam ser reavaliadas e a redução de poluentes no meio ambiente e sua reintrodução no processo produtivo deve ser considerada como uma real possibilidade (ACC, 2018).

2.3 Comentários Finais

75% de todo o plástico já produzido é resíduo. Cerca de 1/3 do plástico (100 milhões de toneladas) já se tornou poluição marinha ou terrestre e estima-se que 104 milhões de toneladas de plástico chegarão à natureza em pouco tempo se nada mudar (HAMILTON *et al.*, 2019).

Nos últimos anos, mais de dez mil trabalhos relacionados à reciclagem de resíduos plásticos foram publicados na literatura científica e na forma de patentes. Os países têm adotado uma legislação ambiental aplicada a esse problema, e o cenário no Brasil não foi diferente, com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12305/2010).

Os materiais pós-consumo geram resíduos contendo misturas extremamente complexas de diferentes tipos de materiais poliméricos. Embora a reciclagem mecânica de resíduos seja a mais utilizada no mundo, estudos indicam que o uso dessa técnica é limitada e pode alterar significativamente a aplicabilidade e qualidade do produto final, além de exigir etapas de pré-tratamento, o que pode levar a impactos ambientais e econômicos. Embora as técnicas de reciclagem quaternária (ou energética) tenham algumas vantagens, pode-se supor que ela encerra o ciclo de vida do material, uma vez que o resíduo está completamente degradado. Nesse contexto, as técnicas de reciclagem química constituem processos atraentes do ponto de vista ambiental e econômico para a recuperação de resíduos plásticos, que não podem ser reciclados mecanicamente e que, por apresentarem alto poder calorífico e valor agregado, exigem o uso de uma técnica que permita sua reinserção na cadeia produtiva, fechando o *loop* de material sem minimizar as propriedades requeridas para o produto final.

Embora muitos países da União Europeia, Brasil, etc, e empresas privadas tenham adotado medidas e políticas para proibir o consumo de plásticos e estratégias para substituí-los (como a "solução LOOP"⁹) e culpabilizem os plásticos pela poluição, sabe-se que a gestão inadequada de resíduos é a única culpada pelo aumento irrestrito da poluição por plásticos no meio ambiente. O equívoco de que materiais

⁹Uma alternativa ao uso de artigos plásticos de uso único, que são substituídos por outros materiais e recolhidos e reabastecidos no fim do uso

plásticos são ruins tem que ser extinto e políticas de reciclagem e educação ambiental devem ser melhoradas e implementadas.

Por todas as razões apresentadas, o estudo da reciclagem química de resíduos pós-consumo é uma questão de considerável relevância técnica e econômica e, dada a complexidade dos resíduos plásticos, a pirólise pode ser considerada como uma rota promissora de reciclagem química desses sistemas.

É necessário não apenas o desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem, mas também a erradicação da má gestão de resíduos. Políticas efetivas de educação ambiental e intervenções estratégicas para fechar o ciclo dos plásticos de maneira ambientalmente correta e de preferência, possibilitando a re inserção dos resíduos na cadeia produtiva visando a geração de novos materiais são altamente desejáveis. Além disso, todas as partes interessadas do sistema de plásticos devem estar alinhadas com o objetivo comum de acabar com a poluição plástica.

A reciclagem não pode e não deve ser uma indústria falida, e estudos provam que existem oportunidades que permitem a modificação da perspectiva atual. De uma perspectiva de eficiência e conservação de recursos, essa análise sugere que uma enorme quantidade de resíduos de elevado potencial está sendo perdida atualmente. Resíduos estes que poderiam ser capturados e reprocessados para obter materiais de interesse.

Capítulo 3

Solução para fechar o ciclo o plástico: tecnologia e players

3.1 A pirólise

“The scaling of recycling is a real possibility by improving the quality issues stemming from high levels of mixed and contaminated plastic waste, and by increasing economies of scale. Operating costs for recycling ventures are prohibitively high due to waste collection and separation costs, and a limited supply of recyclable plastic. Environmentally-sound alternatives to virgin plastics remain sparse, and limited mechanisms are in place to encourage upstream actors to support the development of alternatives”. - HAMILTON et al. (2019)
Pyrolysis is one of them!

A pirólise é definida como uma reação de degradação térmica na ausência de ar (oxigênio). Acredita-se que seja uma das técnicas mais eficazes para preservar os recursos petroquímicos e o meio ambiente, possibilitando a diminuição do volume de resíduos não-biodegradáveis (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006), como os resíduos plásticos. Além disso, a pirólise é vista como uma tecnologia avançada de recuperação e reciclagem de plástico¹ (ACC, 2019b).

A pirólise é vista como um processo bastante apropriado para a reciclagem de compósitos poliméricos, porque os produtos de sua decomposição térmica podem atingir menores massas molares, aumentando a possibilidade de recuperação, refinamento e reutilização. Os materiais poliméricos apresentam uma baixa temperatura de decomposição quando comparado com materiais inorgânicos. Assim, quando qualquer polímero se decompõe ou tem sua estrutura fragmentada aleatoriamente, cada fragmento pode ser utilizados como combustíveis, solventes, monômeros e outros produtos químicos de interesse. É importante salientar que a pirólise de polímeros tais como PE, PP e PS produz hidrocarbonetos de alto valor agregado e de

¹Advanced plastic recycling and recovery (APRR) technology

grande relevância para a indústria petroquímica, o que faz com que sejam excelentes matérias-primas para a indústria de reciclagem, e não resíduos, como vêm sendo tratados no modelo econômico que encontra-se em vigência.

Além dos polímeros constituídos apenas por hidrogênio e carbono, existem aqueles que estão associados a heteroátomos, como PVC, ABS e PET (cujos heteroátomos são *Cl*, *N* e *O*, respectivamente) e que durante o processo de pirólise, podem gerar além de hidrocarbonetos, ácidos, água e compostos nitrogenados, oxigenados, sulfurados, dentre outros (BLAZSÓ, 2010). Dependendo do produto e da quantidade obtida, qualquer um dos compostos gerados pode ser visto como um produto em potencial ou como um limitante do processo. Por esta razão, conhecer os processos reacionais envolvidos e seus produtos e subprodutos é de extrema relevância para o sucesso da implementação dessa tecnologia em larga escala.

Os produtos da pirólise oriundos de condições operacionais (temperatura, pressão, vazão, catalisadores, entre outros) apropriadas podem levar à geração de monômeros e outros produtos químicos de elevado valor agregado. Tipicamente, os produtos de pirólise são constituídos por sólidos, líquidos e gases, que contêm hidrocarbonetos de grande relevância para a indústria petroquímica, bem como vários contaminantes que devem ser devidamente removidos. Diversas pesquisas relatam reações de pirólise bem sucedidas e produtos oriundos da degradação de ambos termoplásticos e termofixos. Além disso, as preocupações ambientais relacionadas à pirólise de compósitos poliméricos contendo retardadores de chama e outros aditivos têm sido discutidas e alguns métodos têm sido reportados visando diminuir ou eliminar compostos tóxicos e prejudiciais ao processo (FINK, 2018).

Atualmente, o principal interesse dos processos pirolíticos visa a obtenção de produtos líquidos, a partir do aproveitamento de resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos poliméricos industriais (CAPUTO e PELAGAGGE, 2002) e resíduos plásticos pós-consumo (JUNG *et al.*, 2013; MUHAMMAD *et al.*, 2015; ÖZGE ÇEPELİOĞULLAR e PÜTÜN, 2014), objetivando sua aplicação como combustível ou matéria-prima para determinados setores da indústria petroquímica.

A pirólise é vista como uma tecnologia relevante para o tratamento de resíduos plásticos, que são difíceis de despolimerizar e/ou que atualmente não são (mecanicamente) reciclados, mas incinerados e/ou despejados em aterros, como misturas de PE, PP, e/ou PS, embalagens multicamadas, compósitos reforçados com fibras, poliuretanos e resíduos de demolição (RAGAERT *et al.*, 2017).

O processo de pirólise ocorre em temperaturas moderadas a altas (em torno de 500° C e 1 a 2 atm) na ausência de oxigênio. As altas temperaturas permitem quebrar a macroestrutura do polímero para formar moléculas menores. Dependendo da natureza do polímero, a despolimerização por cisão aleatória se dará preferencialmente (RAGAERT *et al.*, 2017). Uma grande limitação do processo de pirólise

está na complexidade das reações que ocorrem, especialmente quando correntes de misturas são processadas. Polímeros podem dar origem a espectros de produtos completamente diferentes, dependendo das rotas reacionais que ocorrem. A presença de certas impurezas, mesmo em quantidades inexpressivas, pode afetar substancialmente a distribuição do produto final e fazer com que a fração obtida perca uma parte substancial de seu valor, como é o caso de certos oxigenados que podem levar à formação de metanol ou formaldeído, ou ainda de CO e CO_2 . A complexidade aumenta ainda mais quando leva-se em consideração que PE e PP, por exemplo, tendem fragmentar-se aleatoriamente, podendo formar hidrocarbonetos em faixas muito extensas, e não necessariamente seus monômeros de origem. Enquanto polímeros como politetrafluoretileno (PTFE), poliamida (PA), poliestireno (PS) e polimetacrilato de metila (PMMA), mesmo que sofram cisão aleatória, são fragmentados em produtos contendo principalmente seus respectivos monômeros (RAGAERT *et al.*, 2017). Figura 3.1 mostra um breve esquema do processo de pirólise.

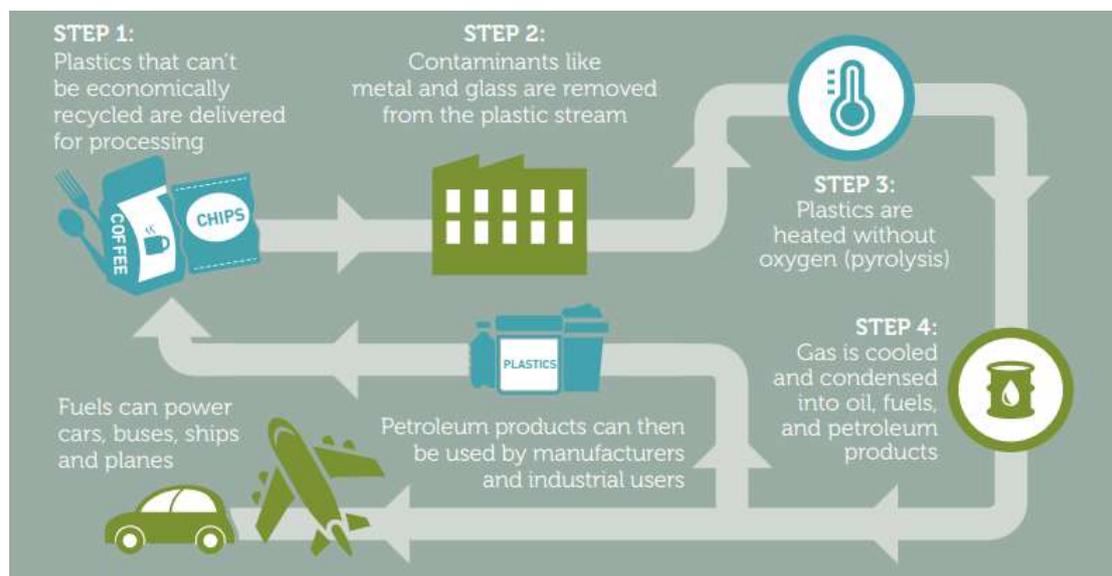


Figura 3.1: Fluxograma da reciclagem química via pirólise. Fonte: ACC (2019a).

3.1.1 Reações de despolimerização

A pirólise de polímeros só é considerada como uma despolimerização quando há produção de monômeros em concentrações elevadas, como é o caso do poliestireno (PS) (DE PAOLI, 2008).

Segundo POUTSMA (2000) e SAVAGE (2000), o mecanismo de radicais livres é ubíquo no processo de pirólise, e ocorre substancialmente em cinco etapas: dissociação homolítica, desproporcionamento de radical, cisão- β e adição de radical ao carbono insaturado, isomerização e abstração de hidrogênio. A Figura 3.2 exemplifica didaticamente cada uma das etapas.

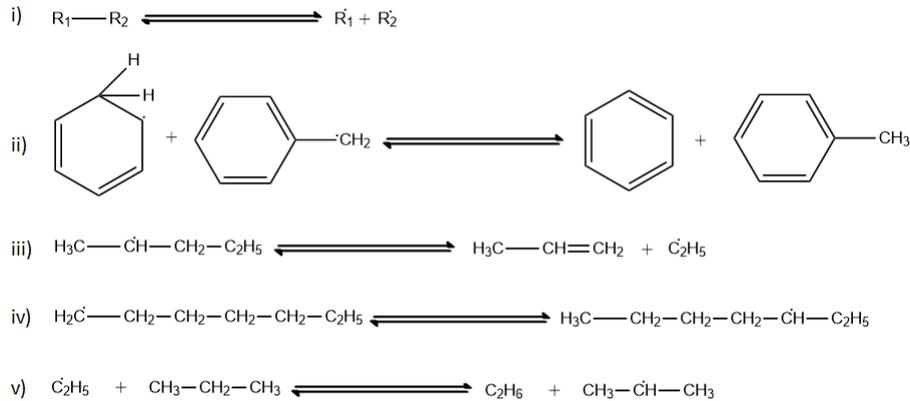


Figura 3.2: Etapas do processo de despolimerização através de mecanismo radicalar. Modificado de SAVAGE (2000).

Segundo KUMAR *et al.* (2011) e AGUADO e SERRANO (1999), a decomposição térmica dos polímeros está associada a três processos:

- Cisão aleatória (“*random cracking*”), que ocorre em qualquer ponto da cadeia polimérica, originando a formação de fragmentos poliméricos (produtos primários) e radicais livres, que por sua vez podem sofrer novas reações de cisão aleatória;
- Cisão de fim de cadeia, que dá origem a pequenos fragmentos ou a pequenas cadeias de polímero. Se a pequena molécula formada for o monômero, a degradação térmica pode ser considerada como uma despolimerização efetiva;
- Separação de substituintes funcionais que tendem a formar moléculas de reduzida massa molar, mantendo a extensão da cadeia polimérica, embora a separação das moléculas de baixa massa molar possa ser acompanhada pela quebra da cadeia principal.

As reações de decomposição de plásticos são altamente complexas, sendo que a presença de catalisadores influencia consideravelmente a rota de degradação (KUMAR *et al.*, 2011; MISKOLCZI *et al.*, 2004).

Mecanismos de degradação do PS

Segundo DE PAOLI (2008), a despolimerização é o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando, podendo ser também classificada como o reverso do processo de polimerização. De um modo geral, na despolimerização a cisão aleatória de ligações $C-C$ ocorre a altas temperaturas e no estado fundido, com a formação de macrorradicais livres e o monômero. Também trata-se de um processo autocatalítico,

com iniciação, propagação e terminação. A principal característica deste processo é o alto rendimento em monômero (DE PAOLI, 2008).

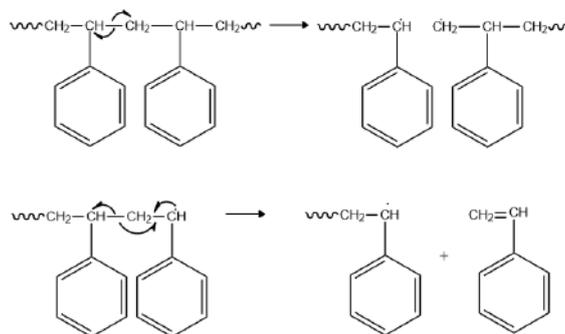


Figura 3.3: Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação $C - C$ ao longo da cadeia polimérica principal do PS.

A existência de defeitos na estrutura polimérica pode reduzir a energia necessária para a quebra da ligação $C - C$ por efeitos stereoquímicos e/ou eletrônicos, resultando no processo de despolimerização, através da geração de macrorradicais, conforme a Figura 3.4.

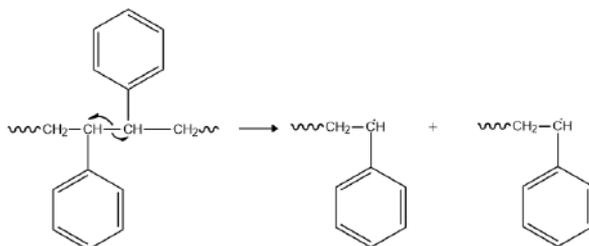


Figura 3.4: Geração de macrorradicais a partir de defeitos na estrutura polimérica.

A reação de despolimerização pode ocorrer na extremidade da cadeia a partir de possíveis insaturações terminais, conforme apresentada na Figura 3.5. A ligação $C - C$ em posição beta em relação à ligação dupla requer menor energia para a quebra, sendo portanto, a mais lábil.

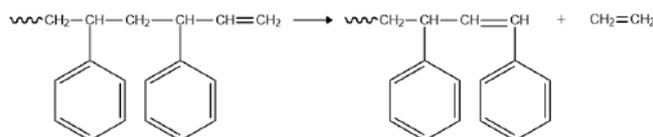


Figura 3.5: Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.

A reação de despolimerização será favorecida quanto maior for a estabilidade do macrorradical livre formado na etapa de iniciação. A presença de anéis aromáticos ligados a carbonos alternados da cadeia principal, faz com que a ligação $C - H$

deste carbono terciário seja lábil e gere macrorradicais muito estáveis, estabilizados por ressonância com o anel aromático, o que explica elevados rendimentos de despolimerização de materiais estirênicos (DE PAOLI, 2008).

Havendo a formação de radicais estáveis, tem-se a propagação da reação de despolimerização, com a formação sequencial de monômero e macrorradical. É necessário que os radicais sejam estáveis para que não ocorra auto-oxidação nem recombinação dos radicais (DE PAOLI, 2008).

A despolimerização pode ser interrompida por desproporcionamento, formando uma insaturação terminal, conforme observado na Figura 3.6. O mecanismo de cisão- β consiste na quebra da ligação $C - H$ do carbono em posição β em relação ao radical livre e a formação de uma ligação dupla terminal. O radical hidrogênio liberado pode reagir com a cadeia polimérica reiniciando o processo. A ligação dupla $C = C$ terminal também pode ser um fator que facilita a despolimerização por cisão- β (DE PAOLI, 2008).

Outra maneira de interromper a despolimerização, seria por desativação do radical livre com abstração de um H de outra molécula. Esta vai depender da presença de grupos H ativos, ou seja, H ligados a átomos de carbono terciário. Na presença de oxigênio também haverá desativação do radical livre alquila, formando o radical peroxila.

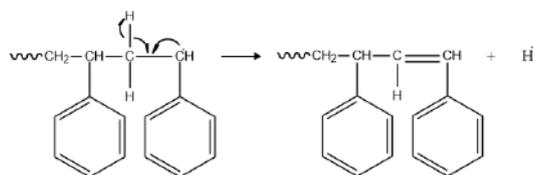


Figura 3.6: Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.

Mecanismos de degradação catalítica do PS

A despolimerização do PS sobre o catalisador pode ocorrer por dois mecanismos diferentes. O primeiro consiste em duas etapas: primariamente, as cadeias poliméricas são desintegradas termicamente e então os produtos da despolimerização do PS (estireno, seus dímeros e trímeros) são subsequentemente convertidos sobre os sítios ácidos (DEMENT'EV *et al.*, 2019).

O segundo mecanismo pressupõe a adsorção das cadeias de PS nos sítios com a formação de carbocátions, os quais posteriormente passam por eliminação. A pirólise térmica ocorre muito rapidamente: a conversão do PS alcança 100% no tempo de residência do vapor, mesmo inferior a 0,5 s. O rendimento de estireno chega a 50% dependendo do tempo de residência. Portanto, as substâncias que entram em

contato com o catalisador são os produtos da despolimerização do PS, não suas cadeias (DEMENT'EV *et al.*, 2019). Na Figura 3.7 está ilustrado o esquema de decomposição catalítica do PS.

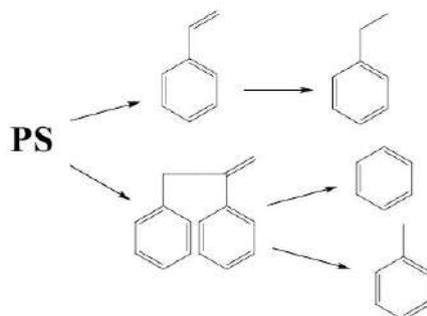
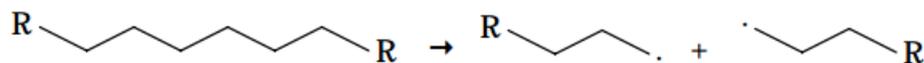


Figura 3.7: Esquema de degradação de pirólise catalítica em dois estágios de PS.

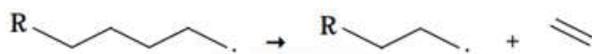
Mecanismos de degradação do PE

A forma como ocorre o processo de degradação depende das condições experimentais, conforme descrito nas seções anteriores. O processo térmico de decomposição do polietileno consiste na formação de radicais livres e etapas de abstração de hidrogênio (CEAMANOS *et al.*, 2002; DEMIRBAS, 2004; KIRAN *et al.*, 2000). O mecanismo é composto pelas etapas de iniciação, propagação e terminação, que podem ser descritas conforme apresentado a seguir (FÉRES, 2007).

Iniciação: consiste na quebra aleatória inicial do polímero, dando lugar aos radicais primários que podem conter vários átomos de carbono. Pode ocorrer em ligações fracas carbono-carbono da cadeia, de grupos laterais ao longo da cadeia ou impurezas presentes na mistura (WILLIAMS e WILLIAMS, 1999). Como consequência, os produtos iniciais, que dão sequência ao processo radicalar, variam, promovendo assim um amplo leque de possibilidades para a produção de produtos de degradação (FÉRES, 2007).



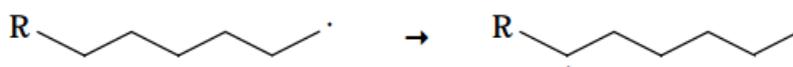
Propagação: várias reações podem ocorrer nessa etapa. Uma possibilidade é a quebra na posição β do radical primário formado na etapa de iniciação, conduzindo à geração de um composto insaturado na extremidade e um novo radical livre.



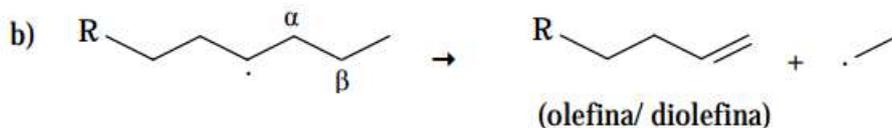
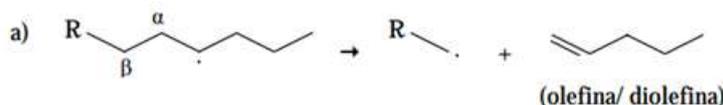
Por causa da ruptura, o radical obtido deve primeiramente ser estabilizado para prosseguir com o processo, mediante a transferência de hidrogênio (WILLIAMS e WILLIAMS, 1999). A transferência de hidrogênio pode ser inter ou intramolecular. As possíveis rotas de estabilização e transferência são apresentadas na sequência:

A Rota 1 é constituída por dois passos básicos e o resultado do processo é a produção de um composto insaturado (FÉRES, 2007):

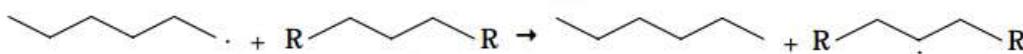
1. Transferência intramolecular de hidrogênio, que envolve a transferência de um átomo de hidrogênio de um carbono a outro na própria cadeia (WILLIAMS e WILLIAMS, 1999);



2. Quebra da ligação na posição β em relação ao radical.



A Rota 2 é constituída por um único passo: transferência intermolecular. Essa etapa pressupõe a abstração de um hidrogênio da cadeia vizinha, tendo como resultado um composto saturado.



Geralmente, na degradação do polietileno a transferência intramolecular é o mecanismo dominante, devido à abundância de átomos de hidrogênio na estrutura principal do polímero (WILLIAMS e WILLIAMS, 1999).

As reações de formação de monômeros e de transferência de hidrogênio que aparecem na etapa de propagação são muito influenciadas por fatores como temperatura, pressão e quantidade de hidrogênios presentes na molécula. A reação de formação de monômeros ou ruptura β é muito mais favorecida a altas temperaturas, gerando um número maior de radicais curtos, que tendem a evoluir por meio de reações que produzem parafinas (transferência intermolecular). Se, por outro lado, a molécula apresenta grande quantidade de

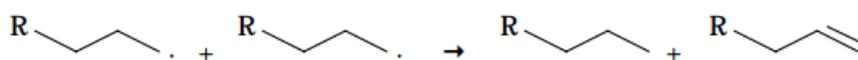
hidrogênio, as reações de transferência e posterior quebra na posição β (Rota 1) são favorecidas diante das simples rupturas na posição β . Além disso, a natureza do material que é degradado também influencia os produtos obtidos, sendo gerada nessa etapa uma quantidade considerável de monômeros constituintes do polímero, resultantes das primeiras quebras do radical primário (FÉRES, 2007).

Da combinação de todos os processos de estabilização, são obtidos, em maior ou menor proporção da etapa de propagação, um composto saturado, um insaturado e um novo radical livre, que podem seguir quaisquer das rotas descritas anteriormente ou ainda podem seguir para a etapa de terminação (FÉRES, 2007).

Terminação: é a etapa em que ocorre a recombinação dos radicais. Na etapa final de degradação do polietileno, podem ser destacadas dois tipo de reações: recombinação e desproporcionamento. - Recombinação: trata-se da união de dois radicais para a formação de uma nova molécula.



- Desproporcionamento: consiste na combinação das espécies envolvidas, formando um alcano e uma olefina como produtos finais.



Como observado, a degradação térmica segue um mecanismo radicalar em que a estabilidade dos radicais envolvidos determina as reações favorecidas em cada uma das etapas. Por isso, de maneira geral o tipo de material a ser degradado influencia as distintas etapas do processo (FÉRES, 2007).

No caso específico do polietileno, as transferências intermoleculares produzidas favorecem a formação de radicais terciários, que são mais estáveis que os primários ou secundários (BOCKHORN *et al.*, 1999). Isso explica o fato das reações de estabilização via transferência de hidrogênio serem favorecidas na etapa de propagação, ao invés das rupturas na posição β iniciais que formam os monômeros. O resultado dessa via preferencial é uma pequena quantidade de monômero, obtendo-se no processo de degradação térmica uma mistura de hidrocarbonetos saturados e insaturados de distintos tamanhos (BOCKHORN *et al.*, 1999; FÉRES, 2007). Portanto, a degradação térmica do polietileno não é adequada para a obtenção de quantidades significativas de eteno, produto de grande interesse industrial.

CONESA *et al.* (1994) pirolisaram o polietileno de alta densidade entre 500 e 900 °C num reator de leito fluidizado e sugeriram que os óleos e os resíduos sólidos

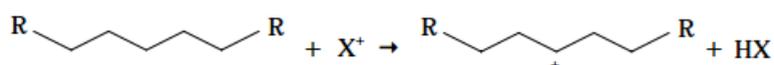
são produtos primários do processo de degradação e que o aumento da produção de gás com o aumento da temperatura é um resultado das reações de craqueamento secundário. Nesse estudo, os autores concluíram que a formação de metano, benzeno e tolueno é favorecida com tempos altos de residência, mas que etano, etileno, propano, propileno, butano, buteno e pentano sofrem craqueamento em diferentes taxas, a depender de faixa de tempos de residência e de temperatura consideradas.

Mecanismos de degradação catalítica do PE

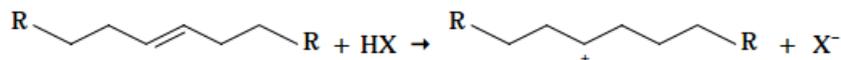
A degradação catalítica de plásticos oferece potencial para recuperação seletiva de frações químicas úteis, devido à influência na distribuição dos produtos (SHARRATT *et al.*, 1997). FÉRES (2007) detalha os principais mecanismos conforme segue:

Iniciação: A iniciação pode ocorrer preferencialmente sobre defeitos da cadeia do polímero (BUEKENS *et al.*, 1999). Nessa etapa, duas reações podem ocorrer: a abstração de um hidrogênio da molécula do polímero, por causa da ação dos sítios ácidos de Lewis, ou a adição de um próton a ligações carbono-carbono da molécula, pela ação dos centros ácidos de Brønsted (SHARRATT *et al.*, 1997). O primeiro passo do processo ocorre na superfície externa ou nas aberturas dos poros do catalisador. As macromoléculas do polímero, por apresentarem grande tamanho para penetrar nos poros, reagem nos sítios ativos da superfície externa dos cristais do catalisador.

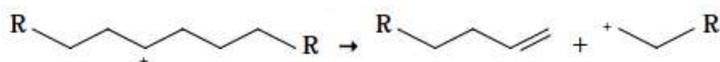
- Abstração de um átomo de hidrogênio:



- Adição de um próton:



O processo de abstração também pode ser provocado por uma cadeia iônica (R+) de baixo peso molecular existente no meio reacional (FÉRES, 2007). Os íons gerados nesse processo podem ser estabilizados a partir da ruptura na posição β , dando lugar a uma olefina e a um novo composto iônico, dependendo da ocorrência de reações de transferência de hidrogênio, isomerização, etc (BUEKENS *et al.*, 1999; FÉRES, 2007).



Propagação: o peso molecular dos produtos obtidos da ruptura inicial pode ser reduzido por conta de sucessivas quebras promovidas por parte dos sítios ácidos do catalisador ou de cadeias iônicas e cisão da cadeia, obtendo-se uma fração oligomérica (aproximadamente C30 – C80). Estes fragmentos de polímeros difundem pelo interior do catalisador e continuam reagindo nos centros ácidos internos, provavelmente por cisão β direta de íons carbônios de final de cadeia, levando à formação de gases, por um lado, e de uma fração líquida (cerca de C10 – C25), por outro (BUEKENS *et al.*, 1999). Sabendo que as reações ocorrem principalmente no interior dos poros do catalisador, percebe-se que o tamanho dos poros apresenta grande importância na seleção dos produtos obtidos (FÉRES, 2007). As principais reações na etapa de propagação são a isomerização, alquilação, desproporcionamento, ciclização e aromatização.

A isomerização de carga se dá por meio da transferência de átomos de hidrogênio, tendendo a formar íons mais estáveis. Essa reação ocorre rapidamente na presença de catalisadores. Dois tipos de isomerização podem ocorrer nas reações que envolvem carbocátions: isomerização de carga ou isomerização de um substituinte ao longo da cadeia (FÉRES, 2007). A isomerização de um substituinte conduz à geração de íons ramificados.

A alquilação consiste no processo contrário ao do craqueamento catalítico. Na reação de craqueamento da maioria dos materiais, esse processo é favorecido em temperaturas de reação inferiores a 400 °C. Já em temperaturas elevadas, a degradação do material avaliado é dominante (FÉRES, 2007).

O desproporcionamento baseia-se na formação de uma ligação carbono-carbono entre um carbocátion e uma olefina, seguido de um reordenamento da molécula e a ruptura na posição β , resultando em outra olefina e um novo carbocátion (FÉRES, 2007).

As etapas de ciclização e aromatização baseiam-se na reação contrária ao craqueamento de cicloparafinas. Acontece pela presença de olefinas no meio reacional, formando a partir da reação de desidrogenação compostos aromáticos (BUEKENS *et al.*, 1999).

PARK *et al.* (1999) investigaram a degradação catalítica do polietileno (PE) em um reator de leito fixo composto de um forno e um leito de craqueamento catalítico. Os catalisadores utilizados nesse estudo foram catalisadores sólidos ácidos, sílica-alumina e zeólitas (HZSM-5, zeólita natural e zeólita Y) em uma faixa de temperaturas de 450 a 500 °C. Os autores também compararam os produtos obtidos na degradação catalítica com os obtidos na degradação térmica. Eles observaram que na degradação térmica do PE, todos os catalisadores usados mostraram um alto

rendimento de gases, com exceção da zeólita natural. O catalisador HZSM-5 foi o que produziu a maior quantidade de produto gasoso, porque os fragmentos inicialmente craqueados podem difundir através dos poros do ZSM e reagir nas cavidades criadas na interseção de dois canais, gerando mais produtos gasosos. Por outro lado, a zeólita natural (HNZ) apresentou maior rendimento de líquido. Isso ocorreu por causa da estrutura do poro, que é caracterizada por dois canais principais paralelos na direção *c*. Por sua vez, os catalisadores HY e AS são conhecidos por apresentarem tamanhos de poros maiores do que o HNZ, gerando maiores quantidades de gases que a zeólita natural.

Do resultado observado para a distribuição de produto líquido da degradação catalítica de PE, verificou-se que os líquidos provenientes dos catalisadores HZSM-5 apresentaram uma maior quantidade de aromáticos, que constitui a fração da gasolina. Isso ocorre porque o HZSM-5 é conhecido por ter muitos sítios ácidos de Brønsted, sendo que a aromatização é favorável nesses sítios. Os hidrogênios liberados na aromatização podem ser consumidos na hidrogenação de olefinas.

Mecanismos de degradação de PP

A despolimerização térmica do polipropileno é considerada como um processo radicalar, incluindo etapas de iniciação, propagação e terminação, sendo análogo ao mecanismo de degradação do polietileno.

Figura 3.8 apresenta de maneira resumida as principais rotas de degradação.

Depois da quebra da ligação em radical primário (Rp) e secundário (Rs), radicais terciários (Rt) são formados via reações de rearranjo. Posteriormente, a ruptura na posição β conduz a alquenos voláteis (PV) e ao radical secundário de cadeia transportadora (Rs). A ruptura na posição β também leva à formação de um radical secundário curto (R's) e de uma cadeia polimérica de PP com uma ligação dupla na extremidade. Esse radical secundário curto é saturado via transferência de hidrogênio intramolecular e resulta em um alcano (PV). Devido à baixa concentração de alcano, fato oposto ao que ocorre na degradação de polietileno, as reações de transferência parecem desempenhar um menor papel. Por isso, parece ser razoável que cada molécula de alcano seja formada a partir de um radical secundário curto, via reações de transferência de hidrogênio intermolecular e recombinação. A cadeia transportadora não sofre reação de transferência. Com o avanço das reações, mais cadeias poliméricas com duplas ligações na extremidade são formadas e o caminho reacional via ruptura na posição β conduz a dienos voláteis. Portanto, o caminho reacional via ruptura na posição β muda de um alcano para formação de um alqueno. Devido a essa mudança, todos os produtos de pirólise formados são designados por produtos voláteis (PV) sem que se especifiquem os compostos.

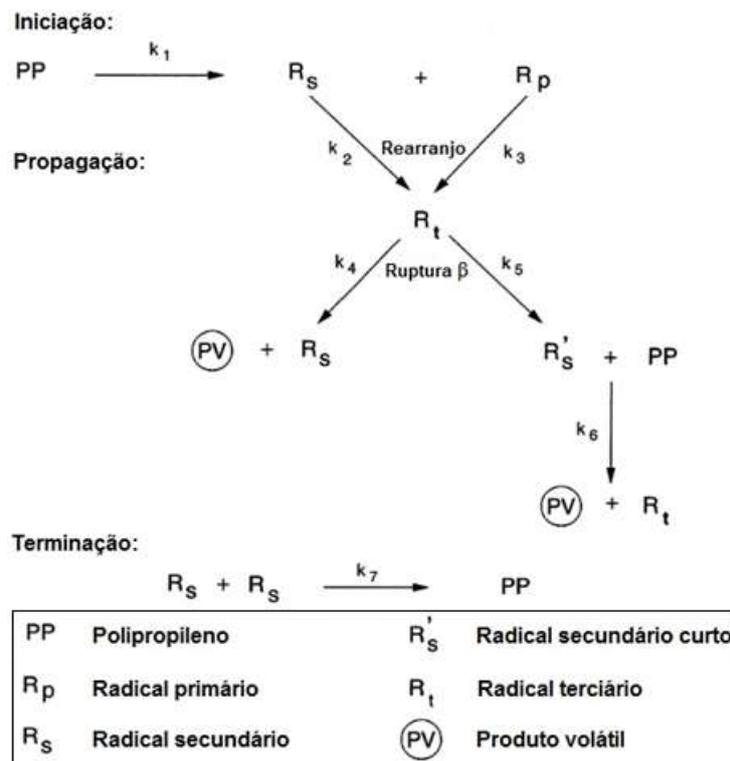


Figura 3.8: Esquema do mecanismo radicalar da degradação térmica do polipropileno proposto por BOCKHORN *et al.* (1999).

Durante a decomposição térmica de poliolefinas, tais como polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e polipropileno, pouca formação de monômero é observada. Esses polímeros formam um grande número de diferentes pequenas moléculas (com até 70 carbonos), principalmente hidrocarbonetos. A estabilidade térmica de poliolefinas é fortemente afetada pela ramificação, sendo o polietileno linear mais estável e polímeros com ramificações menos estáveis (ABU-DAWOOD *et al.*, 2011).

3.1.2 Co-pirólise e as misturas

A co-pirólise é um processo que envolve dois ou mais materiais como matéria prima (ABNISA e DAUD, 2014). O coprocessamento térmico de misturas de resíduos tem ganhado muita atenção na última década, objetivando, especialmente, melhorar as características do bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa, uma vez que foram observados efeitos sinérgicos durante o processo de co-pirólise envolvendo misturas de plásticos e biomassa, que possibilitam aumentar o rendimento de óleo, reduzir o teor de água, aumentar o poder calorífico do óleo, promover a obtenção de um óleo homogêneo e estável, além de alterar as propriedades físicas do óleo, tais como densidade, viscosidade e pH. Assim, esta técnica mostra-se promissora por oferecer simplicidade, baixo custo e eficácia visando produzir um óleo de pirólise de

elevada qualidade (ABNISA e DAUD, 2014; OYEDUN *et al.*, 2013).

Em contraste com a pirólise tradicional, a co-pirólise tem um fator adicional que afeta seu processo, denominado de taxa de matéria-prima. De acordo com trabalhos encontrados na literatura, este parâmetro é significativo e influencia diretamente na quantidade de óleo gerado (BREBU *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2013; SAJDAK e MUZYKA, 2014; SHADANGI e MOHANTY, 2015; XUE *et al.*, 2015; ÖZGE ÇEPELIOĞULLAR e PÜTÜN, 2014).

JAKAB *et al.* (2001) estudaram a decomposição térmica de poliestireno em presença de compostos lignocelulósicos e propuseram o mecanismo de degradação do polímero, indicando que as reações em cadeia de radicais e reações de transferência intramolecular de hidrogênio foram prejudicados pela presença da biomassa, enquanto as reações de transferência intermolecular de hidrogênio foram evidenciadas.

Embora o processo de co-pirólise tenha sido estudado substancialmente com a finalidade de otimizar o óleo proveniente da pirólise da biomassa, o estudo do coprocessamento envolvendo polímero e biomassa mostra-se como uma estratégia promissora de gestão de resíduos, de modo que a adição de biomassa, rica em compostos oxigenados e água (SHADANGI e MOHANTY, 2015), torna possível simular um resíduo real e contaminado, uma vez que grande parte dos plásticos gerados é descartado incorretamente no meio ambiente. No entanto, o mecanismo de co-pirólise envolvendo biomassa e polímero não é muito claro e depende muito da composição e dos compostos submetidos à pirólise.

3.1.3 Catalisadores e o sistema catalítico

A pirólise catalítica consiste em realizar o processo de pirólise em presença de catalisador, sendo que este catalisador age na conversão dos vapores gerados na pirólise, em apenas uma etapa (BRIDGWATER, 2012), tendo como propósito a quebra das moléculas de alto peso molecular em menores fragmentos (compostos voláteis) para a obtenção de óleos (BOND, 1986). O uso de catalisadores adequados no processo de pirólise pode oferecer a possibilidade de controlar a seletividade dos produtos desejados (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015).

Os catalisadores utilizados no processo de pirólise podem ser divididos em dois grupos (SILVA, 2014):

- **Catalisadores primários:** adicionados diretamente ao polímero por impregnação ou mistura física, sendo a mistura pirolisada nas mesmas condições.
- **Catalisadores secundários:** são inseridos de modo que recebam os vapores da pirólise, podendo operar em diferentes condições de temperatura.

O craqueamento catalítico é uma rota potencialmente importante para produzir produtos de interesse a partir de matérias-primas residuárias. Pouco se sabe sobre o efeito do coque e da carga da alimentação na atividade catalítica dos catalisadores. Além disso, o efeito da adição de catalisador na decomposição térmica na fase líquida precisa ser investigado (BUEKENS *et al.*, 2006), bem como o layout do catalisador nos processos de pirólise. Ainda segundo BUEKENS *et al.* (2006), o mecanismo de degradação na superfície do catalisador é pouco explorado e parece pouco provável que as macromoléculas possam acessar a superfície interna do catalisador de maneira produtiva. Alguns aditivos também podem influenciar a distribuição do produto, modificando o mecanismo de craqueamento e, portanto, a distribuição do produto final. Geralmente, o efeito desses aditivos no processo de pirólise já é pouco explorado, atrelado à presença de catalisadores torna-se ainda mais obscuro.

O uso de catalisadores com acidez elevada, como por exemplo as zeólitas, tem sido foco de grande parte dos estudos de pirólise catalítica encontrados na literatura (SILVA, 2014).

MIANDAD *et al.* (2016) reportou um *review* importante sobre este assunto, que traz o alto potencial do processo de pirólise catalítica visando a conversão de resíduos plásticos em óleos com melhor qualidade. Eles também apresentam alguns estudos aplicando diferentes tipos de catalisadores como ZSM-5, HZSM-5, FCC, zeólita natural, alumina ativada e *red mud* (em tradução livre *lama vermelha*), e sua influência na pirólise de resíduos plásticos.

3.2 Prospecção tecnológica

Em 2019 foi realizado um levantamento das tecnologias de pirólise existentes, com o intuito de mapear as principais patentes depositadas nessa área. A metodologia empregada e o mapeamento de patentes encontra-se disponível para consulta em Appendix B. Nesta seção pretende-se apresentar os principais pontos levantados no mapeamento realizado.

Estudos prospectivos são de grande valia para qualquer organização e de particular importância para as empresas de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I), como é o caso da utilização do processo de pirólise de resíduos sólidos urbanos, em particular resíduos constituídos por materiais poliméricos. Considerando o crescente interesse no tema, foi realizada uma pesquisa bibliométrica referente ao tema “reciclagem química de resíduos plásticos via pirólise”.

A princípio, foi realizada uma busca utilizando-se as palavras-chave (*pyrolysis AND (“plastic\$” OR “polymer” OR “plastic\$ waste”) AND recyc**) na base de dados “Web of Science”. A busca considerou o intervalo de 1991 a março de 2019 e retornou 864 documentos, como mostrado em Figura 3.9.

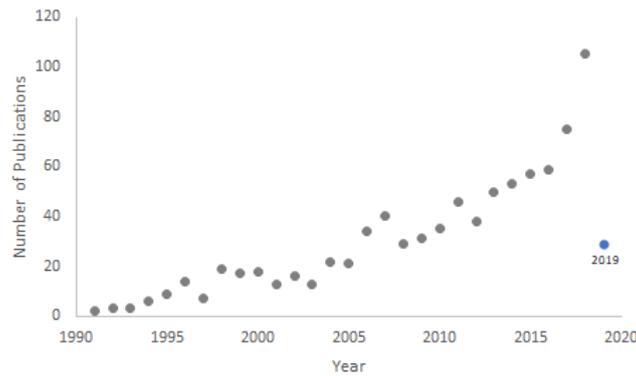


Figura 3.9: Documentos publicados sobre pirólise de resíduos plásticos (1991 a março de 2019) (*Web of Science Database*)

Diante do vasto número de documentos encontrados, foi proposta uma estratégia de busca englobando os principais estudos envolvendo esse assunto. Primeiro, realizou-se um mapeamento dos principais *players* atuantes nessa área. Em seguida, foi feito o estudo das patentes das tecnologias vistas como mais promissoras e mais aplicadas na atualidade.

3.2.1 A pirólise como solução para a reciclagem de resíduos plásticos

O estudo fez um levantamento amplo do estado-da-arte sobre a tecnologia de pirólise e seu emprego como uma solução para a reciclagem e aproveitamento dos resíduos plásticos. Existem inúmeras empresas investindo em tecnologias de pirólise no setor de “eciclagem e resíduos”, como esperado. Mas mais do que isso, mostra a importância de desenvolver novas abordagens e técnicas avançadas para gerir os resíduos plásticos e os resíduos em geral.

Observou-se que várias tecnologias estão em desenvolvimento focando nas melhores formas para a disposição final de resíduos. Entre estas, a pirólise possui maior potencial, por ser capaz de processar uma ampla gama de cargas de resíduos plásticos misturados, considerados muitas vezes como “não-recicláveis”. Isso pode ser particularmente benéfico para o processamento de embalagens flexíveis, uma parte considerável da carga resíduária, que os processos de reciclagem mecânica atualmente implementados não encontram-se aptos a lidar (HUNDERTMARK *et al.*, 2018).

O estudo realizado retornou o número de patentes publicadas por *players* selecionados (ver Figura 3.10). Conforme nota-se na Figura 3.11, o interesse por esse assunto é crescente desde os anos 90. Além disso, o aumento das pesquisas e depósitos de patentes nesse campo podem ser um forte indício da relevância do tema.

Conforme foi possível notar, foram listadas empresas que atuam em ramos diver-

1. remoção de cloro/halogênio em materiais poliméricos contendo halogênio (por exemplo, PVC, PTFE);
2. gradientes de calor devido à baixa condutividade térmica dos plásticos, resultando em acúmulo de resíduo nas superfícies de transferência de calor;
3. economia, variando desde altos custos/consumo de catalisador até alto consumo de energia; e
4. necessidade de operação contínua em oposição ao modo batelada, de modo a aumentar a viabilidade econômica do processo de conversão.

Pode-se dizer que o objetivo das várias invenções publicadas foca em remediar uma ou mais dessas desvantagens. De acordo com BAHAVAR *et al.* (2015), o amadurecimento do processo de pirólise tem sido constante e vem sendo melhorado, mas a adoção pelo mercado ainda é um entrave. Embora algumas instalações tenham sido desativadas devido a aspectos econômicos, ainda existem instalações comerciais ativas no Japão (com pouca informação) e em outros países. Seu estudo concluiu que patentes anteriores (1981 a 1995) são atribuídas a *Bridgestone Tire, Ford Motor Company* e *Mazda Motor Corporation*. No entanto, estas patentes não parecem ter sido comercializadas de forma significativa.

Foi possível perceber ainda que a reciclagem via pirólise de resíduos plásticos já foi alcançada em escala comercial, embora de forma limitada. No entanto, o desenvolvimento e aperfeiçoamento das tecnologias de reciclagem de plásticos por pirólise nos últimos anos têm alcançado grande potencial comercial (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006). Embora a tecnologia seja promissora e esteja disponível comercialmente, ainda não é economicamente viável devido ao investimento inicial. No entanto, algumas instalações bem-sucedidas já existem nos Estados Unidos, Canadá (RUDOLPH *et al.*, 2017), Japão, Espanha e China.

O estudo mostrou que a grande maioria das tecnologias emprega um sistema rotatório como reator. No que diz respeito às condições de reação, a maioria dos processos de pirólise foram conduzidos à pressão atmosférica. Os reatores de pirólise reportados incluem reatores de leito fixo, forno rotativo, leito fluidizado e reatores tubulares, mas apenas fornos rotativos e reatores tubulares são aplicados às instalações de larga escala. Os produtos de saída do sistema comercial são principalmente combustíveis, energia ou calor, gás de síntese reformado e/ou carvão. O rendimento e a composição dos produtos produzidos a partir da pirólise de resíduos plásticos e dos componentes individuais, em particular os óleos e gases, são largamente afetados pela matéria-prima, pela temperatura de pirólise, pela taxa de aquecimento e pelo tipo de reator adotado, conforme reportado na literatura (CHEN *et al.*, 2014).

Segundo BUEKENS *et al.* (1999), a pirólise de plásticos é tecnicamente um processo viável para reciclagem química. Os dados básicos do processo, como a temperatura de operação necessária, o calor de reação e os produtos obtidos sob várias condições experimentais são bastante conhecidos graças aos estudos fundamentais e aplicados, realizados em institutos acadêmicos e na indústria.

Embora a degradação térmica seja por si só um processo importante e que gera produtos que podem ter inúmeras aplicabilidades, acredita-se que uma unidade que possibilite também o processo de pirólise catalítica seja de extrema relevância. O uso de diferentes catalisadores torna o processo mais eficiente melhorando a qualidade do óleo e dos gases gerados. HZSM-5, FCC, Al_2O_3 , *red mud* (em tradução livre: lama vermelha) têm sido os catalisadores mais amplamente utilizados, com grande sucesso, e muitas alterações podem torná-los ainda mais eficientes (MIANDAD *et al.*, 2016). Por isso, o estudo e avaliação aprofundada de catalisadores é de grande relevância para tornar a pirólise ainda mais atrativa.

O estudo ainda possibilitou concluir que informações sobre o mercado de reciclagem de plásticos empregando-se a pirólise como tecnologia ainda é enigmática e limitada. A maioria dos dados relevantes, como maturidade, capacidade da planta, produtos obtidos, dentre outros são frequentemente omitidos tanto nas descrições dos processos como nas patentes depositadas. Os dados relacionados aos produtos e sua qualidade, os obstáculos aos processos e as principais influências dos catalisadores empregados também não são claros.

Ainda assim, fica evidente que uma ação imediata é necessária para evitar o crescimento descontrolado da poluição plástica. Todas as esferas da sociedade devem assumir a responsabilidade e iniciar iniciativas coordenadas para resolver os problemas de plástico. Além disso, é necessário possibilitar formas eficazes de gerenciamento de resíduos sólidos. A pirólise é uma tecnologia atraente para fechar o circuito dos plásticos e os estudos mostraram que existem tecnologias maduras que têm sucesso no setor de reciclagem.

3.2.2 Emprego da tecnologia de pirólise para tratamento de resíduos

De acordo com um projeto escrito por RTI (2012), a pirólise, ou decomposição termoquímica ou conversão termoquímica (*thermochemical conversion* - TCC) é um processo razoavelmente novo entre as tecnologias WTE (*Waste-to-Energy*) que permite a conversão de plásticos como PE, PP e PS ou resíduos em óleos e hidrocarbonetos de interesse.

Também conhecido como processamento de plástico para óleo (*plastic-to-oil processing*), é capaz de produzir cerca de 1 litro de óleo a partir de 1 quilo de plástico,

para o qual é necessário 1 kWh de eletricidade para operar o maquinário de processamento RTI (2012). No processo, os materiais plásticos são aquecidos a cerca de 400 a 600 °C para decompor o material plástico em carvão e gás inativos. O gás é então condensado e liquefeito em óleo. O gás restante é filtrado e limpo. Embora a tecnologia seja promissora e esteja disponível comercialmente, ainda não é economicamente viável devido ao investimento inicial. No entanto, algumas instalações bem-sucedidas de protótipos existem nos Estados Unidos, na China e no Canadá (RUDOLPH *et al.*, 2017).

As plantas de “plásticos a óleos e petroquímicos” (*Plastics to Oil and Petrochemicals* ou *Plastics to Oil and Chemicals*) produzem combustíveis e produtos químicos a partir de plásticos pós-consumo que não são convencionalmente reciclados. As tecnologias PTFP são consideradas a nova geração de processamento de resíduos via pirólise. Elas podem complementar a reciclagem tradicional de plásticos pós-consumo e permitir que comunidades e empresas desviem maiores quantidades de plásticos de aterros sanitários, conferindo novos valores a esses resíduos que seriam certamente perdidos no descarte indevido. A produção de combustíveis, insumos químicos e monômeros oriundos de plásticos pós-consumo e “não-recicláveis” pode compensar a necessidade de extração de matérias-primas (COMPANY, 2017), além de possibilitar a reinserção do resíduo no processo produtivo.

A matéria-prima de resina plástica ideal depende do produto final pretendido. De maneira geral, as resinas que produzem maiores quantidades de produtos finais úteis incluem polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e algumas resinas de engenharia como “outros” através do Código de Identificação de Resina. Em contraste, o politereftalato de etileno (PET) tem rendimentos mais baixos quando considera-se a pirólise, no entanto e mais importante, já é usado em uma tecnologia mais consolidada em mercados tradicionais de reciclagem química, via solvólise. O policloreto de vinila (PVC) também produz baixos rendimentos dos produtos líquidos comercializáveis porque é constituído em grande parte por cloro, e pode gerar produtos não-desejáveis. Vale ressaltar que a presença de outros elementos além do carbono, hidrogênio e oxigênio geralmente não é desejável nos produtos resultantes da pirólise (COMPANY, 2017; RAGAERT *et al.*, 2017).

Atualmente, sete usinas de pirólise operam nos EUA, algumas ainda em fase de demonstração, e a tecnologia parece estar se expandindo em todo o mundo, com instalações na Europa, China, Índia, Indonésia e Filipinas. O Conselho Americano de Química (American Chemistry Council) (ACC, 2019b) estima que os EUA poderiam sustentar 600 unidades de pirólise processando 30 toneladas de plástico por dia, para um total de cerca de 6,5 milhões de toneladas por ano - pouco menos de

um quinto dos 34,5 milhões de toneladas de resíduos plásticos gerados no país.

As empresas estão transformando plásticos pós-consumo e “não-recicláveis” em combustíveis e outros produtos normalmente obtidos à base de petróleo. Essas tecnologias complementam os esforços de reciclagem atualmente utilizados e estão sendo adotadas como uma solução para recuperação de resíduos e disposição final adequada. O aumento do uso dessas tecnologias pode reduzir a quantidade de resíduos enviados para aterros sanitários e gerar combustíveis e outros produtos petroquímicos úteis que ajudam a impulsionar as economias locais ACC (2019a).

A produção de combustíveis e produtos petrolíferos a partir de matérias-primas residuárias, ricas em plásticos pós-consumo tratados como “não-recicláveis”, permitirá a complementação e adequação do atual sistema de reciclagem adotado, possibilitando a integração dos programas de gerenciamento de resíduos sólidos. Desta forma, a proibição de materiais plásticos de uso único com a desculpa que se tornarão poluentes, torna-se extremamente questionável e inaceitável, uma vez que é plausível realizar a conversão dos resíduos em produtos de alto valor agregado e interesse, agregando valor à toda cadeia de produção (ACC, 2019a).

Conforme já mencionado, alguns plásticos e misturas residuárias não são adequados para reciclagem, mas são excelentes matérias-primas para processamento como combustíveis sólidos, denominados de combustível derivado de resíduos (CDR ou RDF, do inglês *refuse derived fuel*) ou pirólise. O estudo feito por (GERSHAM, 2015) e American Chemistry Council (2015) mostrou que um sistema integrado usando as taxas de recuperação projetadas para novas instalações de processamento de resíduos mistos (*Mixed waste processing facilities* - MWPF), em vez de um Mecanismo de Recuperação de Materiais (*Materials Recovery Facility* - MRF) e tecnologias de pirólise têm o potencial de aumentar a quantidade de plásticos reciclados e recuperados em até 80%. Se apenas os plásticos mistos “descartados” nas etapas de triagem fossem usados em um sistema de pirólise, estima-se um aumento de até 160% de recuperação energética.

Ao contrário de várias refinarias de petróleo comerciais e processos de craqueamento a vapor, os maiores empreendimentos em pirólise de plásticos têm uma capacidade substancialmente pequena, variando de 3000 a 80000 toneladas por ano. Este número é fortemente limitado por coleta, classificação e/ou fornecimento de matéria-prima. Tal processamento em escalas moderadas ou pequenas pode ser visto como inviável devido aos elevados custos envolvidos, no entanto a integração de uma unidade de pirólise e transferência direta dos seus produtos para refinarias, *crackers* de nafta, indústrias petroquímicas e/ou produtores de gases é altamente desejável (BUEKENS *et al.*, 1999) e promissora.

Embora existam muitos estudos em escala laboratorial e plantas-piloto em pequenas escalas, do ponto de vista industrial, tem havido um crescente interesse na

pirólise de plásticos, desde o avanço da produção em massa de polímeros, na década de 60 (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006). Empresas japonesas foram as primeiras a demonstrar interesse na pirólise de plásticos como solução técnica para resíduos entre 1980 e 1990, empregando sistemas de leito fluidizado duplo operados pela Ebara Co. (Projeto Stardust, Yokohama) e, com menos sucesso, Tsukishima Kikai. Atualmente, os plásticos sofrem a conversão para a fase líquida em reatores de tanque agitado em fábricas em Niigata e Sapporo, PVC é convertido a coque e *HCl* em unidades de fornos rotativos pelo antigo Nihon Kokan (posteriormente JFE Holdings), por exemplo (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006).

A maioria das instalações estão em escala piloto ou de demonstração. É possível observar ainda que mesmo as instalações que possuem escala comercial têm operado com frequência em menores capacidades (RTI, 2012). Adicionalmente, RTI (2012) realizou uma análise econômica e ambiental para algumas empresas que usam a tecnologia de pirólise para a reciclagem de resíduos nos EUA, como a Envion, Climax, JBI e Agilyx, e algumas informações seguem apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Informações sobre empresas que utilizam a tecnologia de pirólise nos EUA.

	Agilyx	Envion	Climax	JBI
Localização	Oregon	Derwood	Georgia	Nova York
Fundação	2004	2004	Não informado	2010
Capacidade	10 ton/d	28 ton/d ¹	20 ton/d	20 ton/d
Produção estimada	60 barris/d	84 a 140 barris/d ²	100 barris/d	137 barris/d ³
Matéria-prima	Qualquer plástico em qualquer nível de contaminação	Preferíveis: PEAD, PP, PEBD e PS; PET e PVC; água e contaminantes devem ser removidos	Qualquer plástico em qualquer nível de contaminação	Plástico misto e não-reciclável
Custo	Não disponível	\$7,6 milhões/unidade (\$17 a \$60/t - operacional)	Não disponível	\$587000/unidade (\$7/h - operacional)

¹ 10000 ton/ano (valor calculado com base em 365 dias e produção contínua)

² Cálculo com base em: 1 ton produz 3 a 5 barris

³ Cálculo com base em: 1734 pounds equivale a 6,87 barris

Em 2019, a BASF, líder mundial na área química, anunciou o projeto *ChemCycling* de reciclagem química, que objetiva por meio de processos termoquímicos, decompor os resíduos plásticos em óleo ou produtos gasosos para serem utilizados

como matérias-primas na indústria química. Estes materiais podem substituir a matéria-prima fóssil e podem produzir novos produtos, como por exemplo plásticos. Atualmente, a planta está sendo testada em escala-piloto, mas a BASF pretende desenvolver a tecnologia em escala industrial em breve. Segundo eles, é uma técnica altamente promissora pois permite:

- Reciclar plásticos para os quais não existem soluções de reciclagem convencionalmente empregadas;
- Remover substâncias indesejáveis no processo;
- Produzir material reciclado de grau virgem;
- Transformar resíduos em matéria-prima para a indústria química.

Segundo eles, a justificativa apresentada é bastante semelhante com os pontos que vêm sendo discutidos até aqui:

- Por meio da reciclagem química, os resíduos plásticos que atualmente são depositados em aterro ou incinerados poderão ser reciclado e reintroduzidos no processo produtivo;
- Os consumidores se tornam comprometidos com a causa e passam a utilizar os produtos, aderindo a uma rede mais sustentável de consumo;
- Possibilita que as políticas de reciclagem sejam mais exploradas e devidamente regulamentadas a nível mundial;
- O óleo ou gás de pirólise pode substituir parcialmente a matéria-prima fóssil, economizando recursos.

Todos esses casos de sucesso apontam para a necessidade em se investir nessa tecnologia para a implementação de um modelo mais sustentável de economia, visando a real recuperação de recursos, ao mesmo tempo que preserva as matérias-primas normalmente utilizadas.

3.2.3 O reator de pirólise

As subseções seguintes apresentam uma breve descrição sobre os possíveis reatores empregados nos sistemas de pirólise, segundo SPRENKELS (2018):

Reator em batelada e semi-batelada

Um reator em batelada ou semi-batelada, conforme apresentado na Figura 3.12, é frequentemente usado em reações de pirólise de resíduos plásticos devido à sua simplicidade, tamanho, facilidade em controlar os parâmetros e baixo custo operacional. Considerando a carga de operações necessárias, principalmente em larga escala, não é o reator mais apropriado, uma vez que o fluxo contínuo pode ser requerido. As temperaturas variam de 300 a 900 °C e o tempo de reação é de 30 a 90 minutos.

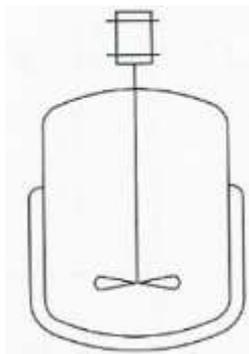


Figura 3.12: Reator batelada. Fonte: SPRENKELS (2018).

Reator de leito fluidizado

Em um reator de leito fluidizado, conforme representado na Figura 3.13, requer um fluxo de gás percorrendo a direção do fundo até o topo do reator, possibilitando que as partículas sólidas estejam em constante movimento, criando boas propriedades de mistura e transferência de calor. Um reator de leito fluidizado é mais apropriado para desenvolver processos contínuos de pirólise. No entanto, os reatores de leito fluidizado são menos comuns para a pirólise de RSUs, devido às dificuldades operacionais relacionadas à separação e regeneração do catalisador e à escolha do agente de fluidização (SPRENKELS, 2018).

Segundo FINK (2018), a técnica de fluidização ainda apresenta desvantagens uma vez que exige um tempo de residência muito curto, pois a mistura da matéria-prima em todo o volume de um leito fluidizado é dificultada em um curto período, além disso pode favorecer que os produtos de pirólise continuem reagindo. Esses problemas poderiam ser resolvidos pela forma como os resíduos de plástico triturados são alimentados. Um transportador aquecido na etapa que antecede a alimentação poderia favorecer o processo. A pirólise ocorre a uma temperatura entre 300 °C e 600 °C e o tempo de residência dos hidrocarbonetos formados varia de 0,5 a 3 s, produzindo hidrocarbonetos líquidos.

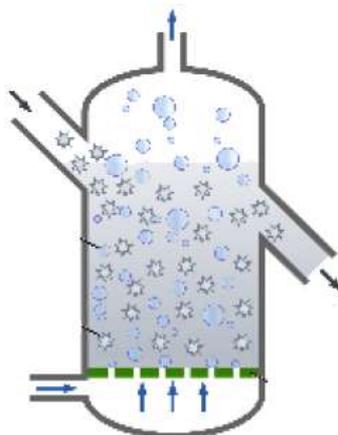


Figura 3.13: Reator de leito fluidizado. Fonte: SPRENKELS (2018).

Reator de leito fixo

Um reator de leito fixo é um tubo que contém um leito de catalisadores. Os reagentes fluem através do leito e são convertidos em produtos. O catalisador pode ser configurado em um ou vários leitos. Um reator de leito fixo possui uma baixa taxa de aquecimento, como resultado de seu baixo coeficiente de transferência de calor. Portanto, a temperatura não é uniforme dentro do reator e pode ser um problema ao considerar largas escalas e operação continuada.

Reator de forno rotativo

Um reator de forno rotativo é um tubo rotativo aquecido, como representado na Figura 3.14, que pode ser levemente inclinado. Devido ao seu movimento rotativo, apresenta boas propriedades de mistura e o aquecimento tende a ser uniforme, mas relativamente lento (taxas de aquecimento chegam a, no máximo, 100 °C/min), porque apenas a parede do reator transporta calor. Reatores de forno rotativo são amplamente utilizados para pirólise de resíduos plásticos devido à flexibilidade do tempo de residência e fácil manutenção. Os reatores de forno rotativo também possuem a capacidade de lidar com materiais heterogêneos e, portanto, o pré-tratamento de resíduos pode ser negligenciado. Existem vários processos operacionais de pirólise de resíduos plásticos industriais em todo o mundo que usam reatores de forno rotativo como o processo Gibros PEC (Patente nº **US6084139A** (1997): *Method for processing waste or biomass material*) em Aalen, na Alemanha ou o processo Eddith em Arras, na França, e a maioria dessas usinas apresenta uma alimentação bastante diversificada de resíduos sólidos urbanos (SPRENKELS, 2018), tais como pneus residuários, resíduos industriais e lodo de esgoto, que focam ainda na geração de energia.

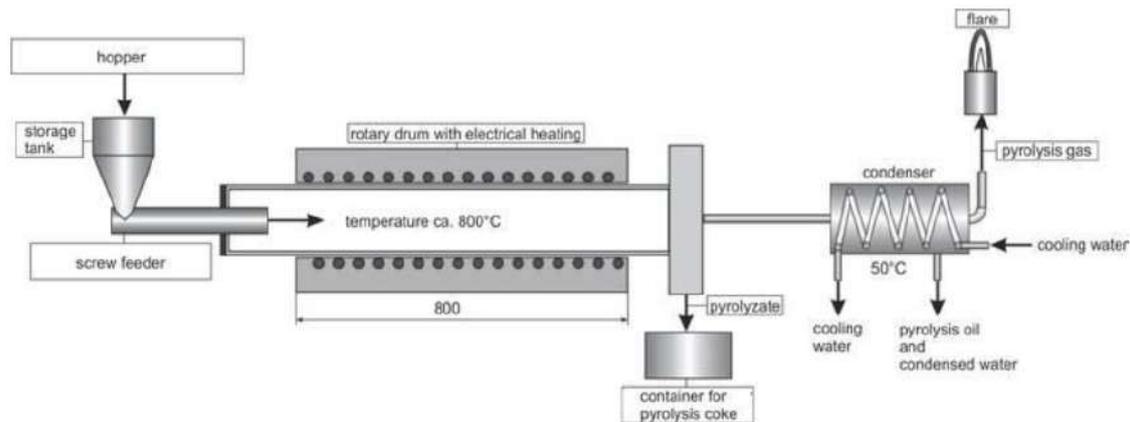


Figura 3.14: Reator de forno rotativo. Fonte: SPRENKELS (2018).

FINK (2018) fornece uma definição mais aprofundada sobre fornos rotativos. Segundo ele, um forno rotativo é um dispositivo de “piroprocessamento” usado para submeter materiais a uma alta temperatura em um processo contínuo. O forno é um vaso cilíndrico, inclinado ligeiramente para a horizontal, que é girado lentamente em torno de seu eixo. O material a ser processado pode ser alimentado na extremidade superior do cilindro. À medida que o forno gira, o material se move gradualmente em direção à extremidade inferior, sendo continuamente agitado e misturado. Gases aquecidos passam ao longo do forno, podendo ser na mesma direção do material processado (co-corrente) ou na direção oposta (contracorrente). Os gases quentes podem ser gerados em um forno externo.

Os métodos de aquecimento, alimentação e condensação resultam em altos rendimentos de óleo, próximos aos atualmente alcançados com sistemas de pirólise rápida, que requerem operações e equipamentos mais complexos. Os gases e vapores da pirólise podem ser rapidamente retirados e condensados para posterior recuperação. Os produtos sólidos são continuamente separados para otimizar o processo, podendo ser recuperados para aproveitar o calor nos combustores.

A seção transversal do reator rotativo é apresentada na Figura 3.15. Essa forma de visualização permite representar a localização do leito contendo as partículas sólidas dentro do reator.

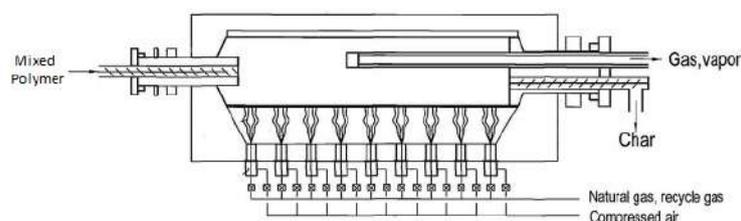


Figura 3.15: Seção transversal dos reatores rotativos. Modificado de FINK (2018).

Gases de pirólise e natural podem ser queimados nos combustores, gerando o

calor necessário para aquecer o reator. Em muitos casos, os próprios produtos gasosos não-condensáveis podem ser utilizados nos combustores, fornecendo a energia necessária para aquecer o reator. Os gases condensáveis (óleo) e os resíduos sólidos são coletados e recuperados. Assim, pode-se inferir que este reator pode ser considerado como autossuficiente energeticamente e ainda que é sustentável, uma vez que converte resíduos e subprodutos em produtos de interesse.

Outros reatores

A seguir são apresentados outros reatores, menos usuais que os supracitados mas não menos importantes, e que vêm ganhando mais atenção visto que podem superar possíveis problemas detectados nos reatores amplamente utilizados.

Reator cônico de leito de jorro (*Conical spouted bed reactor (CSBR)*):

O reator cônico de leito de jorro Figura 3.16 foi proposto para evitar a defluidização em um reator de leito fluidizado por plástico fundido e para evitar problemas que envolvem a remoção do coque gerado ao longo da reação. O tempo de residência é bem curto (cerca de 20ms) e a colisão e fluidização entre as partículas do leito catalítico reduzem a chance de acúmulo de resíduos e coque. Além disso, devido ao menor tempo de residência, os produtos tendem a possuir baixos índices de polidispersividade, isto é, apresentam certa homogeneidade no tamanho dos polímeros. Os produtos finais podem ser combustíveis, como gasolina, nafta e outros hidrocarbonetos. Embora a pirólise de resíduos plásticos em CSBR seja promissora, é uma área que não apresenta muitos trabalhos (SPRENKELS, 2018).

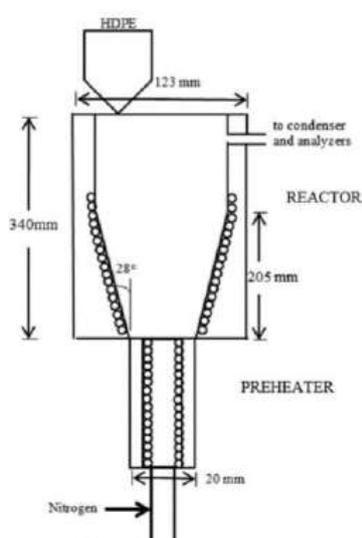


Figura 3.16: Reator cônico de leito de jorro. Fonte: SPRENKELS (2018).

Pirólise Assistida por Micro-ondas (*Microwave-assisted pyrolysis* (MAP)):

Nos processos MAP utilizam-se micro-ondas para elevar a temperatura da reação até 1000 °C num curto período de tempo. Isto tem várias vantagens, incluindo uma taxa de aquecimento rápida e alta temperatura, o que reduz o tempo de residência. Os processos MAP têm um alto rendimento de hidrocarbonetos líquidos (até 88%), o que tem sido atribuído em parte ao óxido de alumínio no reator que serve como um catalisador ácido e favorece o craqueamento. Embora promissores, os processos de MAP não são extensivamente estudados (FINK, 2018) e não são reportadas suas limitações operacionais relacionadas a altas taxas de contaminação de resíduos sólidos por metais.

Pirólise em água supercrítica: a água atua como solvente e catalisador no processo. Moléculas de hidrocarbonetos menores se dispersam no solvente supercrítico, diminuindo a condensação e a formação de coque. O rendimento de óleos oriundos do polietileno apresenta taxas superiores a 90% a 460 °C, empregando-se uma razão H_2O/PE de 6:1 e um tempo de permanência de 1 minuto. Embora promissor, mais pesquisas precisam ser feitas quando se considera fluxos de resíduos plásticos mistos ou contaminados.

Reator Vortex (ou Reator de Vórtice): De acordo com RAGAERT *et al.* (2017), recentemente foi introduzido um novo conceito de reator, que faz uso de um leito rotativo, chamado reator de vórtice (ou *gas-solid vortex reactor in a static geometry* (GSVR-SG)), como mostrado na Figura 3.17. Os atributos únicos do reator de vórtice permitem que ele melhore significativamente certos processos que sofrem de limitações na transferência de calor ou de massa. Outras vantagens podem estar relacionadas à capacidade de trabalhar com diferentes agentes de fluidização, como vapor ou hidrogênio. A elevada aceleração centrífuga gera velocidades de deslizamento mais altas, permitindo maior transferência de calor e de massa entre as fases. Como trata de uma tecnologia relativamente nova, poucos estudos foram reportados na literatura.

Visão geral dos tipos de reatores de pirólise

O tipo de reator deve ser selecionado principalmente com base em considerações técnicas, e informações relacionadas a transferência de calor, carga de alimentação e geração de resíduos são apenas alguns dos fatores que devem ser avaliados. A Tabela 3.2 apresenta de maneira resumida os tipos de reatores e suas características (DUALIBE *et al.*, 2019; MONTEIRO, 2018) e Tabela 3.3 apresenta suas principais vantagens e desvantagens. Em todos os casos, os sistemas devem ser mantidos sem

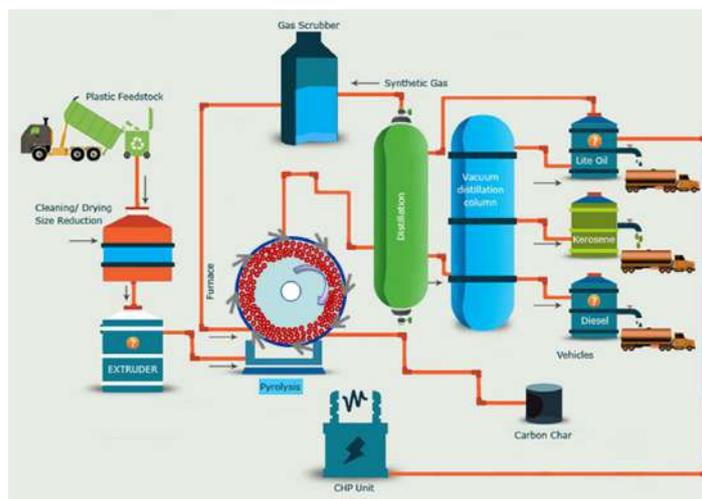


Figura 3.17: Fluxograma do processo de pirólise utilizando um reator de vórtice. Fonte: RAGAERT *et al.* (2017).

oxigênio, visando minimizar reações de combustão e conseqüentemente a geração de CO e CO_2 (LOPEZ *et al.*, 2017).

Tabela 3.2: Tipos de reatores e suas características. Fonte: SCHEIRS e KAMINSKY (2006).

Tipo de Reator	Características	Aplicações
Extrusora	A temperatura de operação é limitada. Desgaseificação da decomposição primária é essencial	Produção de ceras de PE
Reator tubular	Simplicidade	Poliiolefinas fundidas
Tanque de mistura	Reator de fase líquida convencional. Mistura melhora transferência de calor. Entupimento de dutos de saída devem ser evitados.	Plásticos mistos: BASF, Ludwigshafen, Chiyoda Engineering, Niigata
Reator vertical	Fluxo por gravidade	Pirólise de pneus
Reator de leito fixo	Principalmente para reações catalíticas, convertendo vapores gerados previamente	
Reator de batelada com sal ou areia	Utiliza agentes de transferência de calor. Rápido acúmulo de resíduos (requer limpeza periódica)	Pirólise de PMMA
Reator de leito fluidizado	O leito fluidizado atua como agente de transferência de calor enquanto mistura os plásticos fundidos. Resíduos são recuperados com os produtos requerendo etapas de filtração de finos.	

Tabela 3.2 continuação da página anterior

Tipo de Reator	Características	Aplicações
Forno rotativo	Unidades relativamente simples fluxo gravitacional.	NKK (pirólise de PVC)
Autoclave	Opera sob pressão, geralmente em batelada	Hidrogenação

Tabela 3.3: Principais vantagens e desvantagens das tecnologias de pirólise de resíduos plásticos. Fonte: LOPEZ *et al.* (2017).

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Leito Fixo	<ul style="list-style-type: none"> -Design e construção simples -Baixo investimento -Tamanho da partícula não é limitante 	<ul style="list-style-type: none"> -Dificuldade de operar em regime contínuo -Escalonável -Baixa capacidade específica -Pouco contato com o catalisador <i>in situ</i> -Dificuldade em controlar as condições operacionais (T e tempo de resid.) -Ampla distribuição de produtos -Baixa taxa de transferência de calor
Leito fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> -Alta taxa de transferência de calor -Isotermicidade -Escalonável -Operação contínua -Bom controle das condições operacionais (T e tempo de resid.) -Bom contato gás-sólido -Mistura eficiente -Alta capacidade específica -Contato eficiente com catalisador <i>in situ</i> -Distribuição estreita de produtos -Permite a circulação de catalisadores 	<ul style="list-style-type: none"> -Problemas decorrentes da fluidização -Atrito do material do leito -Limitações no tamanho de partícula dos catalisadores -Alto investimento

Tabela 3.3 continuação da página anterior

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Leito de Jorro	<ul style="list-style-type: none"> -Isotermicidade -Baixo tempo de residência -Operação contínua -Bom controle das condições operacionais (T e tempo de resid.) -Alta capacidade específica -Contato eficiente com catalisador <i>in situ</i> -Eficiente contato entre sólido e gás -Mistura eficiente -Distribuição estreita de produtos -Alta taxa de transferência 	<ul style="list-style-type: none"> -Dificuldades no escalonamento -Atrito do material do leito -Limitações do tamanho de partícula dos catalisadores -Dificuldades para circulação de catalisadores
Fornos de “parafuso”	<ul style="list-style-type: none"> -Controle do tempo de residência -Escalonável -Design e construção simples -Contato eficiente com catalisador <i>in situ</i> -Mistura eficiente -Tamanho de partícula não é limitante 	<ul style="list-style-type: none"> -Baixa transferência de calor -Alto custo de manutenção -Presença de elementos móveis
Micro-ondas	<ul style="list-style-type: none"> -Aquecimento rápido -Baixo investimento -Design simples 	<ul style="list-style-type: none"> -Mistura ineficiente -Limitações no tamanho de partícula -Dificuldade de escalonamento -Dificuldade de operar em regime contínuo -Aquecimento dependente das propriedades dielétricas
<i>Molten bath</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Não apresenta limitação no tamanho de partícula -Controle de temperatura eficiente -Operação contínua -Operações catalíticas -Alta taxa de transferência de calor 	<ul style="list-style-type: none"> -Alto custo do material devido à corrosividade dos sais -Dificuldades de escalonamento
Esferas de circulação	<ul style="list-style-type: none"> -Alta taxa de transferência de calor -Mistura eficiente -Operação contínua -Contato eficiente com catalisador <i>in situ</i> 	<ul style="list-style-type: none"> -Design complexo -Presença de peças móveis -Dificuldade de escalonamento -Alto custo de manutenção

SPRENKELS (2018) adicionalmente apresenta um breve resumo dos diferentes tipos de reatores e suas principais características, bem como vantagens e desvantagens.

gens. Segundo ele, os reatores que apresentam a maior maturidade são os reatores de batelada e semi-batelada e de forno rotatório. Reatores de leito fluidizado e fixo são consideradas tecnologias de maturidade mediana e os demais requerem mais desenvolvimento. Outra informação relevante é que reatores de batelada e semi-batelada são vistos como os de menores custos, enquanto os de leito fixo e fluidizado são os que demandam maior investimento.

A partir das informações apresentadas, pode-se inferir que o reator de forno rotativo é o que apresenta mais vantagens para abordagem de polímeros residuários mistos. Suas características relacionadas a capacidade de escalonamento, custo moderado, elevada maturidade tecnológica e capacidade de autossuficiência energética, são alguns dos fatores que reduzem o custo e o risco de investimento. Além disso, sabe-se que a maioria das plantas de pirólise de resíduos de plásticos que operam atualmente utilizam reatores de forno rotativo (SPRENKELS, 2018).

3.2.4 Instrumentação e condições operacionais

SCHEIRS e KAMINSKY (2006) apresenta um estudo aprofundado sobre o processo de pirólise. Ele reporta que a reciclagem de plásticos mistos pós-consumo via pirólise possibilita a conversão em combustíveis e outros materiais de elevado valor agregado. Além disso, aponta que a pirólise é vista por muitos especialistas como a resposta para a recuperação do valor de plásticos misturados e não lavados para alcançar mínimas taxas de envio de resíduos a aterros sanitários. A reciclagem de resíduos plásticos via pirólise tem alcançado aplicações em escalas comerciais, embora ainda em valores pouco expressivos. No entanto, o desenvolvimento e aprimoramento dessa tecnologia nos últimos anos tem apresentando grande potencial comercial. O desenvolvimento de experimentos que vão de escala de bancada até plantas-piloto tem se mostrado cada vez mais maduros tecnicamente (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006), mostrando que é uma tecnologia que compensa o investimento necessário.

Além disso, com a possibilidade do emprego de catalisadores e capacidade de craqueamento em baixas pressões e temperaturas, são possíveis rendimentos de até 80% de combustíveis líquidos e subprodutos que podem ser úteis, como gasóleo, querosene, gasolina e outros hidrocarbonetos líquidos.

O projeto efetivo de engenharia do reator de craqueamento para processamento de plástico pós-consumo é muito importante. Um dos aspectos que deve ser fortemente considerado trata da remoção contínua da fração sólida gerada ao longo do processo para garantir uma operação rentável. O resíduo sólido, um dos produtos de craqueamento atinge níveis que podem ser superiores a 10% e pode ser um limitante do processo, principalmente por afetar a transferência de calor desfavorecendo as

reações.

Os principais fatores que influenciam e determinam a distribuição do produto resultante da pirólise de plásticos encontram-se resumidos na Tabela 3.4. É importante enfatizar que “a distribuição dos produtos depende fortemente do tempo de residência e das taxas de aquecimento, que estão intimamente associadas às etapas de quebra de ligação e processos subsequentes, contudo embora possam ser estimadas, são informações que só podem ser determinadas por testes experimentais” (PARADELA, 2007; SCHEIRS e KAMINSKY, 2006).

Tabela 3.4: Fatores que afetam a distribuição de produtos finais de pirólise. Fonte de informações: SCHEIRS e KAMINSKY (2006).

Fatores	Efeitos
Composição química das resinas	Os produtos de pirólise primária se relacionam diretamente com a estrutura e composição química da resina, e também com o mecanismo de sua decomposição (puramente térmico ou catalítico).
Temperatura de pirólise e taxa de aquecimento	Temperaturas operacionais mais altas e elevadas taxas de aquecimento aumentam a quebra de ligações e favorecem a produção de moléculas menores.
Tempo de residência	Tempos de residência mais longos favorecem a conversão secundária de produtos primários, produzindo mais coque, alcatrão, bem como produtos termicamente estáveis, alterando gradualmente o efeito da estrutura original do polímero.
Tipo de reator	Determina principalmente a qualidade da transferência de calor, mistura, tempo de residência das fase líquida e gasosa e a recuperação de produtos primários
Pressão operacional	Baixa pressão reduz a condensação de fragmentos reativos formando coque e pesados
Presença de gases reativos, como ar, oxigênio ou hidrogênio	Tal presença gera calor interno, dilui os produtos e influencia os equilíbrios, a cinética e os mecanismos.
Uso de catalisadores	Influencia a cinética e os mecanismos, e, portanto, a distribuição do produto final
Aditivos incorporados	Os aditivos geralmente evaporam ou se decompõem. Alguns podem influenciar a cinética e o mecanismo, e consequentemente os produtos/poluentes finais..
Tamanho médio de partícula	Em partículas menores, a transferência de calor é mais uniforme e o tempo de formação das reações secundárias é menor , maximizando a formação de condensáveis.

Tabela 3.4 continuação da página anterior

Fatores	Efeitos
Fase líquida ou gasosa	A pirólise da fase líquida retarda a fuga de produtos envolvidos, aumentando assim as interações

Para exemplificar, a Tabela 3.5 apresenta os principais efeitos causados pela estrutura química dos polímeros PE, PP e PS na alimentação do processo de pirólise e como afetam as propriedades dos produtos obtidos (DUALIBE *et al.*, 2019; MONTEIRO, 2018) e mecanismo de decomposição dos polímeros (VAZ DE MIRANDA, 2016).

Tabela 3.5: Efeitos da carga polimérica nos produtos finais de pirólise. Fonte: DUALIBE *et al.* (2019); MONTEIRO (2018).

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

É importante enfatizar a importância dos processos catalíticos nos produtos finais. Os catalisadores são uma classe de compostos especialmente selecionados, projetados e otimizados para influenciar o mecanismo de reação. De acordo com SCHEIRS e KAMINSKY (2006), o principal objetivo dos catalisadores é converter produtos na fase de vapor em combustível de alta octanagem ou outros produtos

químicos de interesse. A atividade, a seletividade e a estabilidade do catalisador são os principais fatores que devem ser considerados.

Conforme sugerido por COSTA (2006), as reações de pirólise podem ser definidas segundo as condições operacionais como segue:

Pirólise lenta: baixas taxas de aquecimento (até 2 °C/s), visando a produção de composto sólido;

Pirólise Convencional: taxas de aquecimento moderadas e superiores à pirólise lenta (até 10 °C/s), visando a produção balanceada das frações sólidas e líquidas;

Pirólise rápida: as taxas de aquecimento atingem 200 °C/s. Os vapores formados são rapidamente resfriados por condensação, visando maximizar a fração líquida de produtos;

Pirólise “flash”: as taxas de aquecimento são bastante altas (acima de 1000 °C/s), com um curto tempo de permanência (até 2 s). Utiliza partículas sólidas pequenas para maximizar as taxas de transferência de calor e a produção de compostos líquidos;

Gaseificação pirolítica: sua finalidade é maximizar a produção de gás, usando tempos de residência elevados e altas temperaturas (até 700 °C);

Pirólise sob vácuo: o material é aquecido sob vácuo para reduzir o ponto de ebulição. Evita reações químicas adversas e maximize a produção de compostos líquidos.

3.2.5 Reciclagem de Poliolefinas

O conceito de fechamento do ciclo de materiais poliolefinicos vem sendo discutido há décadas e em 2006, SCHEIRS e KAMINSKY (2006) apresentaram os benefícios potenciais da reciclagem de resíduos plásticos, utilizando esses materiais como matérias-primas. Para ser mais exata, a viabilidade da obtenção de hidrocarbonetos por decomposição térmica (pirólise ou craqueamento térmico) de poliolefinas é conhecida desde que foram descobertas, há mais de 70 anos. Inclusive, vale mencionar que em 1965, Leuna-Werke AG, um dos maiores complexos químicos da Alemanha, depositou a patente FR1457575 intitulada “*A method for the manufacture of ethylene polymers and mixed polymers of ethylene of low molecular weight and wax-like consistency as well as polymers according to those obtained by said method*”, que trata do craqueamento térmico de poliolefinas para a produção de ceras. Para este estudo, no entanto, foram utilizados apenas materiais poliméricos sem uso.

As necessidades ecológicas e econômicas para essa decomposição só passaram a ser consideradas diante do desequilíbrio ambiental e ecológico, com o aumento exacerbado de resíduos plásticos e disposição inadequada a cada ano (reportado com mais detalhes nas seções anteriores).

Poliiolefinas consistem de cadeias longas possuindo apenas uma ligação dupla na posição α . Em teoria, o craqueamento térmico leva a moléculas menores, que geralmente também possuem uma ligação dupla na posição α . A maioria dessas moléculas são, portanto, α -olefinas. A energia necessária para quebrá-las é fornecida na forma de calor, que pode ser gerado a partir da queima dos gases gerados nesse mesmo processo, o que o torna autossuficiente energeticamente (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006).

Qualquer que seja o procedimento de pirólise escolhido, os produtos contêm pelo menos 15% de gases combustíveis, que podem ser queimados para gerar calor suficiente para realizar todo o processo de pirólise. Todos os procedimentos de craqueamento que levam em conta este fato serão autossuficientes em termos de energia. Além disso, o craqueamento realizado em um vaso fechado sem pressão significativa trata-se de uma operação segura e não-poluente, adicionalmente pode ser realizada usando equipamentos simples e econômicos (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006).

É importante dizer que o craqueamento catalítico pode ser considerado apenas na fase líquida ou na fase de vapor e pode favorecer a formação de compostos de interesse. No caso da pirólise de resíduos, o craqueamento catalítico normalmente é realizado após um craqueamento ou aquecimento preliminar, agindo na conversão dos hidrocarbonetos líquidos ou na fase vapor. No entanto, os líquidos obtidos através do craqueamento de resíduos impuros estão contaminados com impurezas e em geral, pode prejudicar a operação direta. Assim, SCHEIRS e KAMINSKY (2006) reporta que o craqueamento catalítico pode ser mais eficiente como uma segunda fase, agindo somente no craqueamento do vapor obtido na primeira etapa.

A pirólise de resíduos de poliolefina limpa ou virgem pode render cerca de 90% de cera líquida rica em alcanos, que pode ser usada como diferentes produtos comercializáveis SCHEIRS e KAMINSKY (2006) ou manter o craqueamento destes vapores de pirólise, e quando necessário empregar catalisadores para a geração de produtos de interesse. O vapor final obtido é então resfriado antes de ser fracionado em uma coluna onde os componentes são devidamente separados e condensados nas faixas de interesse.

Um grande desafio que vem sendo encontrado está na possibilidade de manter o processo de pirólise de resíduos sólidos mistos em operação contínua. De fato, do ponto de vista industrial, um reator em batelada, que requer preenchimento e limpeza após cada operação não permite uma adaptação das duas fases requeridas

para todo o processo, uma vez que as etapas subsequentes, seja de craqueamento catalítico dos vapores e/ou de resfriamento das correntes de craqueamento, são essencialmente contínuas. Esse problema poderia ser revertido com o uso de vários reatores operando em paralelo; onde cada um é periodicamente parado para limpeza e enchimento enquanto os outros estão trabalhando. Esta solução técnica é absolutamente válida, mas ainda tem a desvantagem de exigir equipamentos consideráveis, se grandes quantidades de plástico residual forem tratadas (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006).

3.2.6 Uma visão geral sobre a reciclagem de filmes

Um estudo feito por USA (2017), apresenta os principais obstáculos relacionados à reciclagem de filmes e a maioria deles está relacionada ao baixo valor associado e à elevada demanda do mercado por embalagens flexíveis de difícil reciclagem. Até 2017, especialmente quando o preço do carvão, petróleo e gás natural estavam em baixa no primeiro semestre de 2016, como não visto há anos, o interesse e a demanda por plásticos “não-recicláveis” visando sua recuperação energética via pirólise foram significativamente reduzidos, o que representou um obstáculo ainda maior no desenvolvimento de tecnologias e entraves nas etapas de coleta e classificação apropriadas.

Além disso, o relatório informa que as usinas de pirólise e de combustíveis alternativos que oferecem materiais “não-recicláveis” e sem valor não teriam suficiente para o mercado de MRFs². PRFs, *plastics recovery facilities* ou plantas de recuperação de plásticos, consideram a recuperação de embalagens flexíveis que não sejam PE no sistema de reciclagem se elas representarem qualquer porcentagem considerável aceita. Os plásticos são enviados para uma usina de pirólise para a conversão em óleo. Os rendimentos de óleo de pirólise geram aproximadamente 80% da matéria-prima. Vale ressaltar que rendimentos mais baixos podem estar relacionados à presença de proporções elevadas de PET e embalagens rígidas de PVC.

A Enval, uma empresa do Reino Unido, passou a licenciar a tecnologia de um processo de pirólise induzida por microondas desenvolvida por eles. A Enval tem uma pequena planta de demonstração que é usada para mostrar aos potenciais investidores sua tecnologia. O processo da Enval foi projetado para sacolas de plástico que possuem camadas contendo alumínio. A economia do seu processo depende da recuperação das folhas de alumínio, bem como da venda de óleos combustíveis oriundos da pirólise. A Enval não apresenta sua tecnologia como uma solução para filmes metalizados porque o alumínio é pequeno demais para ser recuperado. A RSE USA acredita que a tecnologia da Enval é mais adequada para o processamento de

²Uma planta de recuperação de materiais, do inglês *Materials Recovery Facilities* (MRF), é uma instalação que utiliza resíduos residenciais mistos, classifica-os em graus de mercado e os transforma em uma parcela que possui valor de mercado para posterior comercialização.

sucata de fabricação de sacolas do que como uma solução para sacolas multicamadas pós-consumo. A RSE USA faz essa avaliação porque as sacolas feitas com papel alumínio são estimadas em menos de 5% das sacolas de PP e multicamadas vendidas, e a detecção e classificação de uma fração tão pequena não é considerada economicamente viável.

A Green Mantra Technologies, uma empresa canadense que utiliza um processo patenteado de pirólise catalítica para transformar plásticos poliolefinicos difíceis de reciclar, como sacolas, embalagens, tampas de garrafas, frascos de leite e de produtos higiênicos, em ceras, graxas de alto valor, lubrificantes e outros produtos químicos especializados. A empresa afirma que seus produtos de cera são competitivos em custo e desempenham as mesmas funções das ceras obtidas a partir de matérias-primas tradicionais à base de petróleo. Esses produtos têm uma ampla gama de aplicações nas indústrias de coberturas asfálticas e pavimentação, tintas, revestimentos, plásticos, adesivos e borrachas. A empresa concluiu recentemente a construção de uma nova fábrica para produção em maior escala, embora ainda tímida, com capacidade anual de 5000 toneladas. A empresa é seletiva nas matérias-primas, e utiliza preferencialmente cargas de polietileno e polipropileno separadas.

As principais conclusões e resultados deste relatório estão relacionados aos obstáculos financeiros (baixo valor dos combustíveis) e de infra-estrutura (poucas instalações com licenças governamentais aprovadas para tratar termicamente os plásticos “não-recicláveis”). Em relação à infraestrutura, USA (2017) não acredita que existam instalações de despolimerização ou pirólise de plásticos operando em escala comercial para plásticos pós-consumo nos EUA até 2017 atrelados a preços de energia. USA (2017) ainda reporta uma instalação de gaseificação para papel e plásticos “não-recicláveis” (trata-se de uma instalação privada, que não é conhecida por aceitar resíduos externos). Alternativamente, USA (2017) acredita que há aproximadamente 25 fornos de cimento e cal nos EUA que possuem equipamentos que permitem a combustão de plásticos “não-recicláveis” e outros combustíveis alternativos; no entanto, USA (2017) também acredita que menos de dez estão realmente aceitando e tratando esses materiais.

3.2.7 Limitações da reciclagem de plásticos pós-consumo

No processo de reciclagem de plástico pós-consumo, os resíduos constituídos predominantemente por embalagens rígidas e feitos de um único material, geralmente facilitam a coleta, separação e efetividade do processo. Materiais plásticos flexíveis, no entanto, apresentam maior dificuldade no processo de coleta e separação. A etapa de segregação é feita principalmente manualmente, requer mais experiência de reciclagem na identificação dos vários tipos de materiais (ABIPLAST, 2018) e é

fortemente afetada pela presença de contaminantes (RAGAERT *et al.*, 2017).

Cabe destacar que elementos, íons ou moléculas presentes na forma de aditivos ou como contaminantes de resíduos plásticos podem impactar os processos de reciclagem química de ao menos duas maneiras:

- A presença indesejada de alguns contaminantes na matéria-prima pode afetar o sistema de craqueamento, afetando o processo e o equipamento envolvido, causando, dentre outros problemas, corrosão e incrustação, por exemplo;
- Contaminantes podem afetar o processo de conversão da matéria-prima, tanto no craqueamento térmico como no catalítico, levando a alterações consideráveis na natureza dos produtos formados. Para a conversão termocatalítica, o problema pode ser ainda mais grave, pois os contaminantes podem atuar como veneno, prejudicando a atividade de catalisadores. Vale ressaltar que o craqueamento catalítico comumente utiliza a catálise ácida no processo de conversão. Metais alcalinos e outros compostos básicos, além de Vanádio (V) e Níquel (Ni), podem levar ao envenenamento do catalisador.

Contaminantes podem ser provenientes de diferentes fontes (BRENNAN, 2008), tais como: catalisadores, pigmentos, retardadores de chama, aditivos, matéria orgânica, mistura de polímeros, não plásticos, entre outros.

Os aditivos são componentes essenciais dos materiais poliméricos, pois melhoram as características de processamento de quase todos os plásticos industriais importantes, além disso, proporcionam a modificação das propriedades do produto de acordo com a aplicação desejada. Os aditivos constituem um grupo complexo de derivados químicos e minerais responsáveis por 15-20% em peso de qualquer produto plástico comercialmente disponível. Estes compostos desempenham um papel fundamental na melhoria das propriedades e permitem a criação de uma gama de características de desempenho únicas em plásticos, bem como protegê-los contra os efeitos do calor, clima e condições ambientais (AKOVALI, 2007).

Normalmente, os aditivos podem ser utilizados como estabilizadores (para garantir estabilidade) e plastificantes (para garantir processabilidade e boa flexibilidade), além de outras possíveis funções, como ação antimicrobiana, lubrificante, pigmentação, retardador de chama, impacto de modulação de resistência, antioxidante, entre outros (AKOVALI, 2007; MONTEIRO, 2018; PINTO *et al.*, 2012). No entanto, pouco se sabe sobre o conteúdo e a função dos constituintes inorgânicos de muitos aditivos químicos usados no processamento de materiais poliméricos, bem como os riscos que podem causar à vida e ao meio ambiente (AKOVALI, 2007).

Entre os aditivos mais importantes estão os antioxidantes, estabilizadores térmicos e fotoquímicos, à base de bário, cálcio, cádmio, magnésio, chumbo, estanho

e zinco. Além disso, verificou-se que o uso de agentes anti-bloqueio (por exemplo, trióxido de antimônio combinado com agentes orgânicos bromados), lubrificantes e modificadores de impacto são também amplamente utilizados (CADORE *et al.*, 2008).

Entre os aditivos existentes, os pigmentos e corantes usados para colorir os plásticos são potencialmente tóxicos devido à presença de metais nas moléculas. Os principais pigmentos responsáveis pela coloração branca são dióxido de titânio (TiO_2), sulfeto de zinco (ZnS), óxido de zinco (ZnO), carbonato de chumbo II ($Pb(CO_3)_2$) e hidróxido de chumbo II ($Pb(OH)_2$), enquanto os pigmentos consistem de magnetita sintética (Fe_3O_4) e sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) são responsáveis pela coloração preta (CADORE *et al.*, 2008).

Tabela 3.6 apresenta os principais contaminantes encontrados em resíduos plásticos BRENNAN (2008).

Tabela 3.6: Lista de aditivos utilizados na fabricação de plásticos e possíveis interferentes do processo.

Elementos/ Compostos	Funções
Fósforo	Aditivo. Antioxidantes secundários muito comuns, como Irgafos 168, Weston 705; alguns agentes nucleantes / clarificadores: NA-71, NA-21, Tributyl, tri-n-hexyl, or triphenyl phosphorous. Plastificante.
Si – Silício	Aditivo. Agentes antibloqueio (sílica), talco
S – Enxofre	Aditivo. Branqueador óptico
Ca – Cálcio, Na – Sódio	Aditivo. Estearato de cálcio e sódio, benzoato de sódio, agentes de nucleação / clarificadores (NA-21; HPN 68L) 68L
Zn – Zinco	Aditivo. Óxido de zinco, estearato de zinco
F – Fluor	Aditivo. Viton (derivado de PTFE) é usado como agente auxiliar de fluxo em muitas formulações de filmes de PE de metaloceno
Ti - Titânio	Gerar opacidade e pigmentação (branco). Óxido.
Mn, Sr, Fe, Ni	Organometalicos. Mn(Azul), Sr (Cromatos), Fe (Pigmento), Ni (Complexo), Silanos
Ba, Cd, Mg, Ca, Sr, Al, Zn and Pb	Sais de ácidos orgânicos (surfactantes); lauratos ou maleatos
Pb, Si, Zn, B, P	Sais de ácidos inorgânicos (estabilizantes). Pb (carbonatos), Pb (sulfatos), PbSi complexos, borato de zinco, retardante de chama fosfato
Pb	Absorventes UV. Pb (fosfetos)
S, B, Na, Cu, Fe, Zn, Mn, Ca, Li, Al, Cr, Hg	Outros

Tabela 3.6 continuação da página anterior.

Elementos/Compostos	Funções
AsF5, I2, SbF5, AlCl3, ZrCl4, MoCl5 and WCl5	Dopantes
NH3 – Amônia	Produto indesejado. Proveniente da pirólise de contaminantes nitrogenados.
Estireno e aromáticos	Sub-produtos que podem ser indesejados, dependendo da aplicação. Proveniente de polímeros estirênicos.

3.2.8 Desafios associados à pirólise

De acordo com RAGAERT *et al.* (2017), embora a pirólise seja uma tecnologia simples, só é economicamente viável quando realizada em grandes volumes atualmente. Isso implica que hoje, apenas os polímeros mais comuns e suas misturas são apropriados para a conversão em monômeros ou correntes para aplicações como combustíveis ou indústrias petroquímicas. PE, PP, PS e PVC encontram-se entre esses polímeros. Outros resíduos plásticos constituem uma parcela menos expressiva na corrente residuária e, portanto, a valorização específica desses fluxos não contribuem significativamente para a instalação de plantas de larga escala, como uma usina de pirólise. Isso está relacionado principalmente à complexidade das etapas preliminares que envolvem a separação de misturas complexas. Atualmente, a destilação é a técnica mais promissora para a purificação dos produtos e monômeros obtidos na fração líquida formada. Em alguns casos, tecnologias complexas de separação são necessárias, como é o caso da recuperação de certos aromáticos. Além disso, as especificações rigorosas relacionadas a pureza dos monômeros implicam que são necessárias grandes torres de destilação, com elevada eficiência. No entanto, essas dificuldades poderiam ser revertidas se o processo de pirólise fosse integrado a um complexo de olefinas já existente, possibilitando a redução drástica dos custos iniciais de investimento referentes à etapa de construção da planta.

A presença de PVC é outro grande desafio encontrado no processo de pirólise de resíduos plásticos. Por ser um dos principais constituintes de filmes frequentemente utilizados em embalagens de alimentos, o PVC pode ser encontrado em grandes quantidades nas correntes residuárias. Desta forma, recomenda-se fortemente uma etapa de pré-tratamento do resíduo com aquecimento (inferior ao utilizado no processo de pirólise) para fusão e degradação do PVC, não afetando outros plásticos. O cloreto remanescente da degradação segue para um neutralizador, onde ocorre a reação via adição de $CaCO_3$, CaO , $NaHCO_3$, $Na_2(CO_3)_2$ ou NH_3 RAGAERT *et al.* (2017).

Além disso, de acordo com RTI (2012) o processo de pirólise cria resíduos, in-

cluindo carvão, sílica, cinzas e outros sólidos inorgânicos. Alguns desses resíduos podem ser reutilizados enquanto a quantidade remanescente deve ser descartada em um aterro. Um grande problema é que esta quantidade pode chegar a 20% da matéria-prima total usada no processo, o que implica em esforços que otimizem o máximo da conversão das amostras residuárias, minimizando a geração de resíduos sólidos de processo.

Outra questão que deve ser levada em consideração encontra-se na dificuldade em escolher um local devido ao uso concorrente das terras. É possível que a instalação de manuseio e reciclagem de RSU não tenha compatibilidade com a área circundante e problemas relacionados ao montante de lixo, odor, tráfego, ruído e poeira também devem ser avaliados (RTI, 2012).

Por outro lado, embora os problemas sumariamente reportados existam, a tecnologia de pirólise é capaz de estar em conformidade com uma série de padrões de emissão e funcionamento, e ainda se mostra como a opção mais viável para o gerenciamento de resíduos sólidos e solução para o fechamento do ciclo do plástico.

3.2.9 Análise ambiental e econômica sobre pirólise

Informações sobre emissões causadas por plantas de pirólise são encontradas descritas de maneira aprofundada no relatório “*Comparison of Plastics-to-Fuel and Petrochemistry Manufacturing Emissions to Common Manufacturing Emissions*” (COMPANY, 2017) e no artigo publicado como “*Life-cycle analysis of fuels from post-use non-recycled plastics*”, escrito por BENAVIDES *et al.* (2017). Os dados mostram que as tecnologias que envolvem a conversão de “Plásticos a óleos e petroquímicos” apresentam emissões atmosféricas abaixo dos níveis regulamentados, e na maioria dos casos, abaixo dos níveis de emissões das indústrias petroquímicas.

Essas tecnologias oferecem uma maneira única de recuperar matérias-primas, que atualmente estão sendo descartadas e aterradas de maneira indevida do ponto de vista econômico, social e ambiental, uma vez que é comprovada a possibilidade de agregar valor a esses tipos de resíduo, convertendo-os em produtos de interesse e energia. Além disso, as tecnologias de conversão de plásticos a combustíveis, conhecida como *plastis to fuel* (PTF), podem produzir uma variedade de produtos úteis com um perfil de emissões comparável a geradores de energia.

Para complementar, uma análise aprofundada foi feita por DUALIBE *et al.* (2019) que apresenta o estudo sobre reciclagem química de uma maneira ampla, trazendo o estado-da-arte das diferentes tecnologias neste campo e abordando a avaliação do ciclo de vida (ACV) como estratégia de tomada de decisão quando compara por exemplo a pirólise com as diferentes formas de disposição de resíduos plásticos mais comumente empregadas (como reciclagem mecânica, incineração e

aterramento, por exemplo). Segundo os autores, o uso do catalisador em processos de craqueamento, que sempre foi bastante incentivado na literatura por propiciar ganhos energéticos, se mostrou pouco vantajoso, e dependendo do processo, a reação catalítica pode levar a um *blend* de produtos que geram maior impacto ambiental, sendo portanto menos favorável que o processo térmico, para o caso da pirólise de HIPS, reportado por VAZ DE MIRANDA (2016), cuja pirólise térmica resultou em maior recuperação do monômero estireno, produto de elevado valor agregado para o mercado, enquanto a pirólise catalítica levou à geração de compostos de maior toxicidade, como benzeno, etilbenzeno e tolueno. No estudo de comparação das degradações térmica e catalítica do PEAD, também foi possível observar que o uso do catalisador favoreceu a formação de correntes gasosas que resultaram em impactos ambientais não desejados a pirólise.

Outro ponto de suma importância apresentado por DUALIBE *et al.* (2019) reitera que a opção de disposição em aterro é ambientalmente menos favorável que o encaminhamento dos resíduos plásticos à reciclagem química por pirólise, confirmando o que vem sendo falado até o momento. Este estudo tem enorme importância, uma vez que o aterro sanitário ainda é a opção mais utilizada no Brasil e em outros países, como os EUA. Além disso, foi mostrado que a carga orgânica misturada com resíduos poliméricos não prejudica as reações de pirólise e pode melhorar o processo, em termos de avaliação de impactos ambientais, um resultado bastante satisfatório, uma vez que uma das etapas que mais gera impactos ambientais está no pré-tratamento e lavagem dos resíduos, em que o uso da água é essencial.

Além disso, um relatório disponibilizado por RTI (2012) investigou a gama de tecnologias emergentes de conversão de resíduos que utilizam plásticos como a totalidade ou parte de suas matérias-primas. O foco do estudo foi relatar os aspectos ambientais das tecnologias, usando uma abordagem de ciclo de vida, e relatar o que se sabe sobre a economia dessas tecnologias. As tecnologias de conversão de resíduos de interesse particular e que apresentaram melhores resultados foram a pirólise e a gaseificação.

3.3 Pirólise: uma alternativa?

Uma análise detalhada sobre a pirólise demonstrou seu potencial como solução para fechar o ciclo dos resíduos plásticos, por meio de sua degradação em químicos de interesse. A flexibilidade desta tecnologia pode abranger uma vasta gama de plásticos mistos de baixa qualidade, como embalagens flexíveis e outros materiais plásticos, que não são facilmente tratados pela reciclagem mecânica.

O processamento via pirólise visa a quebra das cadeias poliméricas em frações de hidrocarbonetos por meio de processamento térmico, com ou sem catalisador.

Embora várias tecnologias estejam em desenvolvimento, a pirólise apresenta grande potencial, porque mostra-se capaz de processar uma ampla gama de resíduos plásticos mistos de baixa qualidade, o que pode ser particularmente útil para o processamento de embalagens flexíveis, uma parte importante do fluxo de resíduos, que os atuais processos de reciclagem mecânica não conseguem lidar bem (HUNDERT-MARK *et al.*, 2018).

Apesar do potencial emprego em escala comercial, a pirólise ainda não é amplamente utilizada. Protótipos bem-sucedidos já estão em funcionamento, no entanto fatores como operacionalidade de forma contínua e a presença de contaminantes representam desafios para sua aplicação massiva. A presença de contaminantes incrustados na matriz polimérica pode dificultar a limpeza e a separação de diferentes tipos de plástico e é uma das causas prejudiciais para a reciclagem química, uma vez que pode reduzir a qualidade do material reciclado. Dentre as soluções encontradas para superar esses desafios encontram-se:

- A pirólise catalítica: catalisadores diversos podem melhorar a qualidade dos produtos obtidos, além de reduzir tempo e temperatura de processamento;
- Uso de processos hidrotérmicos no óleo, que podem remover diversas impurezas, tais como compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados;
- Uma etapa de pré-tratamento do material plástico residuário para remoção de contaminantes ácidos, como é o caso do PVC, sujidades e até mesmo silício, que pode ter inúmeras fontes de contaminação;
- Melhorias no design do reator;
- Desenvolvimento de catalisadores com alta seletividade visando os produtos de interesse.

Por fim, considerando-se a necessidade de maior compreensão de sistemas em maior escala e levando-se em conta as informações adquiridas na etapa de prospecção tecnológica, entende-se que um aparato viável para um sistema de escala piloto consiste em:

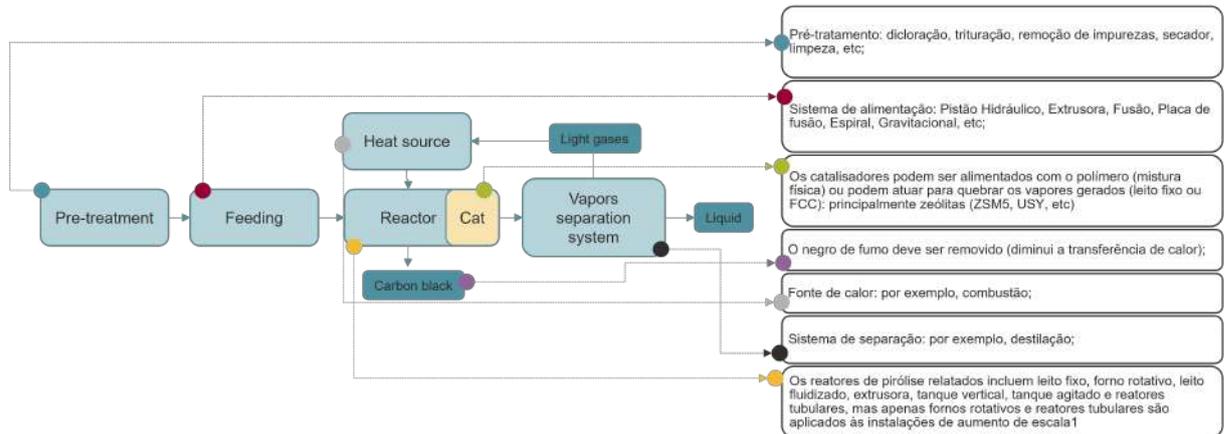


Figura 3.18: Aparato proposto para uma unidade de pirólise.

Sabendo disso, uma unidade piloto foi projetada e montada no laboratório para avaliar o processamento de plásticos (descrita em Seção 4.6). Como o espaço é um limitante, foi proposto um sistema com operação em batelada constituído por um reator de mistura, onde ocorre a vaporização do plástico (a primeira etapa de aquecimento). Caso seja necessário pré-tratamento, esta etapa deve ser conduzida antes de iniciar a reação. A alimentação é feita de modo manual com o material já cominuído. A fonte de aquecimento utilizada é elétrica. Catalisadores podem ou não ser utilizados. Em caso de pirólise catalítica, ela pode ser feita de três formas: 1 estágio (catalisador em mistura física com polímero), 2 estágios (catalisador em reator tubular em série) ou um sistema misto que considere estágios 1 e 2. Por fim, há um sistema de condensação em série dos vapores gerados e coleta de duas frações de líquidos (leve e pesada) e de gases. Os resíduos sólidos são recolhidos apenas ao final das reações.

Capítulo 4

Metodologia experimental

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais adotados para a realização dos ensaios de pirólise propostos para este estudo, incluindo os materiais, equipamentos e descrição das técnicas de caracterização das matérias-primas e produtos.

4.1 Materiais

- Nitrogênio, fornecido pela AGA com 99,999% de pureza, utilizado para inertezação da atmosfera reacional;
- Ar comprimido, utilizado para queima e limpeza do reator após as reações de pirólise e para a determinação do coque presente nos catalisadores após as reações de pirólise catalítica;
- Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para a limpeza das vidrarias após os ensaios de pirólise;
- Álcool etílico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, usado como solvente no preparo das amostras para análise (quando necessário);
- Diclorometano P.A., fornecido pela Merck, usado como solvente no preparo das amostras para análise (quando necessário);
- Padrão de alcanos número 5080-8716/CM-3499 fornecido pela Agilent Technologies para a viabilização da quantificação das amostras analisadas utilizando-se GC-MS;
- Padrão de alcanos número 5080-8755 fornecido pela Agilent Technologies para a viabilização da quantificação das amostras analisadas utilizando-se GC/FID-TCD;

- Padrão de alcanos número 5080-8756 fornecido pela Agilent Technologies para a viabilização da quantificação das amostras analisadas utilizando-se GC/FID-TCD;
- Padrão de alcanos número 5190-0519 fornecido pela Agilent Technologies para a viabilização da quantificação das amostras analisadas utilizando-se GC/FID-TCD;
- Péletes polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), , usados como carga de alimentação nos ensaios de pirólise;
- Péletes de polietileno de alta densidade (PEAD), , usados como carga de alimentação nos ensaios de pirólise;
- Péletes de polipropileno (PP) , usados como carga de alimentação nos ensaios de pirólise;
- Resíduos marinhos provenientes da Baía de Guanabara, recolhidos na Enseada Ilha do Fundão com o auxílio do Laboratório de Dinâmica de Sedimentos Coesivos (LDSC) da Área de Engenharia Costeira e Oceanográfica (AECO/COPPE);
- Resíduos plásticos após triagem, fornecidos pela companhia Estre Ambiental;
- Zeólitas fornecidas pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. (FCC S.A.); e pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes/Petrobras);
- Catalisador formatado CatX (usado como referência) utilizado comercialmente em planta de pirólise de larga escala;
- Catalisadores formatados Cat3 e Cat8 obtidos por doação pela FCC S.A.;
- Seringas descartáveis de 10,0 mL sem agulha (SR – Saldanha Rodrigues LTDA.), utilizadas no preparo das amostras para análise cromatográfica;
- Membrana para filtração Millex[®] de 0,22 μm , utilizada no preparo das amostras para análise cromatográfica;
- Balanças analíticas (BEL Equipamento Analíticos LTDA, modelo M214A com capacidade de até 210 g; BEL Equipamento Analíticos LTDA, modelo 3102 com capacidade de até 3100 g), usadas para a pesagem de vidrarias, reagentes e produtos;

- Peneiras (BERTEL Indústria Metalúrgica LTDA), para homogeneizar a granulometria dos catalisadores utilizados;
- Bolsas coletoras do tipo Tedlar[®], utilizadas para a coleta dos produtos gasosos oriundos dos processos de pirólise.

4.2 Coleta dos resíduos marinhos - parceria LDSC/AECO/COPPE

As amostras oriundas de detritos marinhos, provenientes da Enseada da Ilha do Fundão (Região da Baía de Guanabara) (Figura 4.1(a)) foram coletadas na encosta da ilha (Figura 4.1(b)), conforme localização apresentada na Figura 4.1.



(a) Ilha do Fundão, Enseada da Ilha do Fundão – Baía de Guanabara (RJ). Fonte: Google Earth. (b) Ponto de coleta. Fonte: Autoria Própria.

Figura 4.1: Localização do ponto de coleta de detritos marinhos na Ilha do Fundão (RJ).

As amostras coletadas continham materiais plásticos diversos, rígidos e flexíveis, tais como isopor, embalagens, sacolas plásticas, filmes, copos, dentre outros (Figura 4.2(a)). Materiais separados são apresentados na Figura 4.2(b).

4.3 Coleta dos resíduos provenientes de lixo urbano - parceria Estre Ambiental

As amostras provenientes de resíduos sólidos urbanos (RSU) foram obtidas em colaboração com a Estre Ambiental (Figura 4.3). O resíduo coletado (Figura 4.3(a)) oriundo de domicílios, comércios e resíduos industriais não-perigosos (Classe IIA e IIB) passam por triagem e homogeneização mecânica para se obter a melhor proporção entre materiais secos e úmidos. Os caminhões dedicados levam o material para a



(a) Amostras dos resíduos plásticos provenientes da encosta da Ilha do Fundão.



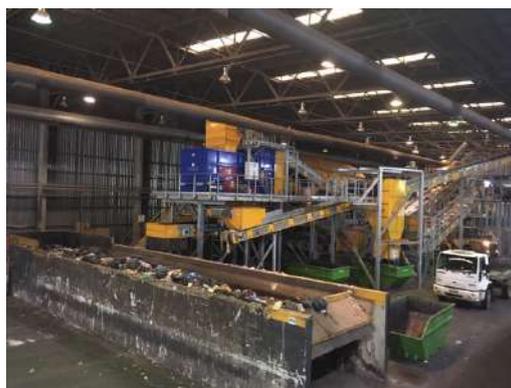
(b) Materiais separados após a coleta.

Figura 4.2: Amostra dos materiais residuários, provenientes da Baía de Guanabara (RJ). Fonte: Autoria própria.

central, onde é despejado por um trator numa máquina denominada *Tiranossauro*, que rasga os sacos e conduz o conteúdo por esteiras mecânicas até um separador, que faz a seleção dos resíduos por tamanho e depois por forma. Em seguida, os resíduos seguem diferentes rotas na estação de triagem (ver Figura 4.3(b)).



(a) Resíduos sólidos urbanos sem prévia separação.



(b) Área de triagem da empresa Estre Ambiental (SP).

Figura 4.3: RSU e área de triagem da Estre Ambiental. Fonte: Autoria própria.

Os materiais são então encaminhados por leitores ópticos, onde são selecionados os diferentes tipos de plástico e por separadores magnéticos e não-magnéticos para metais ferrosos e não-ferrosos. Por fim, é feita a separação manual do restante dos materiais (Figura 4.4(a)). Papel, alumínio, plástico, vidro e outros, compactados, seguem para as indústrias que o utilizam como matéria-prima em seus processos produtivos. A Central Mecanizada de Triagem pode separar uma quantidade de material reciclável bem maior do que a separação manual. Dessa forma, consegue proporcionar a valorização a uma grande quantidade de resíduos que poderia parar nos aterros (ESTRE, 2017).

Além disso, a separação possibilita reaproveitar o que não é orgânico e nem

reciclável, transformando-o em um combustível derivado de resíduos (CDR) e proporciona a obtenção de uma nova cadeia de valor. Na prática, por possuir poder calorífico suficiente para a operação, o CDR é usado para alimentar fornos da indústria cimenteira, caldeiras e usinas de biomassa (ESTRE, 2017).

A carga polimérica flexível constituída basicamente por polietileno (PE) é separada (ver Figura 4.4(b)), no entanto, ainda não possui um destino bem definido. Este material não é enviado para recicladoras, e embora apresente elevado poder calorífico, pode ser considerado nobre para ser usado como combustível. Sendo assim, considerando seu grande potencial reciclador, foi selecionado para avaliar sua capacidade de conversão a novas matérias-primas, via pirólise.



(a) Esteiras para separação manual de materiais na empresa Estre Ambiental (SP).



(b) Área de triagem e coleta de polímeros de plástico filme visando enriquecimento de PE.

Figura 4.4: Áreas de triagem de plásticos pós-consumo da empresa Estre Ambiental. Fonte: Autoria própria.

4.4 Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo

A fragmentação de sólidos, também conhecida como cominuição, é uma operação unitária que promove a redução do tamanho de sólidos, por meio de ação mecânica.

Os detritos marinhos previamente coletados (Seção 4.2), foram cominuídos, com o auxílio de um moinho de facas (Primotécnica (ver Figura 4.5), modelo P1003, série SBC 3/2, número 04.0880.96, 220 V, H.P. 5, potência 4 kW). Os ensaios de cominuição dos polímeros foram realizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ).

Os resíduos sólidos urbanos (Seção 4.3), oriundos da triagem realizada na Empresa Estre Ambiental, foram enviados já cominuídos (a Figura 4.6 mostra como o resíduo foi recebido).



Figura 4.5: Moinho de facas (e suas especificações) utilizado na cominuição das amostras residuárias (IMA/UFRJ).



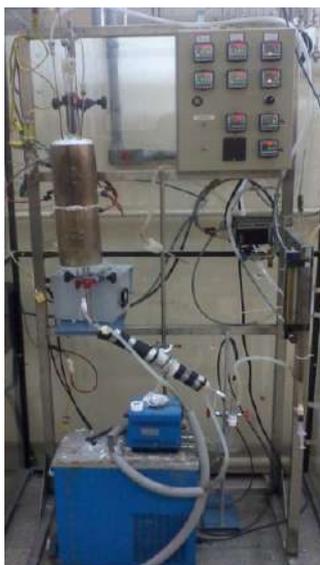
Figura 4.6: Material cominuído oriundo de RSU enriquecido com PE após triagem na unidade Estre Ambiental.

4.5 Ensaios de pirólise: degradação térmica e catalítica

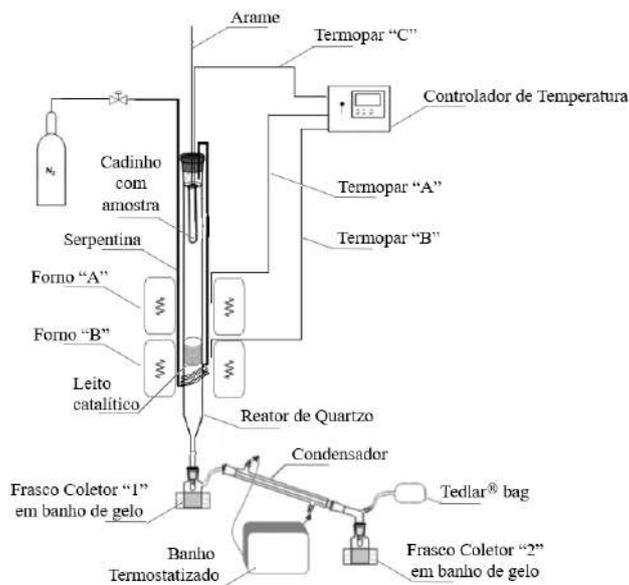
4.5.1 Unidade de Bancada

Os ensaios experimentais foram conduzidos na unidade de pirólise apresentada detalhadamente na Figura 4.7. O sistema consiste de um reator tubular de quartzo, com 3 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento. A carga de entrada composta por polímero (cerca de 8,0 gramas), é depositada no interior de um cadinho cilíndrico de quartzo, com 2 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento. O cadinho é suspenso por um arame e fica posicionado acima dos fornos, antes do início da reação.

O reator de quartzo é colocado no interior de dois fornos elétricos cilíndricos “A” e “B”, e isolado com lã de vidro, de modo a evitar perda de calor. Dois termopares (“A” e “B”) são acoplados aos fornos e direcionados a um controlador de temperatura. Na saída do reator localiza-se um coletor “1” resfriado (para reter as frações pesadas



(a) Unidade de Pirólise.



(b) Esquema da Unidade Reacional.

Figura 4.7: Unidade de pirólise (NUCAT/PEQ/COPPE). Fonte: Autoria própria.

e evitar entupimento das conexões), seguido por um condensador reto e um kitassato submerso (coletor “2”) também em banho termostatzado (cerca de 5 °C), que têm por finalidade condensar os vapores de pirólise e coletar toda a fração condensável. Um precipitador eletrostático é utilizado no interior do kitassato coletor “2”, visando o favorecimento da condensação dos vapores. Os gases da corrente de saída são coletados em sacos do tipo bag Tedlar[®], para posterior análise cromatográfica.

A rolha do reator é composta por uma haste que suporta o cadinho de quartzo contendo a carga de alimentação e um termopar (“C”), que se encontra conectado a um *datalogger* (Série USB-501-TC-LCD, da Measurement Computing). Este equipamento é programado para coletar a temperatura da amostra a cada 10 segundos, possibilitando a obtenção do perfil de aquecimento da amostra.

Uma serpentina que envolve o reator é responsável pelo aquecimento prévio do gás nitrogênio, que inertiza o meio e proporciona o arraste dos vapores gerados. A vazão de gás N_2 foi variável dependendo do objetivo do ensaio, podendo ser definida de 50 a 110 ml min⁻¹. Antes das reações, é realizado um teste de estanqueidade no sistema, que em seguida é purgado para garantir a ausência de vazamentos e a remoção completa de oxigênio do sistema, respectivamente.

Uma vez determinada a temperatura operacional, os fornos são programados e aquecidos até atingir a temperatura almejada. Após sua estabilização por cerca de 10 minutos, o cadinho de quartzo, contendo a carga de alimentação, é abaixado até o centro do forno “A”, dando início à reação de pirólise. Um esquema ilustrativo do procedimento descrito pode ser visualizado na Figura 4.8. O tempo reacional foi padronizado para ocorrer ao longo de 30 minutos, visando garantir a completa

degradação do material.

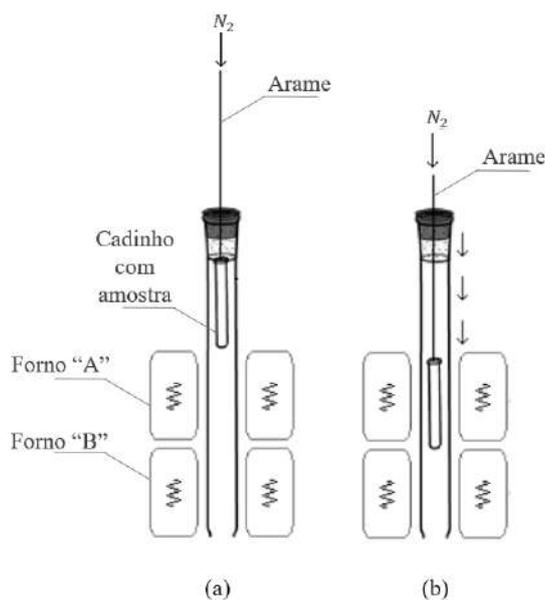


Figura 4.8: Esquema ilustrativo do reator durante procedimento experimental: (a) *cadinho posicionado acima dos fornos antes do início da reação*; (b) *cadinho direcionado para o centro dos fornos indicando o início da reação*.

Finalizada a reação, o resfriamento gradual dos fornos é iniciado, ainda sob corrente de N_2 , até se alcançar a temperatura ambiente.

Na sequência, o reator de quartzo, o tubo do condensador, os coletores (contendo a fração condensável) e o cadinho de quartzo (contendo o resíduo sólido) são devidamente pesados, para a determinação dos rendimentos das frações sólida e líquida dos produtos. A fração gasosa é coletada em um recipiente do tipo bag Tedlar[®]. Todas as frações são analisadas e caracterizadas posteriormente.

A quantidade de gases produzida foi determinada por diferença e as frações líquida e sólida foram quantificadas por balanços de massa, determinados pelas diferenças entre as massas final e inicial das vidrarias envolvidas no processo. A etapa de quantificação dos produtos gerados encontra-se descrita na Seção 4.5.3.

Pirólise catalítica

Para as reações de degradação catalítica, a pirólise é feita em dois estágios (Figura 4.10). O primeiro ocorre no forno “A”, onde a reação de pirólise térmica acontece, gerando vapores que seguem para o segundo estágio. Neste ponto, os vapores entram em contato com o catalisador, que encontra-se em leito fixo, e a pirólise catalítica ocorre. A descrição desses vapores pode ser observada no esquema da Figura 4.9.

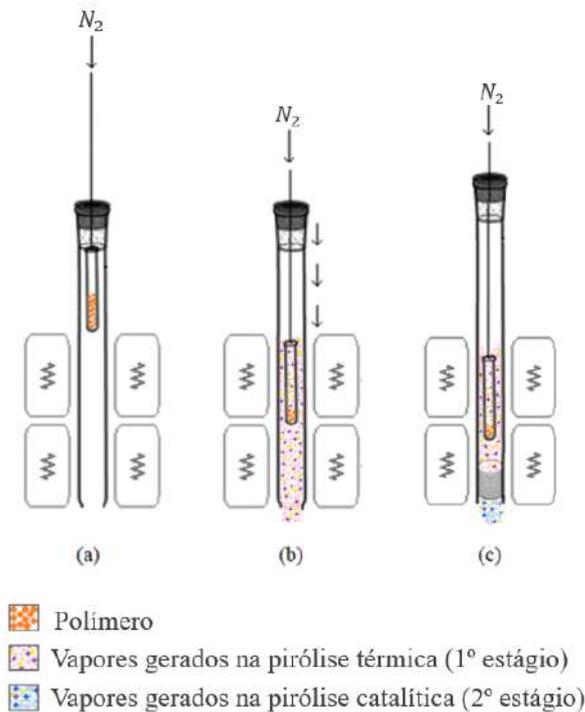


Figura 4.9: Esquema dos produtos envolvidos na pirólise: (a) polímero (antes de iniciar a pirólise); (b) vapores gerados ao longo da reação de pirólise em um estágio e (c) em dois estágios.

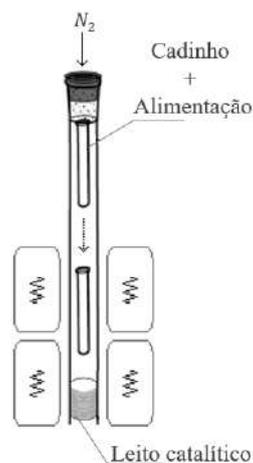


Figura 4.10: Esquema do reator utilizado para as reações realizadas com o emprego de catalisador em leito fixo.

Ao final da reação, além da determinação das frações produzidas, foi possível especificar o teor de coque via gravimetria, fechando o balanço de massa.

Para os ensaios envolvendo mistura física, tanto o catalisador como a alimentação (matéria a ser pirolisada) foram dispostos no interior do cadinho de quartzo. Catalisador e alimentação são previamente misturados e então inseridos no cadinho de quartzo. Para as reações de pirólise catalítica foram empregadas as mesmas

quantidades.

Ao final da reação, pesam-se os componentes da unidade, como descrito previamente, no entanto, não é possível separar as frações de catalisador, coque e resíduo sólido, uma vez que todos ficam juntos no cadinho de alimentação.

4.5.2 Unidade Piloto

Para este estudo foi utilizada a unidade piloto em dois estágios projetada pela equipe do projeto “Desenvolvimento da Economia Circular: do resíduo plástico ao produto químico” que envolveu as empresas Braskem S.A., Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. (FCC S.A.), o Instituto SENAI de Inovação e o Laboratório Enge-Pol/COPPE/UFRJ. A imagem é apresentada em Figura 4.11 e esquematizada na Figura 4.12 (pirólise em dois estágios) e na Figura 4.13 (pirólise em um estágio).



Figura 4.11: Unidade piloto de pirólise.

As *tags* utilizadas nos esquemas são descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Descrição das *tags* utilizadas em Figura 4.12 e Figura 4.13.

Tag	Descrição
T-01	Termopar " <i>skin</i> " - parede reator R-01
T-02	Termopar fase gás - entre R-01 e R-02
T-03	Termopar interno - interior de R-01
T-04	Termopar de R-02 ou do " <i>by-pass</i> "

Tabela 4.1 continuação da página anterior.

Tag	Descrição
T-05	Termopar da saída de C-01
T-06	Termopar da saída de C-02
T-07	Termopar da entrada de Nitrogênio
T-08	Termopar do Banho Termostático de C-02
R-01	Reator de mistura com agitação (1 ^o estágio)
R-02	Reator catalítico para leito fixo (2 ^o estágio)
By-pass	Módulo utilizado como tubulação (ausência de catalisador)
C-01	Condensador haletado com chicanas (temperatura ambiente)
C-02	Condensador com chicanas ligado a banho termostático (T=10 °C)
V-01	Vaso coletor 01 (pesados) - fração de condensados após C-01
V-02	Vaso coletor 02 (leves) - fração de condensados após C-02

O sistema consiste de uma unidade modular, que pode ser montada conforme a necessidade da operação. O reator tanque (R-01) de 6 litros possui uma pá agitadora (máximo 60 rpm), que possibilita a homogeneização do material alimentado.

Antes de qualquer ensaio, é realizado um teste de estanqueidade, que visa verificar se o sistema está devidamente vedado e sem vazamentos. Para isso, nitrogênio é inserido até que o sistema atinja a pressão de 10 bar. Para que o teste tenha êxito, é preciso que a pressão se mantenha por 15 minutos. Caso haja alguma queda de pressão, é realizada a identificação dos pontos de vazamento, a unidade é despressurizada, e em seguida é realizada a manutenção e remontagem. O teste é realizado até que não se verifique nenhum vazamento.

Para iniciar o teste, a vazão de nitrogênio é regulada para $200\text{mL}/\text{min}$ e o aquecimento da linha é ativado. A sua temperatura é monitorada (T-07) com o objetivo de evitar que nitrogênio entre no reator a temperatura ambiente. A carga de entrada composta por polímero virgem (cerca de 2 quilogramas) ou plástico residual cominuído (cerca de 900 gramas), é inserida no reator. A temperatura do reator é controlada pelo termopar que fica localizado na parede de R-01, denominado T-01 "*skin*". Após T-03, localizado no interior do reator, atingir 200 °C assume-se que o polímero já encontra-se fundido, e a agitação é ligada.

Em R-01 ocorre o primeiro estágio da pirólise, onde o material é submetido a uma temperatura de até 500 °C para favorecer a completa degradação do resíduo. Para estudar a **pirólise catalítica (em dois estágios) ou catalítica com *upgrade* (quando há ainda mistura física entre catalisador e polímero em R-01)**, o módulo de R-02 é instalado no local, conforme esquematizado em Figura 4.12. Os vapores gerados em R-01 seguem por uma tubulação isolada (temperatura registrada

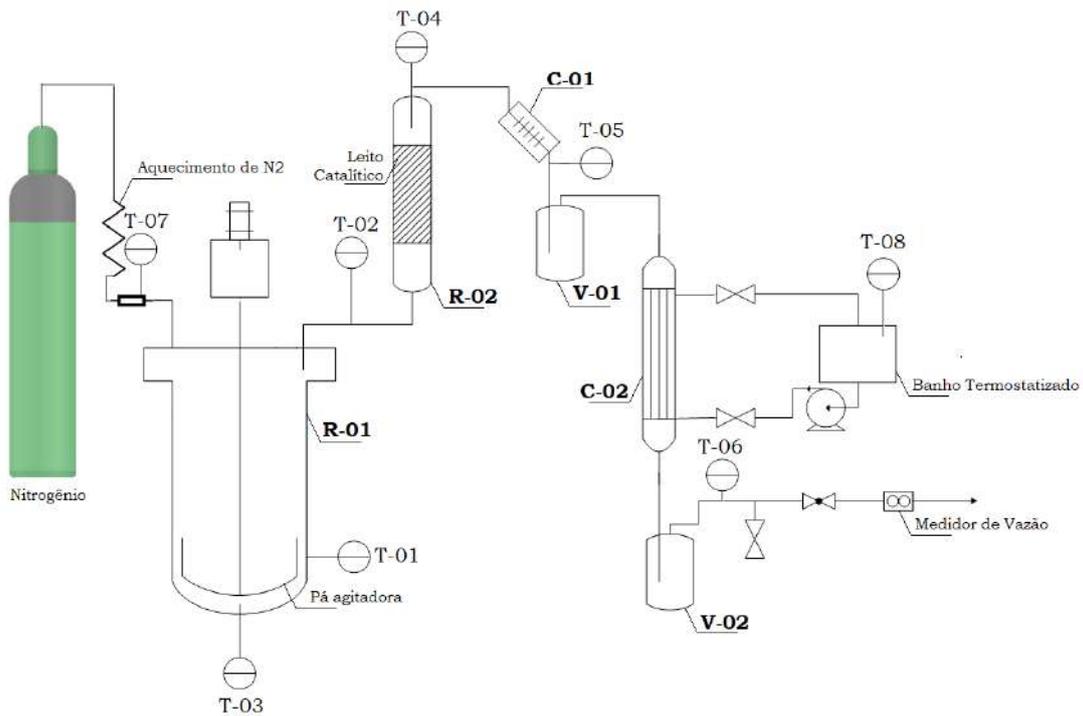


Figura 4.12: Fluxograma da unidade piloto de pirólise - configuração em dois estágios.

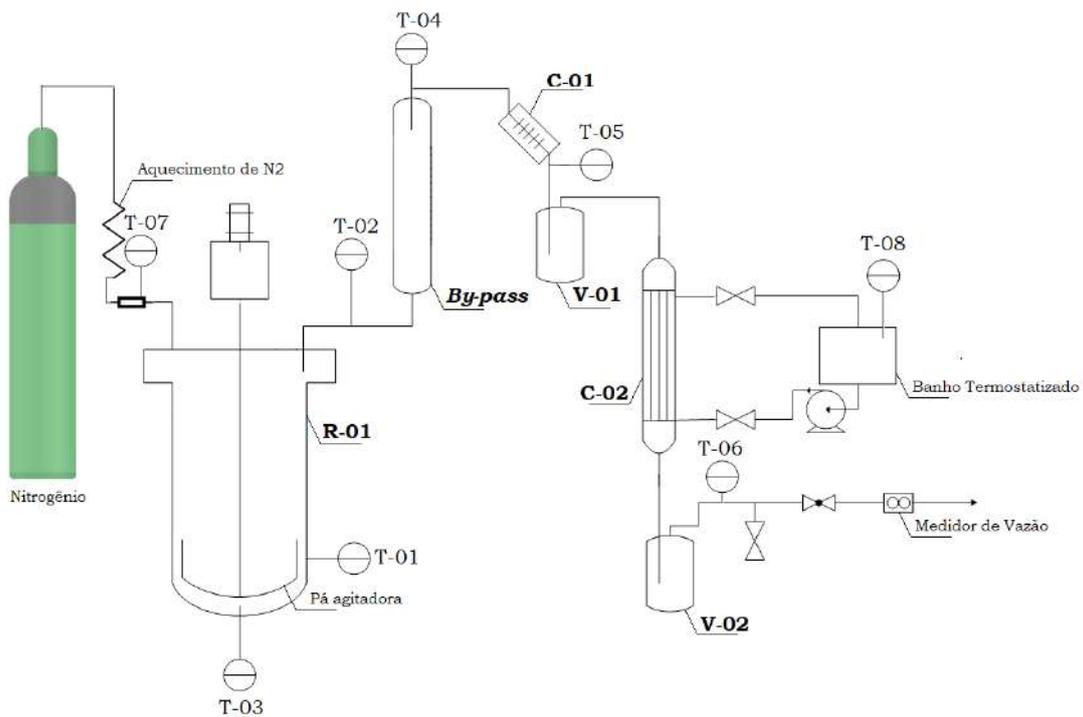


Figura 4.13: Fluxograma da unidade piloto de pirólise - configuração em um estágio (com módulo *by-pass*).

em T-02) até o reator catalítico R-02, onde o catalisador formatado é depositado em leito fixo (representação em Figura 4.14), possibilitando o segundo estágio reacional.

A temperatura de R-02 é controlada por T-04 (se mantém a 450 °C), que fica em contato com o leito.

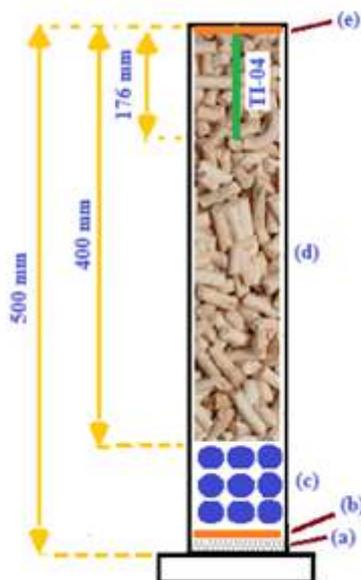


Figura 4.14: Montagem do leito de R-02. (a) Grade metálica, (b) Fina camada com lã de rocha/quartzo, (c) Primeira camada: esferas ($d=100$ mm), (d) Segunda camada: catalisador formatado (cerca de 150 g) e (e), Fina camada com lã de rocha/quartzo.

Para estudar a **pirólise térmica (em apenas um estágio) ou catalítica (quando há apenas mistura física entre catalisador e polímero em R-01)**, o módulo de "by-pass" é instalado no local, conforme esquematizado em Figura 4.13. O módulo fica sob isolamento e a temperatura é monitorada por T-04.

Independente do sistema instalado (módulo "by-pass" ou R-02), os vapores chegam em C-01, onde ocorre a primeira troca térmica (temperatura ambiente) em um condensador haletado com chicanas. A temperatura dos gases/condensados de saída são monitorados por T-05. Os condensados (mais pesados) são coletados no primeiro coletor, denominado V-01. O que não é condensado em V-01 segue para o segundo condensador com chicanas (C-02), cuja temperatura do banho é controlada em cerca de 10 °C e monitorada por T-08. Os condensados (mais leves) são então coletados em V-02. Os gases não condensados no segundo coletor seguem para a coleta/exaustão e seu fluxo é monitorado em um medidor de vazão, que possibilita determinar a quantidade de gás gerada.

Finalizada a reação, o resfriamento gradual dos fornos é iniciado, ainda sob corrente de N_2 , até se alcançar a temperatura ambiente.

Na sequência, a unidade é desmontada, as chicanas (C-01 e C-02), as frações condensáveis (V-01 e V-02) e o sólido (R-01) são devidamente pesados para a determinação dos rendimentos das frações sólida e líquida dos produtos. O catalisador de

R-02 é recuperado para a determinação de coque (conforme descrito em Seção 4.5.4), que também passa a integrar o balanço de massa do sistema da saída. A fração gasosa é determinada com o auxílio do medidor de fluxo, que permite recuperar a totalização mássica de gás gerada. O gás, quando coletado, é armazenado em uma bolsa do tipo bag Tedlar[®]. As frações são analisadas e caracterizadas posteriormente. A diferença do balanço de massa é atribuída a possíveis incrustações que ficam nas tubulações da unidade.

Para os ensaios envolvendo mistura física, tanto o catalisador como a alimentação (matéria a ser pirolisada) são previamente misturados e então dispostos no interior de R-01. Como não é possível separar catalisador e resíduo, admite-se que a quantidade final de catalisador é igual à da entrada, sem considerar o coque.

4.5.3 Quantificação dos produtos obtidos

Para a determinação dos rendimentos dos produtos gerados (frações sólida, líquida e gasosa), foram realizados cálculos de balanço de massa, de modo a determinar o acúmulo de material gerado. Para isto, realizou-se a subtração das massas final e inicial das vidrarias envolvidas no processo (reator de quartzo (com ou sem catalisador), tubo do condensador, cadinho de quartzo, coletores), conforme mostra a Equação 4.1.

$$m_{\text{Saída}} - m_{\text{Entrada}} = 0 \quad (4.1)$$

Por limitações operacionais, não foi possível quantificar a fração gasosa, como feito com os demais produtos gerados. No entanto, foi possível estimar a quantidade de gases, em massa, obtida no processo, assumindo-se as hipóteses que seguem:

- i) O balanço de massa, descrito na Equação 4.1, deve ser nulo, caso não haja uma perda no processo;
- ii) O sistema é perfeitamente isolado; conseqüentemente, toda perda observada é atribuída à produção da fração gasosa.

Assim, a Equação 4.1 pode ser reescrita na forma da Equação 4.2, fornecendo a quantidade em massa dos gases gerados no processo. A fração gasosa, em termos percentuais, pode ser obtida segundo a Equação 4.3.

$$m_{\text{Saída}} - m_{\text{Entrada}} = \text{Perda} = m_{\text{Gases}} \quad (4.2)$$

$$G = \text{Gases } (\%) = \frac{100\%}{m_{\text{Entrada}}} \times m_{\text{Gases}} \quad (4.3)$$

Sabendo que $m_{\text{Entrada}} = m_{\text{Saída}}$, sendo que a alimentação é dada pela massa de polímero ou polímero/biomassa carregada no início do experimento, e que o acúmulo é obtido a partir da diferença entre a massa de saída e entrada da vidraria, g , conforme descrito pela Equação 4.4, é possível determinar a quantidade dos produtos oriundos da pirólise.

$$A = \text{Acúmulo} = m_{\text{Saída}g} - m_{\text{Entrada}g} \quad (4.4)$$

A fração de resíduos sólidos é obtida a partir da Equação 4.5, em que A_{Cadinho} equivale ao acúmulo gerado no cadinho durante o processo.

$$RS = \text{Resíduos Sólidos (\%)} = \frac{100\%}{m_{\text{Entrada}}} \times A_{\text{Cadinho}} \quad (4.5)$$

A fração de óleo de pirólise é obtida a partir da Equação 4.6, em que A_{Colet} equivale ao acúmulo gerado nos coletores durante o processo.

$$L = \text{Óleo de Pirólise (\%)} = \frac{100\%}{m_{\text{Entrada}}} \times A_{\text{Colet}} \quad (4.6)$$

4.5.4 Determinação de coque dos catalisadores

Ao término da reação, uma alíquota do catalisador é coletada para queima em atmosfera oxidante, visando a determinação do teor de coque via gravimetria.

Em um reator de quartzo do tipo "U" contendo um bulbo com maior diâmetro é inserido uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito. Em seguida, cerca de 1,0 g de catalisador pós-reação é inserido, o sistema é pesado e colocado em um forno cilíndrico. O forno é submetido a aquecimento em atmosfera oxidante com temperatura controlada até 800 °C, conforme rampa apresentada na Figura 4.15 e esquema apresentado na Figura 4.16. Após a queima, o sistema contendo o catalisador regenerado é novamente pesado. O teor de coque é calculado conforme apresentado na Equação (4.7), em que m_{CatPos} equivale ao catalisador após a reação (escurecido) e que m_{CatTTO} é dado pelo catalisador após a queima (clarificado), a diferença entre ambos representa a quantidade de coque acumulado durante a reação.

$$\text{Coque(\%)} = \frac{[m_{\text{Reator}} + m_{\text{CatPos}}] - [m_{\text{Reator}} + m_{\text{CatTTO}}]}{m_{\text{CatPos}}} \times 100\% \quad (4.7)$$

4.6 Planejamento experimental

Para a realização das reações de pirólise, foram propostos planejamentos experimentais, visando investigar diferentes variáveis operacionais, tais como temperatura, presença de catalisadores distintos e a influência de contaminantes e misturas sob o desempenho do processo em um e/ou dois estágios de degradação. Como respostas,

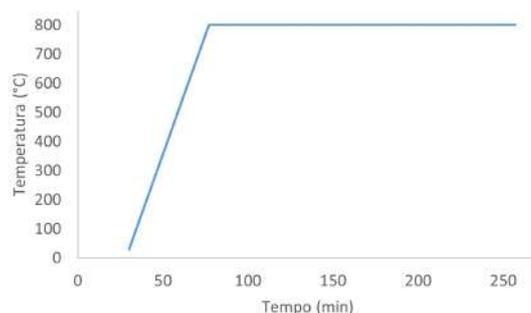


Figura 4.15: Rampa de aquecimento utilizada na queima dos catalisadores após reação para determinação do coque.

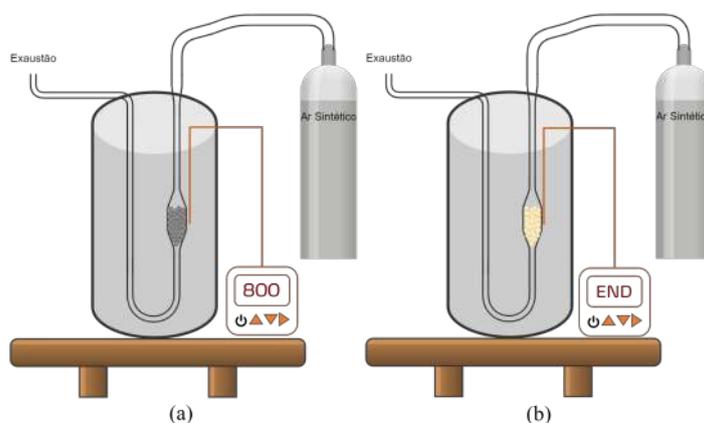


Figura 4.16: Esquema do sistema utilizado para a queima dos catalisadores: (a) catalisador pós-reação (escuro) é queimado sob atmosfera oxidante e (b) catalisador (clarificado) após a queima.

foram consideradas as caracterizações da natureza dos produtos formados e balanços de massa.

Planejamento Experimental 1 - Avaliação de arraste de produtos de pirólise

O planejamento experimental apresentado na Tabela 4.2 visa verificar se os produtos de pirólise obtidos no primeiro estágio se acumulam no leito catalítico. Este ensaio objetiva complementar a fase de determinação de coque dos catalisadores, uma vez que possibilita determinar o teor de polímero acumulado na superfície da lâ de quartzo.

Tabela 4.2: Plano experimental 1: avaliação de arraste de produtos de pirólise.

Teste	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador
PE1_1	PEAD	500	A - Sem lâ de quartzo
PE1_2	PEAD	500	A - Com lâ de quartzo

A=Ausência

Planejamento Experimental 2 - Avaliação da presença de poliamida (PA)

Poliamidas (PA) são um dos principais contaminantes poliméricos presentes em misturas de poliolefinas. O desenvolvimento de metodologias de quantificação de baixos teores de PA tem sido estimulado e o entendimento de sua influência durante a degradação térmica pode ser essencial para entender a segurança e a rota do processo de reciclagem e a qualidade do material reciclado (SCHWEIGHUBER *et al.*, 2021). Por esse motivo, foi proposto o plano descrito em Tabela 4.3 visando investigar a influência de PA em reações de degradação de poliolefinas.

Tabela 4.3: Avaliação da influência da presença de PA em poliolefinas no processo de pirólise.

Teste	Alimentação	Razão Mistura	Catalisador	Temperatura (°C)
PE2_1	PEAD	NA	A	500
PE2_2	PP	NA	A	500
PE2_3	PA	NA	A	500
PE2_4	PEAD/PA	1:1	A	500
PE2_5	PP/PA	1:1	A	500

NA=Não se aplica; A=Ausência e P=Presença de catalisador

Planejamento Experimental 3 - Influência de misturas nas reações de pirólise e pirólise catalítica

O planejamento experimental apresentado na Tabela 4.4 visa determinar a influência das misturas de PEBDL, PS e PP virgens em diferentes proporções, empregando-se o mesmo planejamento na presença e na ausência da zeólita ZSM5 no processo de pirólise catalítica empregando-se a configuração de reator em dois estágios com catalisador em leito fixo.

Tabela 4.4: Planejamento Experimental 3: Determinação da influência das misturas e da temperatura no processo de pirólise.

Teste	PEBDL	PS	PP	Temperatura (°C)	Catalisador	Razão C:P
PE3_1	0.0	1.0	0.0	500	A	NA
PE3_2	0.0	0.0	1.0	500	A	NA
PE3_3	1.0	0.0	0.0	500	A	NA
PE3_4	0.33	0.33	0.33	450	A	NA
PE3_5	0.33	0.33	0.33	550	A	NA
PE3_10	0	1.0	0.0	500	ZSM5 pura	01:02
PE3_11	0	0.0	1.0	500	ZSM5 pura	01:02
PE3_12	1	0.0	0.0	500	ZSM5 pura	01:02
PE3_13**	1.0	0.0	0.0	500	ZSM5 pura	01:01
PE3_14**	0.0	0.0	1.0	500	ZSM5 pura	01:01

C:P=Catalisador/Polímero; *Dados de ensaio repetidos para fins comparativos; ** T/T_{leito}

Planejamento Experimental 4 - Avaliação de contaminantes em polímeros virgens

Com a finalidade de investigar a influência de aditivos durante a produção de poliolefinas no processo de pirólise, foi proposto o plano descrito em Tabela 4.5, que avalia a pirólise térmica (em um estágio) dos polímeros PEAD e PP antes e após a inserção de aditivos durante o processo produtivo. Para isso, foi utilizado o mesmo grade de polímeros em pó e *pellets*.

Tabela 4.5: Avaliação de contaminantes de poliolefinas virgens no processo de pirólise.

Teste	Alimentação	Formatação	Catalisador	Temperatura (°C)
PE4_1	PEAD	<i>pellets</i>	A	500
PE4_2	PEAD	Pó	A	500
PE4_3	PP	<i>pellets</i>	A	500
PE4_4	PP	Pó	A	500

NA=Não se aplica; A=Ausência e P=Presença de catalisador

Planejamento Experimental 5 - Avaliação de CatX (referência) no processo de pirólise

O Planejamento Experimental 5 teve como objetivo avaliar a influência do catalisador CatX na reação de pirólise catalítica em dois estágios de PEAD. O catalisador é utilizado em uma unidade de pirólise em operação de larga escala, que utiliza o catalisador em mistura física com o polímero, que é alimentado continuamente em um reator do tipo forno rotativo. A quantidade obtida foi suficiente apenas para dois ensaios, conforme apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Plano experimental 5: avaliação de CatX (referência) no processo de pirólise.

Teste	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador	Razão C:P
PE5_1*	PEAD	500	CatX	01:01
PE5_2	PEAD	500	A - Com lã de quartzo	NA

NA=Não se aplica; A=Ausência; C:P=Catalisador/Polímero; *Duplicata

Plano Experimental 6 - Avaliação da presença de sal (*NaCl*) na mistura com PP-virgem

Além de avaliar a pirólise das poliolefinas virgens PEBDL e PP, foi adicionado *NaCl* ao PP com o intuito de simular o ambiente marinho. A reação com resíduo marinho real coletado na enconsta da Baía de Guanabara também foi realizada. A proposta seguiu o plano proposto em Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Plano Experimental 6: Avaliação da influência de *NaCl* em mistura com PP, PP virgem, PEBDL virgem e resíduo marinho real no processo de pirólise.

Teste	Alimentação	NaCl (%)	Temperatura (°C)
PE6_1	PP	0	500
PE6_2	PP/NaCl	10	500
PE6_3	PP/NaCl	10	500
PE6_4	Resíduo Marinho	0	500
PE6_5	PEBDL	0	500

Planejamento Experimental 7 - Avaliação da zeólita ZSM5 pura após quatro ciclos de pirólise

O plano proposto na Tabela 4.8 avalia o desempenho da zeólita ZSM5 pura após 04 ciclos de pirólise. Os testes foram realizados empregando-se pirólise em dois estágios.

Tabela 4.8: Plano experimental 7: avaliação da zeólita ZSM5 pura após 4 ciclos de pirólise.

Teste	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador	Razão C:P	Ciclo
PE7_1	PEAD	500	ZSM5 pura	01:01	01 ciclo
PE7_2	PEAD	500	ZSM5 pura	01:01	Ciclo 01
PE7_3	PEAD	500	ZSM5 pura	01:01	Ciclo 02
PE7_4	PEAD	500	ZSM5 pura	01:01	Ciclo 03
PE7_5	PEAD	500	ZSM5 pura	01:01	Ciclo 04

C:P=Catalisador/Polímero

Plano Experimental 8 - Avaliação de misturas de polímeros virgens e amostras residuárias

Ainda com a finalidade de avaliar a unidade, as misturas de polímeros virgens, amostras residuárias de ambiente marinho e urbano (Estre) e uso da zeólita H-USY foi proposto o plano experimental apresentado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Plano Experimental 8: avaliação de misturas de polímeros virgens e amostras residuárias.

Teste	Alimentação	Catalisador	Vazão (mL/min)	Temperatura (°C)
PE8_1	PP/PEBDL	HZSM-5	80	500
PE8_2	PP/PEBDL	A	80	500
PE8_3	PP/PEBDL	A	50*	500
PE8_4	PP/PEBDL	A	80	500
PE8_5	PS/PEBDL	A	80	500
PE8_6	PS/PP	A	80	500
PE8_7	Estre	H-USY	80	500
PE8_8	Estre	A	80	500
PE8_9	Resíduos Marinhos	A	80	500

* Tempo de residência = 6,65 minutos

Plano Experimental 9 - Avaliação da temperatura na pirólise de poliestireno (PS)

Com a finalidade de avaliar a influência da temperatura nas reações de pirólise térmica de poliestireno (PS), foi proposto o plano experimental apresentado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Plano Experimental 9: influência da temperatura nas reações de pirólise térmica de poliestireno (PS).

Teste	Alimentação	Catalisador	Temperatura (°C)
PE9_1	PS	A	500
PE9_2	PS	A	500
PE9_3	PS	A	600
PE9_4	PS	A	700
PE9_5	PS	A	700

Planejamento Experimental 10 - Avaliação dos processos de pirólise térmica e catalítica em unidade piloto

O plano proposto na Tabela 4.11 teve como objetivo avaliar o processo de pirólise térmica e catalítica em uma unidade piloto. O desempenho dos catalisadores formatados Cat3 e Cat8 foram estudados na pirólise catalítica em dois estágios. Um ensaio empregando mistura física (MF) entre PEAD e catalisador (em microesfera) e Cat8 (no segundo estágio) foi realizado com o intuito de avaliar o *upgrade* da reação considerando o emprego de catalisador em dois pontos da reação (dentro do reator de pirólise e no reator catalítico). O estudo também teve como foco avaliar a pirólise catalítica de resíduos reais.

4.7 Caracterização dos materiais poliméricos, dos catalisadores e dos produtos de pirólise

4.7.1 Análise termogravimétrica (ATG)

O ensaio de termogravimetria consiste em um processo contínuo que mede a variação de massa de determinado material, quando submetido a uma determinada programação de temperatura. A análise termogravimétrica fornece ainda os registros de taxa de variação de massa como função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt), obtidos como a derivada da curva de termogravimetria (DTG). Os picos

Tabela 4.11: Plano experimental 10: avaliação dos processos de pirólise térmica e catalítica em unidade piloto.

Teste	Alimentação	Configuração	Cat	C:P	T/T_{leito} (°C)	Q_{N_2} (mL/min)
Val_1	PEAD	Mód By-pass	NA	NA	500/NA	200
Val_2	PEAD	Mód By-pass	NA	NA	500/NA	200
Val_3	PCR seco	2 estágios	Cat8	01:06	500/450	200
Val_4	PCR seco	2 estágios	Cat3	01:06	500/450	200
Val_5	PEAD	2 estágios	Cat8	01:06	500/450	200
Val_6	PEAD	2 estágios	Cat3	01:06	500/450	200
Val_7	MF: PEAD+ Cat_{micro}	2 estágios	Cat8	01*:06	500/450	200

C:P=Razão Catalisador/Polímero;

MF=Mistura Física;

Cat_{micro} =Catalisador em microesfera (não formatado);

*Considera apenas a massa do 2º estágio

observados nas curvas de DTG indicam as temperaturas em que as velocidades de transformação são máximas (LUCAS *et al.*, 2001).

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de avaliar o perfil de degradação térmica de todas as amostras estudadas. Para isso, foi utilizado o equipamento de termogravimetria fabricado pela Perkin-Elmer, modelo STA 6000, usando cápsula de alumina. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de 50 a $850\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio constante, com vazão igual a 20 mL min^{-1} .

4.7.2 Caracterização dos catalisadores

As zeólitas HZSM-5 e H-USY e os catalisadores formatados Cat3 e Cat8 foram fornecidos pela FCC S.A. O catalisador CatX foi obtido por doação e é considerado um catalisador comercial de referência para pirólise utilizado em unidades de larga escala em empresas chinesas.

Os dados de caracterização foram fornecidos pelos fabricantes (exceção ao CatX, que não possui nenhuma caracterização).

As propriedades texturais como área específica (B.E.T), volume de microporos (t-plot) e volume de mesoporos (BJH) foram obtidos por adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ em um Micromeritics® ASAP 2020, e foi fornecida para todos os catalisadores (zeólitas e catalisadores formatados - exceção ao CatX). Os catalisadores formatados ainda foram caracterizados quanto ao volume de poros (VP), considerando o volume de água utilizado para saturar o material (cm^3/g), e quanto à densidade aparente (ABD), obtida ao ocupar um cilindro com catalisador até o topo e fazer a razão entre a massa utilizada e o volume do cilindro (g/cm^3). Sua composição química foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) usando um espectrômetro Rigaku

modelo RIX 3100, possibilitando a determinação da razão sílica/alumina.

Os catalisadores Cat3 e Cat8 ainda foram submetidos a análise de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD- NH_3) antes e após as reações na unidade piloto. Esta caracterização foi feita em parceria com o laboratório LabTech (Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio)/Escola de Química/UFRJ em uma unidade multipropósito acoplado a um espectrômetro de massas QMG-200 Prisma Plus (Pfeifer) para identificar e quantificar os sítios ácidos nos catalisadores.

4.7.3 Análise complementar de voláteis utilizando analisador multigás MKS 2030 (Plano experimental 4)

A análise dos gases gerados no plano experimental foi complementada com o analisador multigás MKS 2030 (ver imagem do aparato na Figura 4.17) que possui detector de infravermelho de alta resolução (sensibilidade ppb). As especificações do equipamento encontram-se resumidas na Tabela 4.12 (MKS, 2023).

Tabela 4.12: Especificações do analisador multigás MKS 2030.

Tipo	Analisador FTIR
Técnica de Medição	Espectrometria FTIR
FTIR	2102 Processo FTIR
Resolução Espectral	0,5 – 16 cm^{-1}
Velocidade de varredura	1 <i>varredura/seg</i> @ 0,5 cm^{-1}
Tempo de digitalização	1 - 300 <i>s</i>
Fonte infravermelha	Carboneto de silício
Laser de Referência	Hélio Neon (15798,2 cm^{-1})
Detector	MCT resfriado por LN; MCT refrigerado por TE
Pressão de purga	20 <i>psig</i> (1,5 <i>bar</i>) máx.
Fluxo de purga do espectrômetro	0,2 <i>L/min</i> de nitrogênio seco ou ar seco limpo e livre de CO_2 com pontos de orvalho abaixo de -70 °C
Fluxo de purga óptica	0,2 <i>L/min</i> de nitrogênio seco ou ar seco limpo e livre de CO_2 com pontos de orvalho abaixo de -70 °C

O equipamento é utilizado diversas espécies de gases em uma variedade de aplicações, como medição de emissões automotivas, monitoramento de emissões de chaminés, de processos, de ar ambiente, de pureza e de desempenho de redução catalítica. Os espectros gerados são analisados usando a biblioteca espectral quantitativa, o que fornece uma medição precisa e altamente sensível da maioria dos gases e vapores (MKS, 2023).

Os gases avaliados foram acetileno (C_2H_2), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2), sulfeto de carbonila (COS), dissulfeto de carbono (CS_2), formaldeído (CH_2O), teor de umidade, ácido sulfídrico (H_2S), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido cianídrico (HCN), óxidos nitroso e nítrico e (N_2O , NO), amônia (NH_3), dióxido de nitrogênio e de enxofre (NO_2 e SO_2).

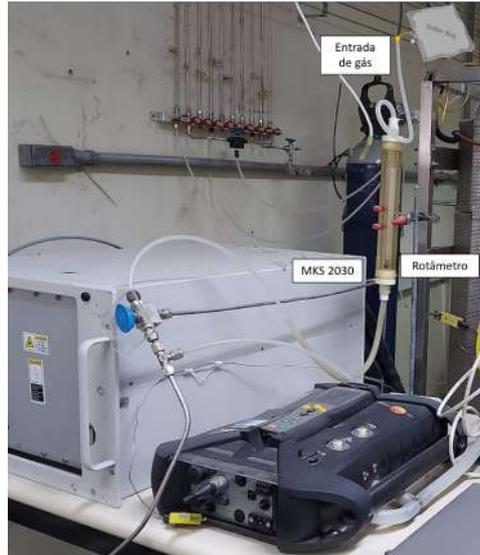


Figura 4.17: Aparatos do analisador multigás MKS 2030.

4.7.4 Destilação simulada (Plano experimental 10)

A técnica permite simular um processo de destilação, como o próprio nome sugere, por meio de cromatografia gasosa operado em condições apropriadas. Como resultado final, uma curva de destilação apresenta os valores de PFE (Ponto Final de Ebulição) alcançados pelos componentes das misturas em função do percentual destilado (DE ANDRADE FERREIRA e DE AQUINO NETO, 2005).

Para a análise de destilação simulada deste trabalho, foi utilizado o método ASTM D 2887 por ser considerado o mais apropriada para o tipo de componente (DE ANDRADE FERREIRA e DE AQUINO NETO, 2005) contido nos óleos oriundos da pirólise de plásticos diversos. A técnica de destilação simulada foi realizada apenas nos produtos do Planejamento Experimental 13 e foram realizados em parceria com o laboratório de controle de qualidade (LCQ) da Braskem S.A..

4.7.5 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS)

A técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas permite a separação e identificação das substâncias presentes na mistura complexa da fração líquida, oriunda da fragmentação das macromoléculas estudadas, via pirólise (KUSCH, 2012).

O líquido de pirólise foi separado por cromatografia gasosa, usando uma coluna capilar HP5-ms fabricado pela Agilent, modelo 19091S-433, com 30 m de comprimento, 250 μm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme, cuja fase estacionária é composta por 5% fenil-metilpolisiloxano. Subsequentemente, os com-

postos foram identificados de acordo com a biblioteca do NIST (National Institute of Standards and Technology), a partir dos fragmentos gerados no espectrômetro de massas. Foram considerados como identificáveis os componentes cujos espectros apresentaram compatibilidade superior a 85% aos espectros presentes na biblioteca NIST. Além disso, para cada resultado, todos os cromatogramas tiveram ao menos 100 picos integrados e, posteriormente, cada componente identificado foi analisado e foram selecionados conforme probabilidade de ocorrência.

As amostras analisadas foram diluídas em diclorometano (concentrações em torno de 2%) e uma alíquota de 1 μL desta mistura foi usada para a separação cromatográfica.

A análise foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás (SHIMADZU GC-2010) acoplado a um espectrômetro de massas (SHIMADZU GCMS-QP2020). Como gás de arraste foi usado hélio. A razão de "split" foi igual a 1:10. A temperatura de injeção foi igual a 280 °C e o aquecimento do forno foi programado conforme descrito na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Programação de aquecimento utilizada no forno do GCMS.

Taxa (°C / min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	40.0	5.0
5.0	270.0	30.0
5.0	300.0	15.0
10.0	325.0	10.0

Por tratar-se de uma amostra muito complexa e devido às limitações analíticas, análises de amostras de cera muito pesadas e de difícil solubilidade nos solventes utilizados foram comprometidas. As amostras passíveis de caracterização foram classificadas de acordo com grupos PIONA, que representam respectivamente, Parafinas, Iso-parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos e Outros (os quais não se enquadram neste grupo). Todos os dados foram informados em termos de área relativa percentual e as qualificações foram feitas utilizando como base a biblioteca NIST e tanto as integrações como as interpretações dos espectros de massa dos fragmentos foram manuais.

Vale ressaltar que para casos em que as moléculas selecionadas apresentavam mais de uma função, foi considerada a função mais representativa, como é o caso do 2,4 - *dimethyl* - 2 - *decene*, caracterizado como olefina pois apresenta uma ligação dupla, embora contenha 2 radicais metila, ou ainda o *cyclopentene*, 1 - (3 - *methylbutyl*), caracterizado como "outros", pois trata-se de um cicloalceno, e portanto não é contemplado em "PIONA".

4.7.6 Cromatografia gasosa (CG/FID-TCD)

As análises da composição da fração de voláteis geradas em todas as reações foram efetuadas com o auxílio de um cromatógrafo a gás (SHIMATZU 2014), equipado com três colunas e três detectores, conforme descrição apresentada na Tabela 4.14. Para esse procedimento, foi necessário coletar os produtos gasosos em uma bolsa do tipo Tedlar[®] para posterior injeção no cromatógrafo.

Tabela 4.14: Descrição das colunas e detectores utilizados para análise da fração gasosa.

Coluna	Descrição	Detector	Produtos analisados
<i>CP – Al₂O₃/KCl</i>	50m x 0,53mm x 10μm	FID	Hidrocarbonetos (C1 a C6)
Peneira Molecular	-	TCD1 ^a	H ₂ , CH ₄ e CO
HP-plotQ	30m x 0,53mm x 40μm	TCD2 ^a	CO ₂

^a Corrente utilizada nos TCDs: 60 mA.

A Tabela 4.15 apresenta a programação de aquecimento do forno utilizada para a análise dos gases provenientes dos processos de pirólise.

Tabela 4.15: Programação de aquecimento utilizada no forno do GC/FID-TCD-TCD.

Taxa (°C / min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	40.0	15.0
5.0	200.0	100.00

O detector TCD1 foi utilizado para a determinação de H_2 e CO e sua separação foi feita utilizando uma peneira molecular. Os picos de hidrogênio, metano e monóxido de carbono foram detectados por meio de injeções com padrões e saíram nesta mesma ordem. O cromatograma de uma injeção de padrões desses três componentes pode ser vista na Figura 4.18.

Embora seja possível detectar metano também nesta análise, a área de metano serve apenas para colocar todos os componentes na mesma base molar. O mesmo ocorre com o dióxido de carbono, que é passível de detecção apenas no segundo detector (TCD2), conforme apresentado na Figura 4.19.

O detector FID é responsável pela determinação dos hidrocarbonetos. Para sua correta determinação, ou melhor aproximação, foram injetados diferentes padrões de teores conhecidos (ver Figura 4.20 e Tabela 4.16) para a determinação dos tempos de retenção dos componentes ao longo do cromatograma e posterior quantificação das amostras.

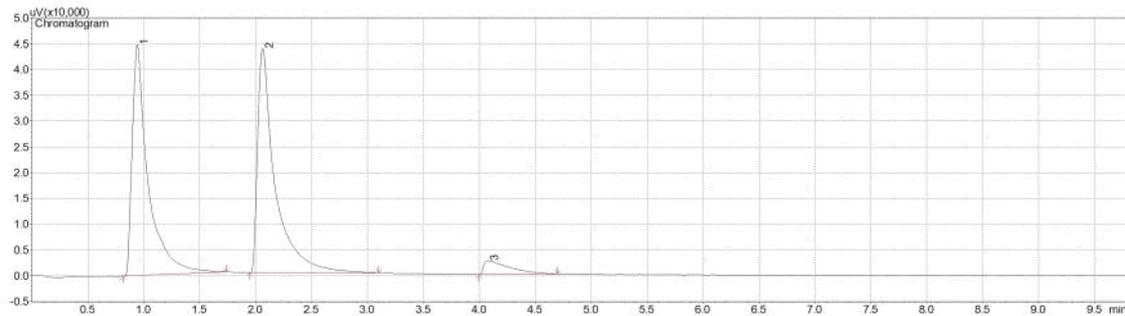


Figura 4.18: Cromatograma dos padrões gasosos (1) hidrogênio, (2) metano e (3) monóxido de carbono, respectivamente.

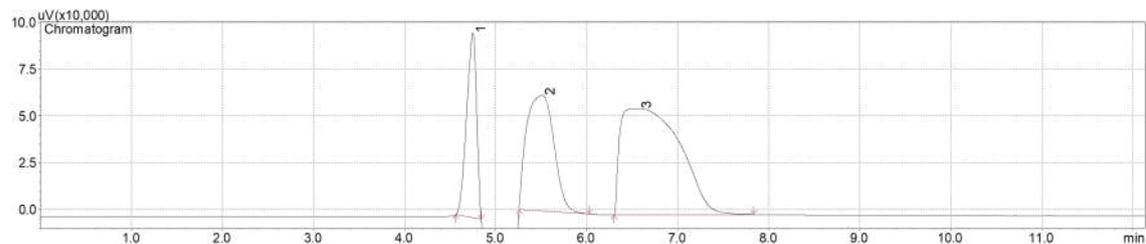


Figura 4.19: Cromatograma do padrão gasoso (3) dióxido de carbono.

Os tempos de retenção (RT) dos gases são valores aproximados e os fatores de resposta devem ser utilizados para a correção das áreas (DIETZ, 1967).

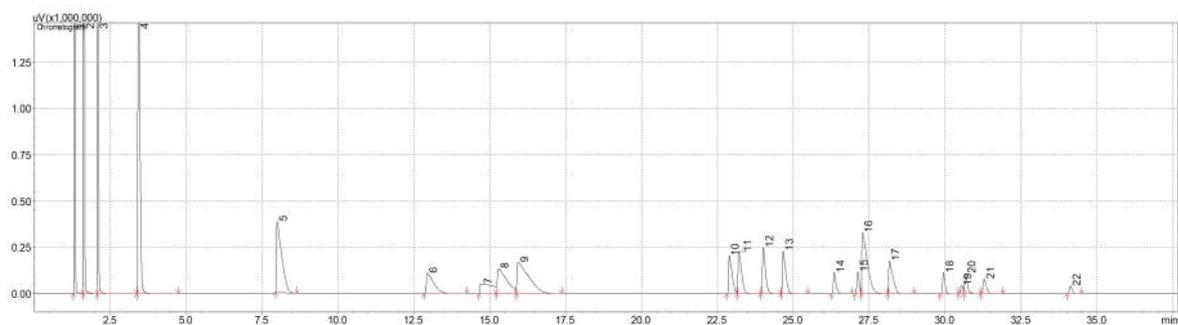


Figura 4.20: Cromatograma de uma mistura conhecida de padrões de hidrocarbonetos.

Tabela 4.16: Lista de padrões de hidrocarbonetos injetados no GC e seus respectivos tempos de retenção e fatores resposta.

RT2	RT1	Fator Resposta	Composto
1.32	1.326	0.97	Methane
1.618	1.633	0.97	Ethane
2.058	2.088	1.02	Ethylene
3.343	3.424	0.98	Propane
7.726	7.996	1	Propylene
12.328	12.95	1	Iso-Butane

Tabela 4.16 continuação da página anterior

RT2	RT1	Fator Resposta	Composto
14.281	14.737	1.07	Acetylene
14.514	15.297	1.09	n-Butane
15.308	15.941	1	Propadiene
22.578	22.887	1	Trans-2-Butene
22.907	23.207	1	1-Butene
23.743	24.01	1	Iso-Butylene
24.448	24.668	1	Cis-2-Butene
26.035	26.343	1.05	Iso-Pentane
26.835	27.121	1.04	n-Pentane
27.135	27.282	1	Methyl Acetylene
28	28.166	1	1,3 Butadiene
29.69	29.948	1	1-pentene
30.271	30.542	1	2-methyl-2-butene
30.422	30.677	1	cis-2-Pentene
31.023	31.287	1	trans-2-pentene
33.802	34.129	1.03	n-hexane
	>34.2	1	heptane

RT=Tempo de retenção (em minutos).

Os padrões foram injetados 2 vezes, por isso RT1 e RT2.

Devido às amostras gasosas oriundas da pirólise de polímeros serem consideradas de extrema complexidade, e considerando-se que os tempos de retenção podem sofrer leves variações, foram propostas padronizações analíticas, visando a distribuição mais efetiva dos compostos analisados. Sendo assim, para simplificação passou-se a admitir a classificação descrita na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Padronização analítica proposta para a caracterização da composição de voláteis.

RT	Nomenclatura	Compostos
1.317	Metano	Metano
1.601	Etano	Etano
2	Etileno	Etileno
3.191	Propane	Propano
6.911	Propileno	Propileno
7 - 26	Grupo A	Acetileno, isobutano, n-Butano, propadieno, trans-2-buteno, 1-buteno, iso-butileno, cis-2-buteno
26 - 33	Grupo B	Iso-pentano, n-pentano, metil acetileno, 1,3 butadieno, 1-penteno, 2-metil-2-buteno, cis-2-penteno, trans-2-penteno
>33	Grupo C	n-hexane, heptane

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Cominuição das amostras residuárias: determinação do gasto energético e redução do volume

As amostras oriundas de detritos marinhos foram separadas entre úmida e seca, conforme o local de coleta (e sua proximidade com o mar). As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam (a) o ponto de coleta e (b) o estado das amostras denominadas “úmida” e “seca”, respectivamente.

As amostras continham materiais plásticos diversos, tais como isopor, embalagens diversas, sacolas plásticas, mamadeiras, copos, dentre outros.



Figura 5.1: (a) Ponto de coleta e (b) estado da amostra denominada “úmida”.



Figura 5.2: (a) Ponto de coleta e (b) estado da amostra denominada “seca”.

Após a coleta e separação das amostras, as mesmas foram levadas para o processo de cominuição para diminuição do tamanho e homogeneização das amostras. O procedimento foi realizado com o auxílio de um moinho de facas (descrito na Figura 4.5), localizado no Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ). As amostras cominuídas são apresentadas na Figura 5.3.



Figura 5.3: Resíduos marinhos após cominuição.

A partir das especificações do equipamento e das informações coletadas, conforme apresentadas na Tabela 5.1 foi possível calcular o gasto energético necessário para a cominuição dos resíduos. As amostras foram pesadas e os volumes estimados utilizando-se recipientes com dimensões conhecidas. As sacolas contendo os conteúdos amostrais foram inseridas nos recipientes e, posteriormente, a altura ocupada foi medida com o auxílio de uma fita métrica. Após a cominuição, o mesmo procedimento foi realizado visando à determinação do volume reduzido.

Tabela 5.1: Informações utilizadas no cálculo do gasto energético.

Amostra	Seca	Úmida
Tempo ¹	08,17 min	03,63 min
Massa Média ²	(1085,38 ± 0.03) g	(295,68 ± 0.02) g
Volume Médio ³	(77550 ± 79,7) cm ³	(24750 ± 23,2) cm ³
Volume Médio (após cominuição) ³	(273,77 ± 79,7) cm ³	(159,63 ± 23,2) cm ³

¹ Tempo gasto para a cominuição completa das amostras

² Massa determinada em triplicata

³ Volume estimado determinado em triplicata, utilizando-se recipientes com dimensões conhecidas

Sabendo-se as configurações do moinho utilizado (ver Seção 4.4), a potência do equipamento foi determinada conforme a Equação (5.1):

$$P = (746.6W)/(1HP) \times 5HP = 3,733kW \quad (5.1)$$

A energia gasta para a cominuição de 1 kg das amostras secas e úmidas foram

determinadas conforme as Equações (5.2) a (5.7):

$$t = 8,17min = 0,136h \quad (5.2)$$

$$E = P \times \Delta t \therefore 3,733kW \times 0,136h \therefore 0,508kWh \text{ (Para cerca de 1,1 kg de plástico)} \quad (5.3)$$

$$E = 0,05kWh/kg \text{ de plástico seco} \quad (5.4)$$

$$t = 3,63min = 0,061h \quad (5.5)$$

$$E = P \times \Delta t \therefore 3,733kW \times 0,061h \therefore 0,226kWh \text{ (Para cerca de 0,3 kg de plástico)} \quad (5.6)$$

$$E = 0,75kWh/kg \text{ de plástico úmido} \quad (5.7)$$

A Figura 5.4 apresenta de maneira resumida as informações acima. Para a amostra seca a redução do volume foi equivalente a 99,7%, enquanto para a amostra úmida foi de 99,4%. A energia gasta não apresentou consumo linear com a massa e o volume das amostras, o que pode ser atribuído ao fato de que o equipamento utilizado mantém a mesma potência após ser ligado independente do material que está sendo cominuído, assim, é possível dizer que seria mais prudente utilizar o equipamento para massas maiores, visando a reduzir o consumo energético. A massa da amostra seca e seu volume foram 3,1 e 3,6 vezes maiores, respectivamente, que as respectivas medidas da amostra úmida, enquanto a energia foi apenas 2,3 vezes maior para a amostra seca.



Figura 5.4: Representação esquemática da diminuição de volume relacionada à cominuição dos resíduos.

A etapa de cominuição é de extrema relevância para as etapas subsequentes de tratamento residuário, uma vez que o tamanho da carga de entrada é uma variável de grande influência para o sistema e que a diminuição do volume é de extrema relevância para o transporte, caso seja necessário. Além disso, a moagem contribui para

a homogeneização da amostra, que é tão heterogênea. É importante ainda contabilizar a energia gasta no processo, uma vez que gastos energéticos muito elevados podem encarecer o processo de reciclagem, tornando-o pouco atrativo.

5.2 Caracterização das amostras poliméricas virgens e residuárias e dos catalisadores

As amostras poliméricas virgens foram obtidas por doação pela Braskem S.A., as amostras de resíduos marinhos foram coletadas na encosta da Ilha do Fundão e as amostras de resíduos sólidos municipais enriquecidas em polietileno foram obtidas por doação da Estre Ambiental. Todas as amostras foram devidamente caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) visando à verificação dos perfis de degradação térmica.

5.2.1 Análise termogravimétrica (ATG)

Conforme pode ser observado nas Figuras 5.5 a 5.7, PE, PP e PS virgens apresentam perfis de degradação semelhantes. Foi possível verificar ainda que as amostras residuárias oriundas de ambiente marinho apresentaram comportamento semelhante às virgens analisadas e para todos os casos, espera-se que a 500 °C todas as amostras coletadas (ver Figura 5.8) já estejam completamente degradadas, conforme verificado na Figura 5.9.

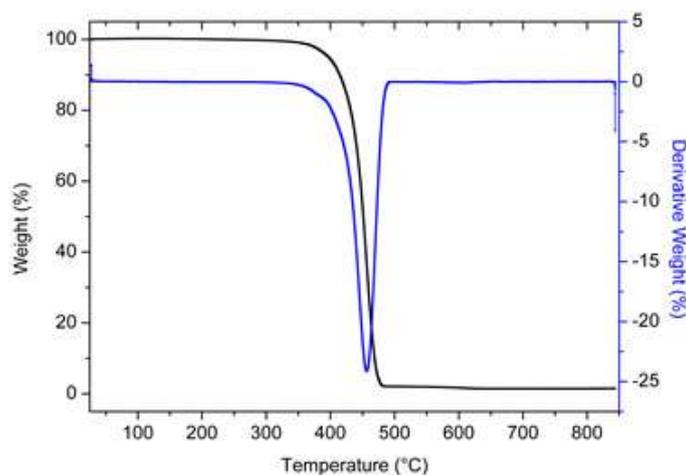


Figura 5.5: Termograma da amostra de PE-virgem.

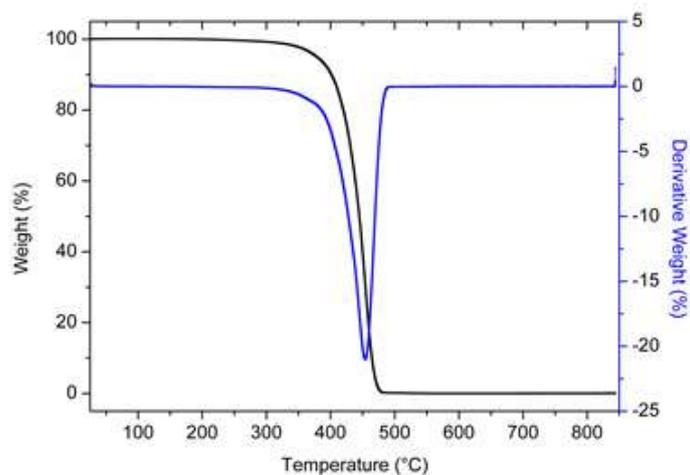


Figura 5.6: Termograma da amostra de PP-virgem.

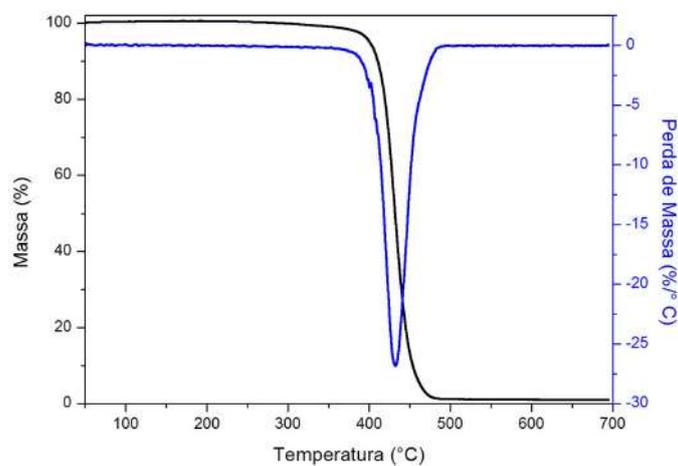


Figura 5.7: Termograma da amostra de PS-virgem.



Figura 5.8: Amostras de Resíduos Marinhos selecionados para análises de TGA.

Muito embora tenha sido informado pela empresa Estre Ambiental, que os materiais residuários foram obtidos após triagem rigorosa dos materiais, visando o enriquecimento de PE, observou-se pelo perfil de degradação que, além da amostra apresentar supostamente mais de um polímero, ela pode conter compostos orgânicos

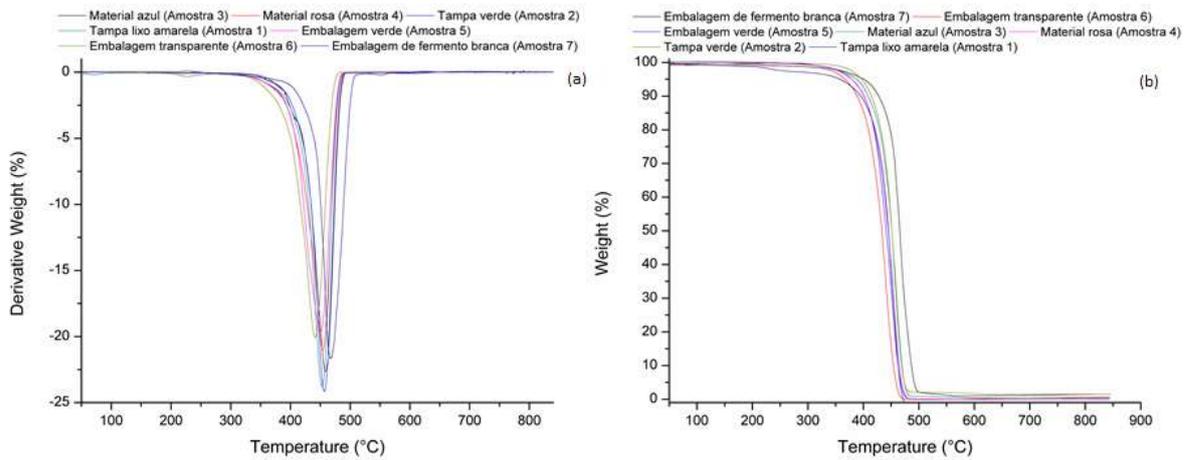


Figura 5.9: Termograma das amostras de Resíduos Marinhos.

cos, que começam a se degradar em temperaturas menores. Além disso, o fato da amostra não se degradar completamente, mesmo acima de 700 °C, pode ser um indício da presença de componentes inorgânicos, conforme verifica-se na Figura 5.10. Esta informação não foi necessariamente surpreendente, uma vez que a triagem de lixo feita em larga escala não é perfeita, havendo muitos relatos de que os índices de “pureza” variam entre 80 e 90% (LUBONGO e ALEXANDRIDIS, 2022).

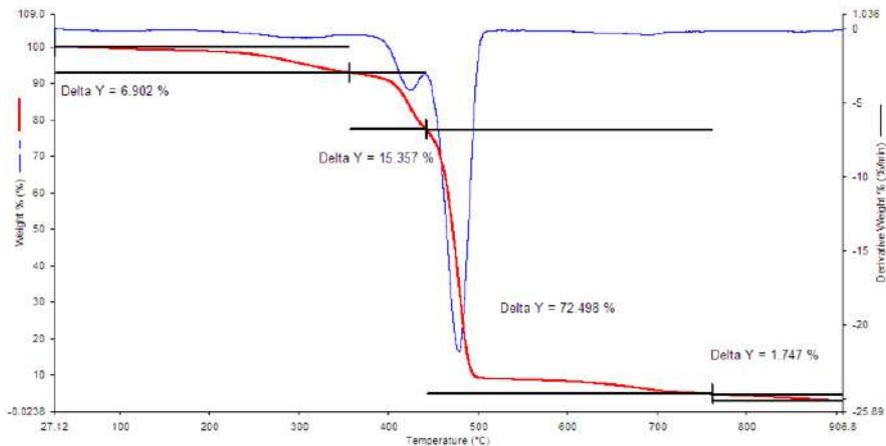


Figura 5.10: Termograma das amostras residuárias oriundas da Estre Ambiental enriquecidas em PE.

5.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

As mesmas amostras foram submetidas a análises de fluorescência de raios X (FRX) para identificação de contaminantes presentes na amostra. Essa informação é de fundamental importância para dar prosseguimento nos estudos propostos, uma vez que permite determinar a influência desses contaminantes nos processos de pirólise. As Tabelas 5.2 a 5.5 apresentam os elementos identificados em todas as amostras e seus respectivos teores.

Tabela 5.2: FRX de PE-virgem.

Amostra PE-virgem	
Elemento	Teor (%)
Si	0.0023
S	0.0018
Zn	0.00004
Análise Qualitativa: Si, S, Rh, Zn	

Tabela 5.3: FRX de PP-virgem.

Amostra PP-virgem	
Elemento	Teor (%)
Si	0.7476
S	1.095
Cu	0.0218
Análise Qualitativa: S, Rh, Cu, Si, Mo	

Tabela 5.4: Análise de FRX (em tréplica) de amostras de detritos marinhos.

Amostra 1 ^a		Amostra 2 ^b		Amostra 3 ^c	
Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
Ti	1.21	Ca	0.99	-	-
Ca	0.91	Ti	0.81	-	-
Si	0.22	Si	0.33	Si	0.86
S	0.12	S	0.25	S	0.98
Fe	0.10	Fe	0.10	Fe	0.06
Cu	0.09	Cu	0.09	-	-
Zn	0.05	Zn	0.04	-	-
^a Análise qualitativa: Si, S, Rh, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn;					
^b Análise qualitativa: Si, S, Rh, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn;					
^c Análise qualitativa: Si, S, Rh, Fe					

Conforme esperado, as amostras residuárias apresentaram elevados teores de metais, em alguns casos esses valores foram superiores a 1%. É importante ressaltar a importância do entendimento e da influência desses metais nos processos de craqueamento, pois podem afetar o processo e o equipamento envolvido. Além disso, pode afetar o processo de conversão da matéria-prima, tanto no craqueamento térmico como no catalítico, levando a alterações consideráveis na natureza dos produtos formados. Para a conversão termocatalítica, o problema pode ser ainda mais grave, pois os contaminantes podem atuar como veneno, prejudicando a atividade de catalisadores (RAGAERT *et al.*, 2017).

Tabela 5.5: Análise de FRX (em duplicata) de amostras de detritos marinhos.

Amostra 1		Amostra 2	
Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
Ca	0,0715	Ca	0,0858
Ti	0,0282	Ti	0,0258
Si	0,0514	Si	0,0421
S	0,0044	S	0,0044
Fe	0,0080	Fe	0,0091
Cu	0,0379	Cu	0,0390
Zn	0,0211	Zn	0,0195
Al	0,0130	Al	0,0106
P	0,0031	P	0,0031
K	0,0054	K	0,0050
Cl	0,0520	Cl	0,0370

5.2.3 Caracterização dos catalisadores estudados

Os catalisadores foram obtidos por doação e as caracterizações fornecidas pelos fornecedores.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que são altamente estáveis termicamente (CORMA e MARTINEZ, 1995) e amplamente utilizadas em uma gama de processos catalíticos industriais, incluindo refino de petróleo, petroquímicas e química fina (CORMA e MARTINEZ, 1995; VAN DONK *et al.*, 2003). São bastante aplicadas industrialmente em processos que envolvem craqueamento de hidrocarbonetos, e por isso são extremamente desejáveis no campo da pirólise de plásticos (AL-SALEM *et al.*, 2017; MIANDAD *et al.*, 2016). A natureza dos produtos de craqueamento depende do desempenho das zeólitas, da natureza dos sítios ácidos e das condições de reação (SONG e YAN, 2004). A Tabela 5.6 apresenta as caracterizações texturais dos catalisadores estudados.

Zeólitas (por exemplo, HZSM-5 e HUSY) ou os catalisadores baseados em zeólitas (por exemplo, FCC) são frequentemente escolhidos para craquear poliolefinas porque contêm abundantes sítios ácidos de Bronsted e Lewis (MIANDAD *et al.*, 2016).

A relação Si/Al (também conhecida como SAR ou *silica/alumina ratio*) das zeólitas está diretamente relacionada com seu caráter ácido, já que a concentração de sítios ácidos na estrutura aumenta com a diminuição da razão Si/Al (?). Para as zeólitas puras, os teores de alumina e sílica foram determinados por FRX. As razões Si/Al foram iguais a 3,1 e 11,7 para HUSY e HZSM-5, respectivamente.

Catalisadores Cat3 e Cat8 apresentaram os maiores volumes de poros, superior a 0,7 mL/g, o que pode ser um indicativo de que consigam promover acesso a

moléculas maiores aos poros, favorecendo o craqueamento dos materiais propostos. Por esse motivo, foram selecionados para os testes na unidade piloto. Os resultados das análises de TPD de Cat3 e Cat8 foram iguais a 387 *mmol/g* e 747 *mmol/g* de sítios ácidos, respectivamente.

Tabela 5.6: Caracterização dos catalisadores utilizados no estudo.

Catalisador	SA (m ² /g)	MiPV (ml/g)	m SA (m ² /g)	ABD (g/cm ³)	VP (cm ³ /g)
HUSY ^a	553	0,283	412	-	0,267
HZSM-5 ^b	283	0,120	323	-	-
CATX ^c	-	-	-	-	-
CAT3	371	0,116	122	0,440	0,756
CAT8	404	0,124	139	0,530	0,730

^a23,0% Al_2O_3 , 71,9 SiO_2 , $Si/Al = 3, 1$;

^b 7,8% Al_2O_3 , 91,0 SiO_2 , $Si/Al = 11, 7$;

^c Catalisador comercial formatado. Não possui caracterização.

5.3 Ensaios de pirólise térmica e catalítica

5.3.1 Premissas para o planejamento experimental

Para a condução dos experimentos sugeridos nos planos experimentais (Seção 4.6) foram consideradas as variáveis operacionais considerando as premissas a seguir:

Temperatura de processo: trata-se de uma variável a ser considerada no ensaio de pirólise. A unidade permite operar com elevadas temperaturas, podendo atingir até 800 °C. As temperaturas sugeridas para processos de pirólise com polímeros devem ser estabelecidas a partir de avaliações de termogravimetria e podem variar de 350 a 600 °C. No caso da unidade apresentada na Figura 4.7, há ainda a possibilidade de alteração da temperatura no segundo estágio de operação, onde ocorre a pirólise catalítica dos vapores gerados no primeiro estágio. O limite de operação dos dois fornos é de 800 °C;

Vazão de nitrogênio: trata-se de uma variável a ser considerada no ensaio de pirólise. Para garantir a inertização do meio e possibilitar o arraste dos produtos gerados durante o processo, utiliza-se um fluxo contínuo de alimentação de nitrogênio. O equipamento que controla a vazão de nitrogênio que entra na unidade é limitado ao range operacional de 50 a 120 mL/min. Para os ensaios preliminares, aconselhou-se o uso de 80 mL/min, por ser uma vazão otimizada para ensaios com PEAD na unidade;

Perfil de aquecimento: trata-se de uma resposta ao ensaio de pirólise. No interior do cadinho com o polímero alimentado possui um termopar que está conectado a um datalogger, que coleta a temperatura da amostra a cada 10 segundos de operação;

Presença de catalisador: trata-se de uma variável a ser considerada no ensaio de pirólise;

Característica do catalisador: trata-se de uma variável a ser considerada no ensaio de pirólise. Ao considerar a presença de catalisador, é importante que o material utilizado tenha características que favoreçam o craqueamento, considerando-se as frações de óleos/gases desejáveis e níveis de formação de coque e inativação aceitáveis. Ao mesmo tempo é importante que sejam materiais com elevada estabilidade térmica e mecânica, de modo a evitar prejuízos ao processo, como lixiviação e degradação do catalisador. Esses desafios estão atrelados ao processo de síntese dos catalisadores e devem ser pontos de atenção durante o processo de pirólise;

Balanco de massas: trata-se de uma resposta ao ensaio de pirólise. Corresponde ao balanço de massa do processo considerando a massa de polímero alimentada e os produtos da degradação, que são distribuídos em frações de líquidos (condensáveis), gases (voláteis), sólidos (resíduo sólido que não é degradado) e coque (teor de material orgânico/coque que fica retido no catalisador). A fração de voláteis é determinada por diferença;

Natureza dos produtos formados: trata-se de uma resposta ao ensaio de pirólise. Corresponde ao resultado de análises cromatográficas das frações líquidas (GCMS) e gasosas (GC-FID/TCD);

Frações obtidas: trata-se de uma resposta ao ensaio de pirólise. Corresponde aos produtos da degradação, que são distribuídos em frações de líquidos (condensáveis), gases (voláteis), sólidos (resíduo sólido que não é degradado) e coque (teor de material orgânico/coque que fica retido no catalisador);

Formação de coque: trata-se de uma resposta ao ensaio de pirólise. Corresponde ao teor de coque gerado no processo, que é determinado por gravimetria em um processo de queima;

Ciclos do catalisador: trata-se de uma variável a ser considerada no ensaio de pirólise. Corresponde ao número de ciclos que se deseja submeter o mesmo catalisador a ensaios de pirólise, empregando-se mesmas condições e mesma alimentação;

Configuração do processo catalítico: trata-se de uma variável a ser considerada no ensaio de pirólise. Envolve a determinação do tipo de processo que se deseja estudar, podendo ser a avaliação catalítica em um ou dois-estágios. Em um estágio, envolve a mistura física do catalisador em massa com o polímero alimentado. Em dois-estágios, envolve o emprego do catalisador em um leito fixo, podendo-se considerar a temperatura do leito como variável. Em ambos os casos, podem ser consideradas variações amplas de razões de catalisador/polímero.

5.3.2 Planejamento experimental 1 - Avaliação de arraste de produtos de pirólise

O planejamento experimental 1, apresentado na Tabela 4.2, teve o objetivo de verificar se os produtos de pirólise obtidos no primeiro estágio se acumulam no leito catalítico. Para isso, foi contruído um leito constituído apenas por lã de quartzo (ver Figura 5.11(a)), e em seguida, foi feita a verificação do teor de polímero acumulado em sua superfície.

Conforme nota-se na Figura 5.11(b), a quantidade de material arrastado/retido na lã não foi considerável e perceptível visualmente. Foi possível notar uma pequena variação na coloração (mais amarelada) após a reação, no entanto, a quantidade de material incrustada no reator foi de 0,10 g (1,43%) e 0,04g (0,57%) para as reações sem e com a lã, respectivamente. Pode-se atribuir esta diferença ao erro experimental, que é equivalente a 1,74%.



(a) Lã de quartzo (utilizada como leito inerte da reação de pirólise térmica).



(b) Lã de quartzo ANTES (esquerda) e APÓS (direita) a reação de pirólise térmica.

Figura 5.11: Lã de quartzo utilizado como meio inerte para avaliação do acúmulo de polímero gerado no primeiro estágio da pirólise.

A Figura 5.12 apresenta os rendimentos das frações obtidas na pirólise térmica com e sem a lã de quartzo. Como pode-se notar, os resultados apresentaram bastante coerência, uma vez que a reação com lã nada mais é que uma réplica da outra. O mesmo foi observado com o perfil de aquecimento das amostras, demonstrado na

Figura 5.13 com suas curvas praticamente sobrepostas. Com isso, foi possível reafirmar a elevada reprodutibilidade do sistema, já constatada nas etapas de *screening*.

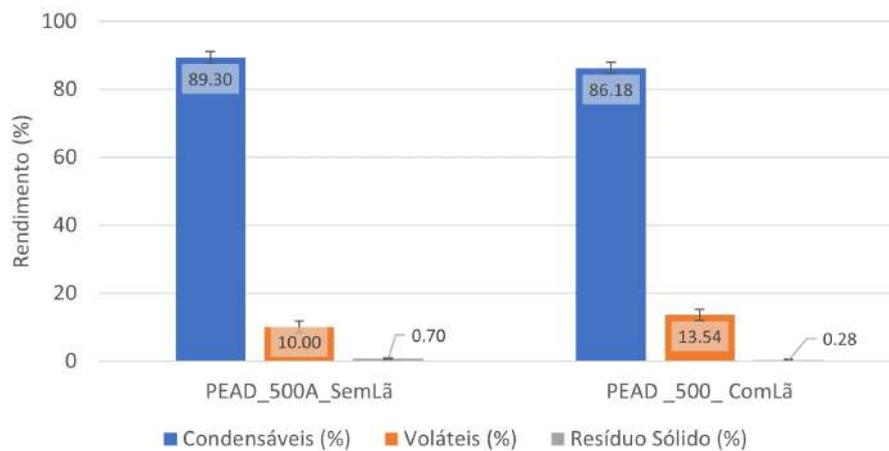


Figura 5.12: Rendimento das frações obtidas na avaliação de arraste de produtos (SEM e COM lâ de quartzo) na pirólise térmica.

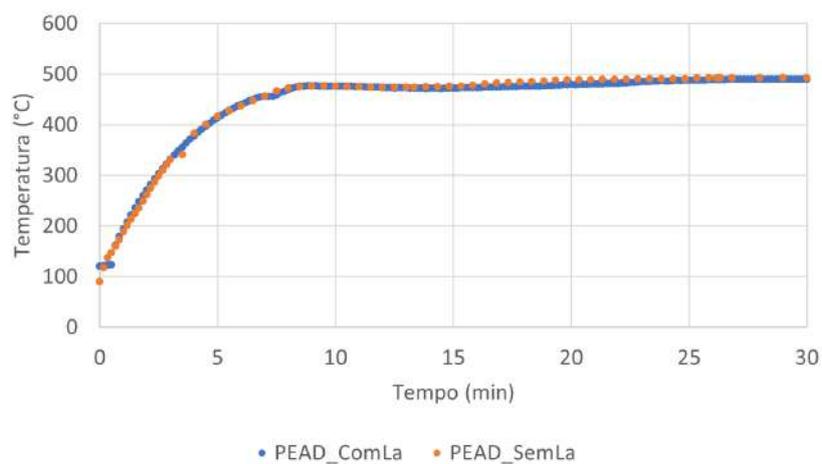


Figura 5.13: Perfis de aquecimento das reações de pirólise na avaliação de arraste de produtos (SEM e COM lâ de quartzo).

Além disso, é possível confirmar que a lã de fato age como meio inerte, uma vez que não altera a natureza dos produtos formados, conforme nota-se nas caracterizações das frações condensáveis e voláteis, apresentadas nas Figuras 5.14 a 5.16.

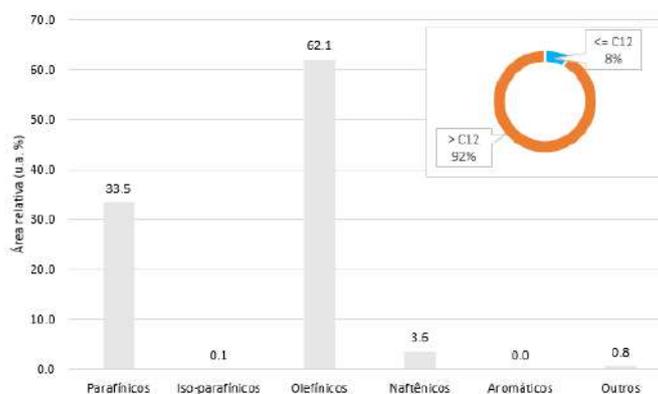


Figura 5.14: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PEAD sem leito inerte.

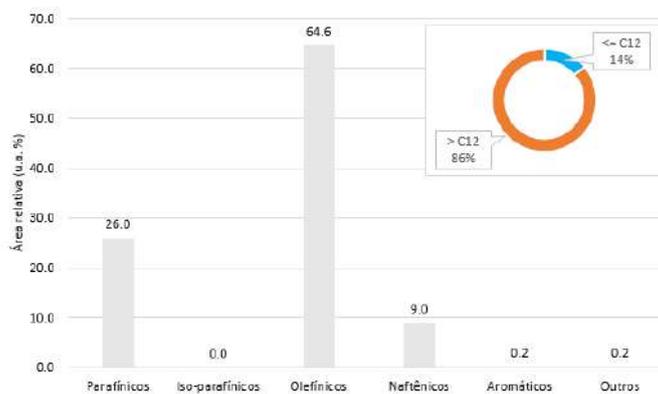


Figura 5.15: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PEAD com leito inerte.

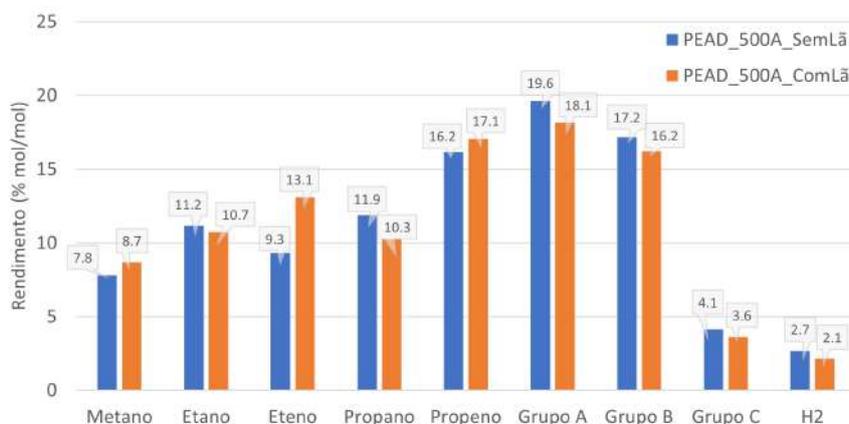


Figura 5.16: Distribuição de compostos voláteis na avaliação de arraste de produtos (SEM e COM lã de quartzo) na pirólise térmica.

A matriz gerada para esses resultados apresentou uma elevada correlação entre os rendimentos e caracterizações de produtos condensáveis e voláteis para ambos os casos. O valor foi significativo e igual a 0.99. Outra informação bastante relevante vem do intervalo de predição apresentado na Figura 5.17, em que é possível observar que a maior parte dos pontos experimentais considerados (rendimentos, PIONA, distribuição de tamanho das cadeias e caracterização de voláteis) se encontram dentro do intervalo de predição do modelo, com nível de confiança de 95%. Assim, o modelo descreve bem os pontos experimentais. Cabe ressaltar que esta reação nada mais é que uma réplica, já que a lã se mostrou como inerte e não alterou o sistema.

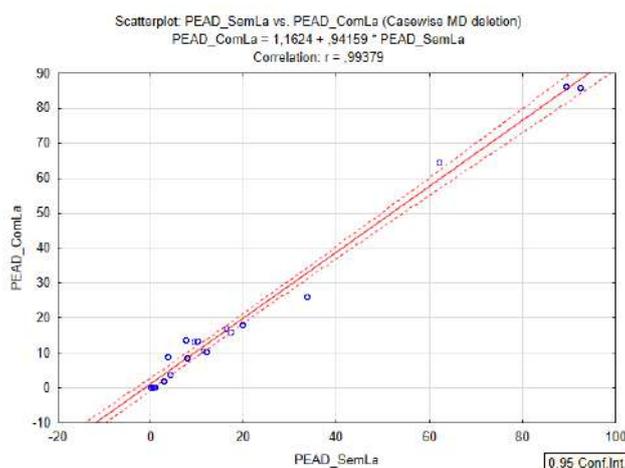


Figura 5.17: Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de PEBDL virgem e amostra residuária da Estre.

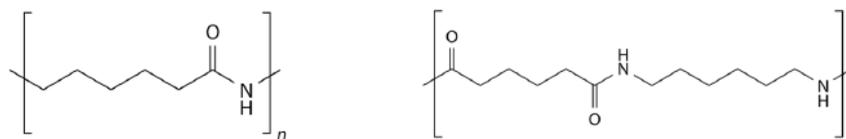
Considerações Finais

Considerando-se os resultados apresentados nesta Seção, pode-se afirmar que o uso da lã na reação catalítica não causa interferência no sistema reativo. Sabendo que o leito catalítico não retém polímero derretido em sua superfície, é possível utilizar esta premissa nos cálculos de determinação do coque (metodologia apresentada na Seção 4.5.4). Sendo assim, tendo em vista que não há polímero no catalisador, a diferença de massa por queima em atmosfera oxidante pode ser atribuída integralmente ao teor de coque presente no catalisador.

5.3.3 Planejamento experimental 2 - Avaliação da presença de poliamida (PA)

As poliamidas (PAs), também conhecidas por Nylons (nome comercial da DuPont), são uma família de termoplásticos semicristalinos geralmente feitos a partir de matéria-prima derivada do petróleo. Elas pertencem à categoria de plásticos de

engenharia devido à alta temperatura de fusão combinada com excelentes propriedades mecânicas. As poliamidas podem ser processadas em várias formas, incluindo membranas, filmes e principalmente fibras (tecidos) (PADAKI *et al.*, 2008). A Figura 5.18 apresenta as estruturas moleculares de dois tipos de nylon.



(a) Nylon 6.

(b) Nylon 6,6.

Figura 5.18: Fórmula estrutural de polímeros de nylon.

As fibras sintéticas compõem cerca de 62% do material têxtil produzido, sendo que a poliamida representa aproximadamente 5% dessa fração. Essa porcentagem, menor do que a de outros polímeros gera um problema adicional em termos de volume, pois o nylon constitui apenas uma pequena fração do total de resíduos plásticos municipais, que, no caso do nylon, é também composta por uma pequena fração de embalagens flexíveis de alimentos (TEXTILE EXCHANGE, 2022; TONSI *et al.*, 2023).

PA são recicláveis e levam o código 7 na identificação de resina (RIC 7), categoria para “outros materiais ou composição mista” (ASTM D7611) (HIRSCHBERG e RODRIGUE, 2023). Embora seja aplicável em grande escala para resíduos pós-industriais (TEXTILE EXCHANGE, 2022; TONSI *et al.*, 2023), devido à sua mistura com várias outras resinas, como poliuretano, poliéster e fibras de vidro, o processo de reciclagem pode ser limitado, e esse tipo de resíduo normalmente é destinado à reciclagem energética ou é disposto em aterros sanitários. Estima-se que apenas 9% das fibras de carpete de PA são recicladas nos EUA, enquanto 18% são destinadas à reciclagem energética e 73% vão para aterros. Devido à sua alta importância tecnológica, algumas empresas se dedicam à reciclagem de PA pós-consumo, como a BASF com seu programa “*Ultramid Cycled*” (HIRSCHBERG e RODRIGUE, 2023).

Infere-se que 10% dos detritos encontrados nos oceanos, especialmente redes de pesca, sejam de fibras de PA. Embora algumas empresas apresentem iniciativas de reciclagem de PA, como a empresa Bureo, que recicla mecanicamente redes de pesca transformando-as em *skates* e óculos de sol, e ainda a Econyl que recicla resíduos de PA de redes de pesca, carpetes e similares em materiais de alta qualidade (HIRSCHBERG e RODRIGUE, 2023), os resíduos à base de nylon constituem problemas ambientais, como a poluição por microplásticos em ambientes aquáticos (oriundos de redes de pesca e fibras têxteis sintéticas provenientes da lavagem) (KATHERINE LE, 2018; TONSI *et al.*, 2023).

Do total de poliamida produzida (5,58 milhões de toneladas em 2019), 98% são sintetizados pela exploração de novos recursos. Como previamente apresentado, embora seja crescente a reciclagem de fibras de poliamida, ainda é em ritmo bastante lento. Cerca de 0,1 milhão de toneladas de poliamida reciclada foram produzidas globalmente em 2021. Devido a desafios técnicos, limitações relacionadas à qualidade e disponibilidade da matéria-prima, e preços baixos para poliamida derivada de fontes fósseis, a participação de mercado da poliamida reciclada ainda é muito baixa, representando 1,9% de toda a produção de fibras de poliamida (em comparação com 15% de poliéster, a fibra sintética mais reciclada) (TEXTILE EXCHANGE, 2022; TONSI *et al.*, 2023).

Polímeros obtidos via policondensação, como PETs, nylons, poliésteres, poli-

carbonatos e PAs podem ser facilmente convertidos de volta em seus monômeros correspondentes por meio de reações reversíveis, como glicólise, hidrólise e alcoólise. Por outro lado, PEAD, PEBD, PP, PS e PVC não podem ser revertidos para seus monômeros com a mesma facilidade, e requerem processos de hidrocraqueamento térmico e craqueamento catalítico para se transformarem em fragmentos de radicais livres (HIRSCHBERG e RODRIGUE, 2023). Considerando-se que a pirólise é uma alternativa para resíduos plásticos municipais, os quais são constituídos basicamente por poliolefinas, tais como PE e PP, é importante compreender a influência que contaminantes como PAs podem ter no processo de craqueamento térmico.

A Figura 5.19 apresenta os rendimentos das reações consideradas no plano experimental. Embora a diferença de rendimentos tenha sido pequena, é possível notar que a conversão de PA não foi completa, apresentando cerca de 4% de resíduo não degradado a 500 °C tanto para as reações com PA puro, como nas misturas com PEAD e PP. Isso pode ser um indicativo da presença de componentes inorgânicos no nylon utilizado.

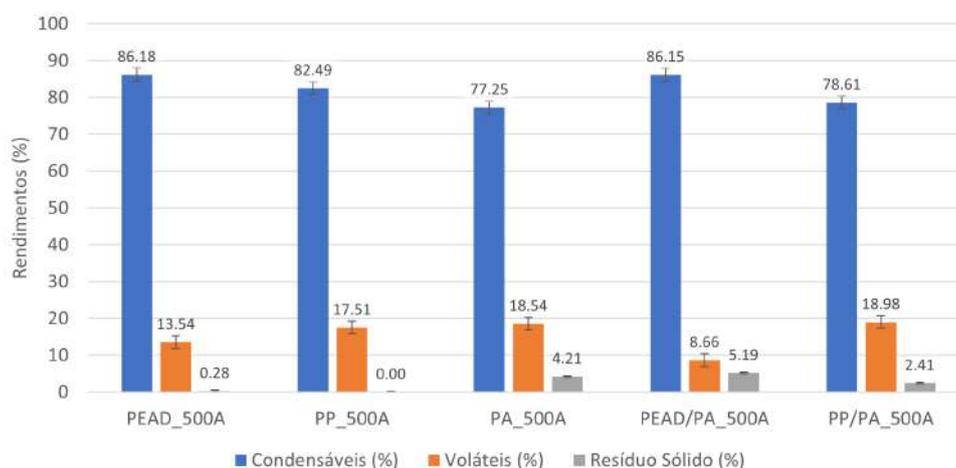


Figura 5.19: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PA, PEAD, PP e suas misturas.

A Figura 5.20 apresenta os perfis de aquecimento das reações. Exceto pela reação entre PEAD/PA, em que a taxa de aquecimento inicial parece ter sido maior, as demais curvas não apresentaram grande diferença entre si. A curva de aquecimento do PA puro apresentou uma temperatura inferior às demais, o que pode ser atribuído às características distintas de degradação e volatilização desses materiais, além da influência provável dos resíduos sólidos no processo de troca de calor e controle de temperaturas (ELMER, 2011).

Com relação à natureza dos produtos de degradação térmica da poliamida, o mecanismo comumente aceito é uma ciclização intramolecular, que ocorre em temperaturas superiores a 300 °C e que leva à formação de caprolactama, conforme

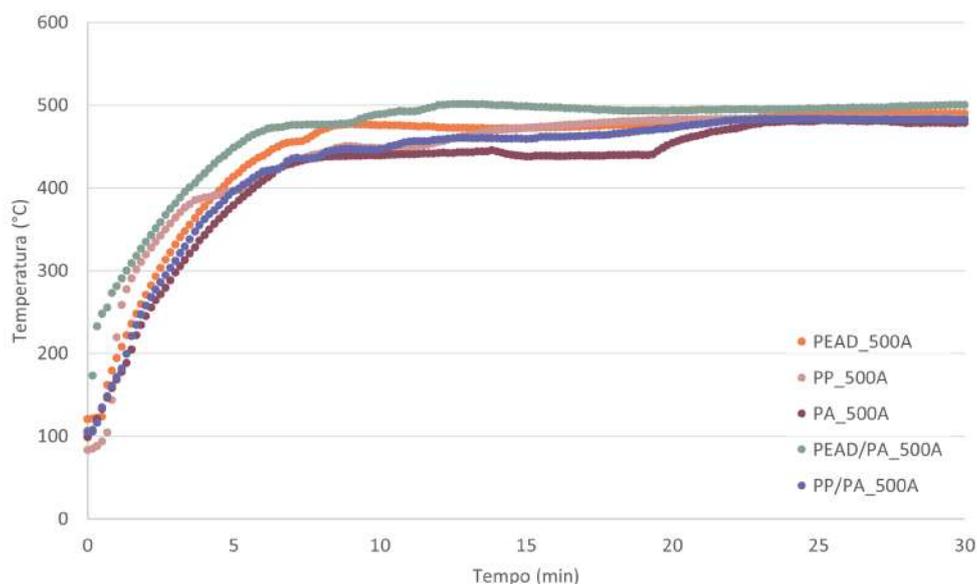


Figura 5.20: Perfis de aquecimento das reações de pirólise térmica de PA, PEAD, PP e suas misturas.

apresentado na Figura 5.21 (DIDOVETS e BRELA, 2022; TONSI *et al.*, 2023). A clivagem primária da cadeia da PA ocorre ou na ligação $C(O) - NH$ do peptídeo ou em ligações adjacentes, como a ligação $NH - CH_2$ alquil-amida, que é relativamente a mais fraca na cadeia alifática. Um estudo completo publicado por LEVCHIK *et al.* (1999) apresenta de maneira detalhada os mecanismos de degradação de diferentes nylons.

De acordo com um estudo desenvolvido por HIRSCHBERG e RODRIGUE (2023), a degradação térmica para a recuperação do monômero é adequada apenas para a PA6 (e talvez todos os tipos de caprolactama em geral), que pode ser posteriormente polimerizada via abertura de anel a partir da ϵ -caprolactama, e não uma policondensação. Portanto, não é necessária a adição de água para a recuperação do monômero utilizando essa rota.

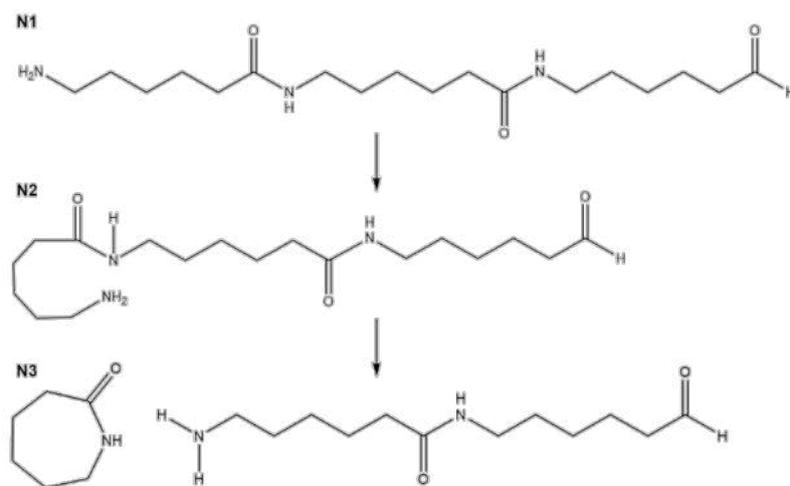


Figura 5.21: Mecanismo da degradação térmica do nylon 6: substrato (N1), estrutura intermediária (N2) e produto final (N3). Fonte: DIDOVETS e BRELA (2022).

A Figura 5.22 mostra que a despolimerização de PA levou a compostos de baixa massa molar, com quase 90% de cadeias inferiores a 12 carbonos, indicando a influência dos grupos funcionais para o processo de degradação não completamente aleatório do polímero. Além disso, diferente do que tem sido observado até o momento, praticamente não apresenta hidrocarbonetos na fração condensável, sendo constituído por uma vasta heterogeneidade de compostos com diferentes funções orgânicas que apresentam oxigênio e/ou nitrogênio em sua formação, como poderia ser esperado a partir da composição do polímero.

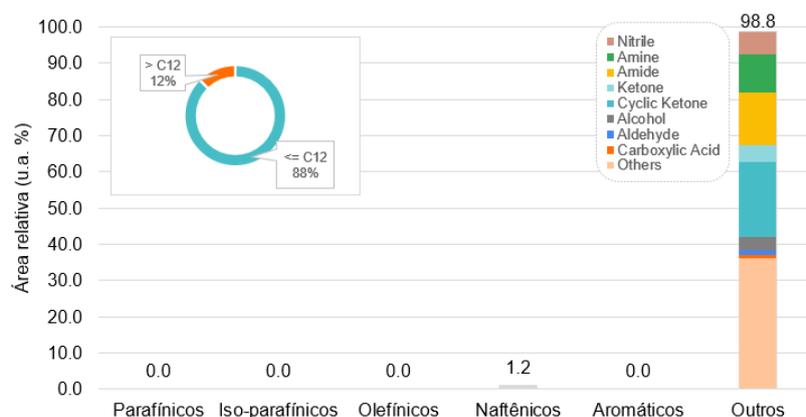


Figura 5.22: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PA.

O teor de caprolactama observado foi de cerca de 10%. Esse valor foi inferior ao reportado na literatura, o que pode ser atribuído à temperatura operacional igual a 500 °C. De acordo com o estudo teórico proposto por DIDOVETS e BRELA (2022), o aumento da temperatura leva ao aumento das energias livres de Gibbs relativas às estruturas intermediárias do polímero de nylon. No entanto, um estudo publicado por KIM *et al.* (2020) mostrou um teor de 6% de caprolactama a 500 °C, o que

estaria compatível com o resultado observado.

Para polímeros do tipo PA “poliactama”, tais como PA 6, PA 11 e PA 12, são usualmente obtidos produtos monoméricos cíclicos, enquanto para o tipo de PA “diácido + diamina”, como PA 6.6, PA 6.10 e PA 6.12, são obtidos produtos lineares. No entanto, devido à diferença de estrutura entre o tipo de polilactama e o tipo de diácido + diamina, diferentes produtos podem ser obtidos. Para a PA 6, o mecanismo que converte uma amina terminal em um grupo carbonila resulta no monômero cíclico desejado, mas também são relatados dímeros, trímeros e tetrâmeros. Além disso, a transferência de hidrogênio $\beta - C - N$ pode ocorrer, juntamente com a quebra de uma ligação amida, resultando em duas cadeias, sendo uma contendo uma dupla ligação terminal e a outra com um grupo amida terminal. Em uma etapa adicional, o grupo amida pode eliminar água resultando em um grupo nitrila terminal HIRSCHBERG e RODRIGUE (2023).

Conforme observado nas caracterizações das amostras condensáveis, as respostas não foram proporcionais à quantidade de alimentação considerada. Num primeiro momento, poder-se-ia esperar que inserindo 50% de PA e 50% de PP ou PE, a resposta de “outros” seria reduzido pela metade, enquanto as respostas de parafinas e olefinas representariam os outros 50% no caso do PEAD, por exemplo. No entanto, não foi o comportamento real, como apresentado na Figura 5.23.

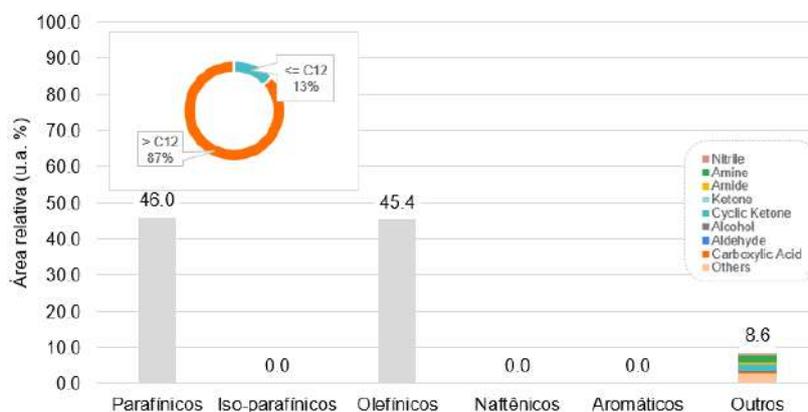


Figura 5.23: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica da mistura de PEAD e PA.

Para o caso do PEAD, quando em mistura com PA, observou-se que houve um decréscimo de cerca de 90% para compostos contendo heteroátomos (em “outros”), e portanto, acredita-se que houve sinergia entre os materiais e que a degradação do PA pode ter sido afetada por um efeito catalítico, resultante da ação de radicais livres sobre os grupos funcionais, levando à produção de gases leves. Nesse caso, é possível notar que parte das olefinas geradas na reação apenas com PEAD é convertida a parafinas, muito possivelmente devido à doação de hidrogênio presente nos intermediários gerados na pirólise de PA nos compostos insaturados, possibilitando

o aumento considerável de hidrocarbonetos saturados.

Com relação ao tamanho das cadeias da fração condensável, o PA não parece ter atuado para favorecer o craqueamento do PEAD. Conforme observado na Figura 5.24, a quantidade referente à fração pesada ($> C_{12}$) foi equivalente aos produtos da pirólise de PEAD puro (ausência de PA), próximo a 87%.

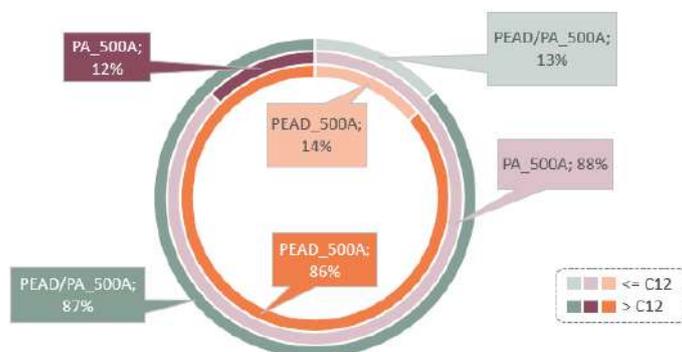


Figura 5.24: Distribuição dos números de carbono das reações de PEAD, PA a mistura PEAD/PA.

Ao contrário do que foi observado para o PEAD, a poliolefina PP não apresentou grande influência do PA na composição de sua fração condensável. Embora o PA possa ter atuado na conversão de componentes insaturados, possibilitando a diminuição de olefinas, o foco não foi sua hidrogenação, mas sim a formação de compostos de funções orgânicas distintas de hidrocarbonetos, conforme verificado na Figura 5.25.

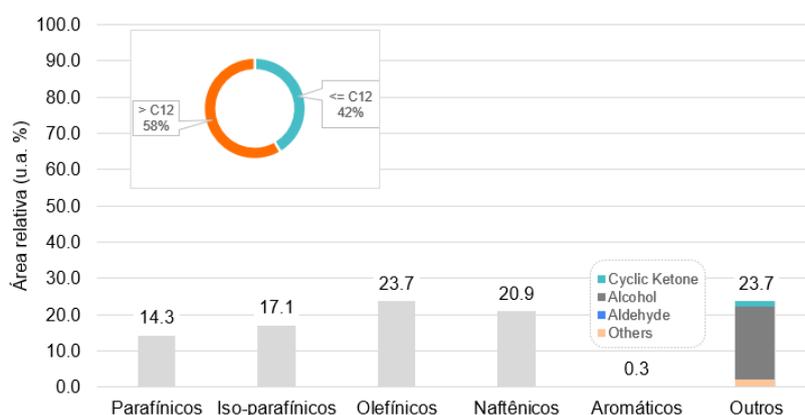


Figura 5.25: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica da mistura de PP e PA.

Em contrapartida, o PA pode ter atuado para favorecer o craqueamento do PP. Conforme observado na Figura 5.26, a quantidade referente à fração pesada ($> C_{12}$) foi inferior aos produtos da pirólise de PP puro (ausência de PA), com redução de aproximadamente 12%, o que pode ter sido também resultado do acúmulo de moléculas menores resultantes da degradação do PA na fase líquida.

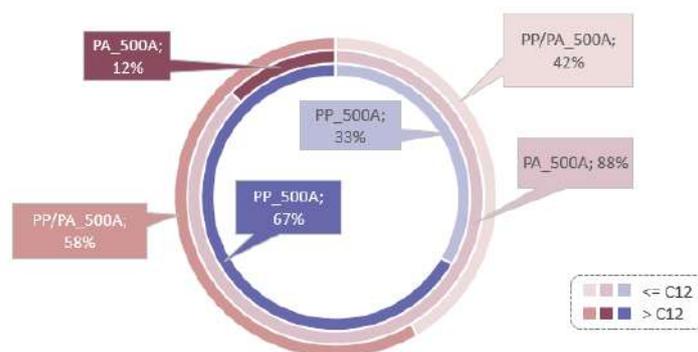


Figura 5.26: Distribuição dos números de carbono das reações de PP, PA a mistura PP/PA.

A Figura 5.27 apresenta de forma resumida a classificação dos componentes da fração condensável de todas as corridas e deixa mais evidente as observações previamente reportadas. É importante ressaltar que nenhuma das corridas reportou a presença de aromáticos.

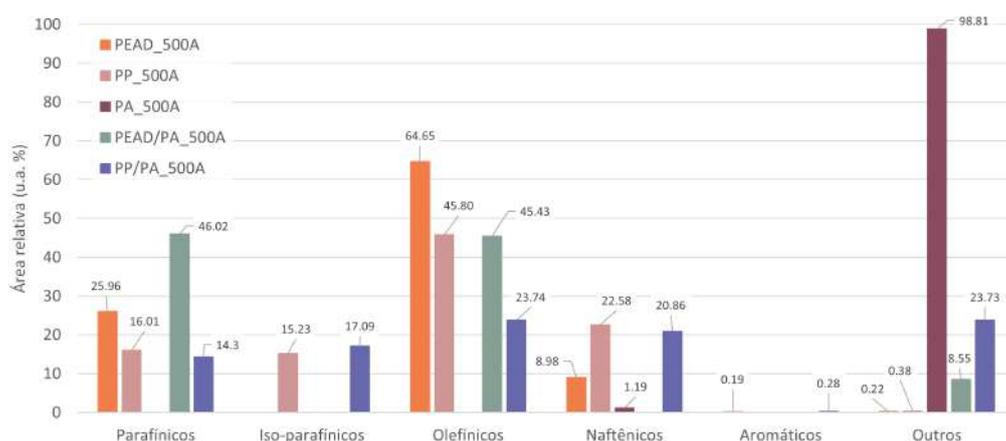


Figura 5.27: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise térmica de PA, PEAD, PP e suas misturas.

A Figura 5.28 apresenta a caracterização da fração volátil das reações de pirólise de PEAD, PP, PA e suas misturas. Além da recuperação de monômeros na fração condensável, durante a pirólise da PA, podem ser produzidos hidrocarbonetos ($C1$ a $C5$) e compostos poluentes de HCN , CO , CO_2 e NH_3 na fração gasosa. Na presença de O_2 , compostos nitrogenados podem ainda ser convertidos em NO_x (HIRSCHBERG e RODRIGUE, 2023). Devido a limitações operacionais não foi possível realizar a análise de compostos nitrogenados.

Como observado, todas as reações contendo PA apresentaram CO e CO_2 nos produtos gasosos. Para CO , o rendimento foi proporcional à quantidade de amostra alimentada em todos os casos, enquanto para o CO_2 esse comportamento foi observado apenas para a mistura com PP.

Considerando a mistura entre PP e PA, a quantidade de metano, etano, eteno, propano, hidrogênio e “grupo B” foram equivalentes, no entanto, observou-se uma conversão significativa de propeno a produtos do “grupo A”, distribuídos entre acetileno, isobutano, n-butano, propadieno, trans-2-buteno, 1-buteno, iso-butileno e cis-2-buteno. Essa conversão pode não ser interessante para a petroquímica, uma vez que o propeno é uma olefina de grande interesse industrial, conforme previamente exposto. Em contrapartida, a mistura entre PEAD e PA não apresentou nenhuma alteração significativa na conversão entre os hidrocarbonetos, no entanto, apresentou aumento significativo na geração de CO_2 , quando comparado à degradação do polímero puro.

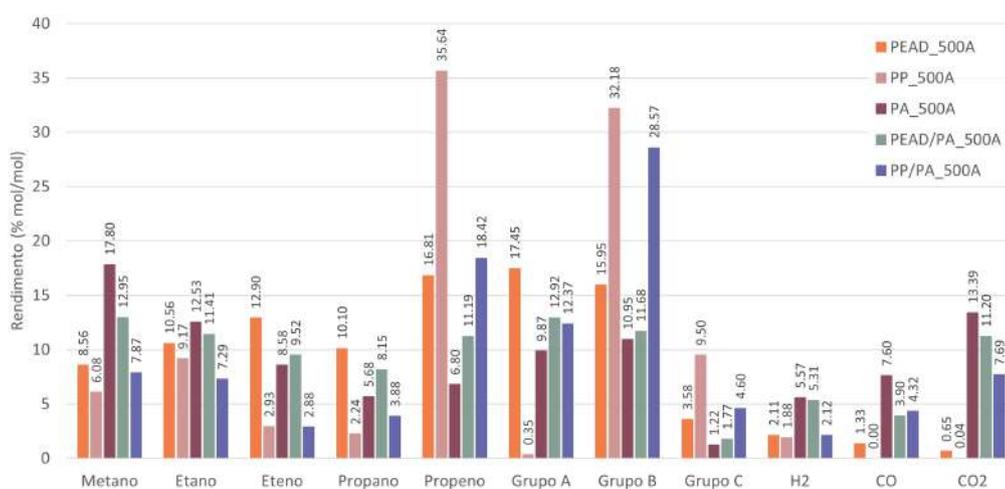


Figura 5.28: Caracterização da fração volátil das reações de pirólise de PEAD, PP, PA e suas misturas.

A matriz gerada a partir dos resultados obtidos, apresentou correlação apenas para as respostas contidas na Tabela 5.7. Como previamente discutido, a geração de hidrogênio mostrou uma elevada correlação com a presença de PA, enquanto a obtenção de propano mostrou elevada correlação com a presença de PEAD. Em contrapartida, a presença de PP apresentou elevada correlação direta com a geração de iso-parafinas, naftênicos, propeno e grupos B e C, e correlação indireta com metano e propano.

Tabela 5.7: Matriz de correlação das reações de PEAD, PP e PA a 500 °C.

	Iso-parafínicos	Naftênicos	Metano	Propano	Propeno	Grupo B	Grupo C	H2
PEAD	-0.611	-0.374	-0.112	0.910	-0.216	-0.454	-0.295	-0.098
PP	0.887	0.890	-0.705	-0.853	0.924	0.944	0.950	-0.645
PA	-0.611	-0.783	0.981	0.131	-0.724	-0.737	-0.695	0.935

Considerações finais

A reciclagem de poliamida pura pode não ser muito atrativa via degradação térmica, pois consome grandes quantidades de energia, o que pode ser uma restrição econômica, e gera diferentes produtos que dificultam o processo de separação e purificação (HIRSCHBERG e RODRIGUE, 2023).

Em se tratando de resíduos reais, a presença de PA mesmo em pequenas quantidades, pode apresentar interferências no processo devido à sua sinergia com PEAD e PP, poliolefinas encontradas majoritariamente em resíduos plásticos municipais (que sofreram algum processo de *sorting*). No caso do PEAD, o PA pode atuar como catalisador em reações de hidrogenação e levar à conversão de olefinas a parafinas. Esse resultado pode não ser visto necessariamente como negativo, pois pode ser interessante aumentar a fração parafínica em frações condensáveis. No entanto, é preocupante o aumento de emissão de CO_2 e a presença de nitrogenados tanto na fração gasosa como condensável pode impossibilitar seu processamento direto em petroquímicas, devido à grande contaminação e possibilidade de geração de compostos indesejáveis nos *crackers*.

No caso do PP, na fração condensável foi possível observar que a atuação do PA foi mais tímida e atuou basicamente na conversão de olefinas a álcoois e pode ter favorecido o craqueamento. Já na fração volátil, atuou principalmente na conversão de propeno a outros compostos, o que pode não ser favorável, visto que a olefina é uma matéria-prima de alto valor agregado para a petroquímica.

Diante do exposto, é importante dizer que a presença de PA, mesmo que em pequenas quantidades, deve ser considerada como um ponto de atenção no processo de pirólise de resíduos visando a reciclagem, uma vez que é um contaminante que pode levar a diversos produtos indesejáveis e prejudicar os processos subsequentes de uso do produto de pirólise sem tratamento adicional. Além disso, o processo deve ser monitorado e os gases devem ser rigorosamente tratados por serem considerados grandes poluentes e alguns podem até apresentar elevada toxicidade, como o caso do HCN e do CO .

5.3.4 Planejamento experimental 3 - Influência de misturas de poliolefinas nas reações de pirólise e pirólise catalítica

Visando o o melhor entendimento das influências estudadas, foi proposta a seguinte distribuição das reações:

- i. Influência de catalisadores nos polímeros puros: a presença da zeólita ZSM5 foi avaliada nas reações com os polímeros virgens puros (PS, PP e PEBDL) a 500

°C e razão catalisador/polímero 1 : 2. Também foi investigada a razão 1 : 1 para os polímeros virgens puros PEBDL e PP (Tabela 5.13);

- ii. Influência da temperatura: a pirólise da mistura de poliolefinas (PS/PP/PEBDL) foi investigada na ausência de catalisador a 450, 500 e 550 °C (Tabela 5.15).

Para viabilizar a investigação das frações condensáveis desta Seção, foi proposta a seguinte metodologia de análise, que foi utilizada para os casos discutidos aqui.

Metodologia de análise das frações condensáveis

Considerando-se as limitações analíticas da fração líquida (descrita na Seção 4.7.5) e sabendo-se da necessidade de identificação de compostos de degradação nos produtos, foram determinados os picos mais representativos a partir da pirólises dos polímeros puros a 500 °C. A Tabela 5.8 apresenta os 3 picos mais significativos da fração líquida da reação de pirólise térmica (representação estrutural dos componentes pode ser visualizada na Figura 5.29).

Tabela 5.8: Determinação dos picos mais representativos na fração líquida da pirólise térmica de PS a 500 °C.

T.R.	A máx	Componente
7,4	46,12	Styrene
31,7	19,99	2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene
45,4	14,56	Benzene, 1,1',1'',1'''-(1,3,4,6-hexanetetrayl)tetrakis-, (R*,R*)-(+.-.)-
Total 3 +	80,67	

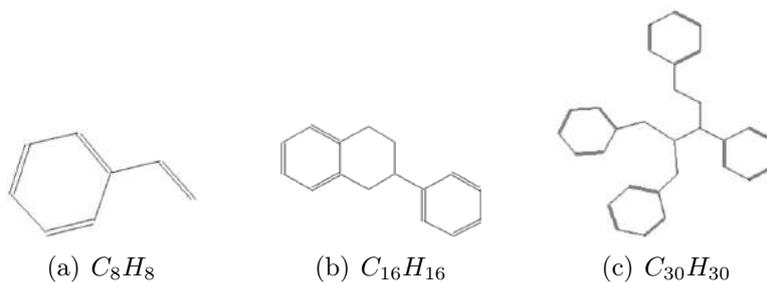


Figura 5.29: Estruturas químicas dos principais compostos encontrados na fração condensável da pirólise de poliestireno.

A Tabela 5.9 apresenta os 4 picos mais representativos da fração líquida oriunda de PP. Para este caso foram necessárias trélicas das reações de pirólise para verificar a variação de resposta concedida automaticamente pela biblioteca do detector.

Tabela 5.9: Determinação dos picos mais representativos na fração líquida da pirólise PP a 500 °C.

T.R.	A máx	Componente Identificado
~6,1	10,42	1-Octene, 3-ethyl- / 2,4-Dimethyl-1heptene
	9,30	1-Octene, 3-ethyl- / 2,4-Dimethyl-1heptene
	7,19	1-Octene, 3-ethyl- / 2,4-Dimethyl-1heptene
~22,0	11,79	1-Nonadecene
	10,01	7-Methyl-1-undecene
	12,15	1-Nonadecene
~32,9	19,65	(2E)-3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecene
	24,42	(2E)-3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecene
	19,37	(2E)-3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecene
	22,08	Cyclohexane, 1,2,3,5-tetraisopropyl-
~42,9	15,58	1-Methyl-3-propyl-cyclooctane
	12,64	1-Methyl-3-propyl-cyclooctane

Ainda considerando os resultados das análises das frações líquidas de PP, foi realizada a distribuição por grupo de componentes, conforme vem sendo apresentado ao longo desta tese. As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam, respectivamente, as áreas relativas aos grupos de hidrocarbonetos considerados e o tamanho das cadeias correspondentes.

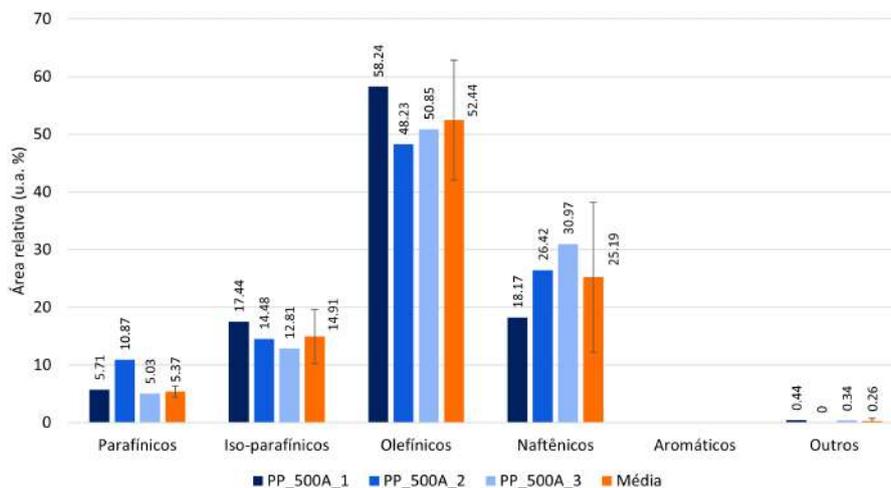


Figura 5.30: Classificação das amostras condensáveis oriundas da pirólise térmica de PP.

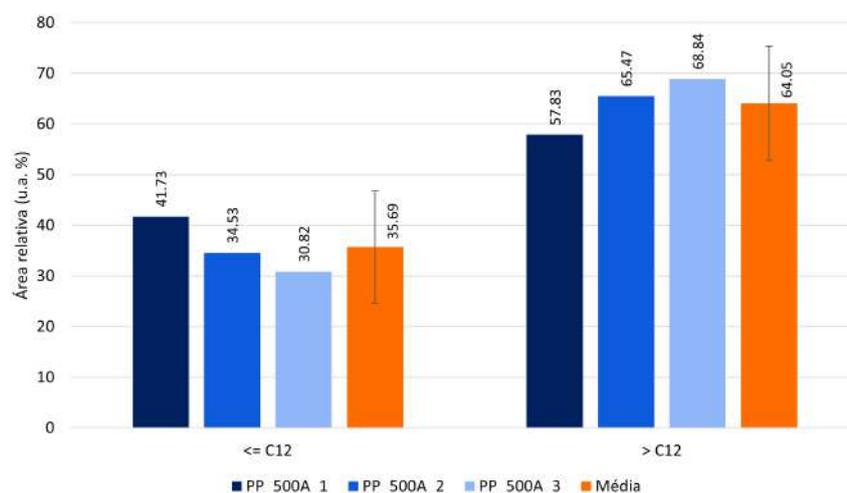


Figura 5.31: Distribuição dos números de carbono das amostras condensáveis oriundas da pirólise térmica de PP.

A Tabela 5.10 apresenta os picos mais representativos da fração líquida oriunda de PEBDL. Para este caso, foram considerados não apenas os componentes de maior área, mas as parafinas e olefinas de maior altura nos cromatogramas resposta. Um diferencial interessante para o caso da degradação de PEBDL é que os componentes de maiores áreas relativas possuem tempos de retenção maiores, o que pode ser um indicativo da presença de grandes cadeias.

Tabela 5.10: Determinação de picos representativos na fração líquida da pirólise PEBDL a 500 °C.

T.R.	A máx	Componente Identificado
2.29	0,76	1,2-Dimethylcyclopentane
2.43	0,65	Heptane
4.19	0,92	1-Octene
4.54	0,7	Octane
7.87	1,05	1-Hexyl-2-methylcyclopropane
8.33	0,77	Octane, 2,4,6-trimethyl-
11.72	1,62	1-Methyl-2-(3-methylpentyl)cyclopropane
12.15	0,94	2,6,7-Trimethyldecane
15.23	1,55	(2Z)-2-Dodecene
15.62	1,17	4,6-Dimethylundecane
18.46	0,77	Nonylcyclopropane
18.82	7,82	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-
21.46	1,57	(3E)-3-Tetradecene
31.69	6,83	(3E)-3-Icosene
31.93	1,91	Heptadecane <n->
34.14	1,82	Octadecane <n->
36.24	2,03	Nonadecane <n->
38.25	2,01	Eicosane <n->

Tabela 5.10 continuação da página anterior.

T.R.	A máx	Componente Identificado
39.99	2,21	1-Nonadecene
40.17	2,27	Heneicosane <n->
41.84	15,21	Cyclooctacosane
42.00	16,19	Hentriacontane
46.94	4,18	1-Tricosene

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.8 a 5.10 podem ser a base para a identificação dos componentes nos produtos de misturas. Pode-se resumi-los considerando a área máxima dos picos representativos, conforme Tabela 5.11. As estruturas moleculares dos componentes são apresentadas nas Figuras 5.29, 5.32 and 5.33.

Tabela 5.11: Resumo com principais componentes identificados nas amostras da fração líquida oriunda da pirólise térmica dos polímeros puros a 500 °C.

Polímero Referência	T.R.	A máx	Componente	Fórmula molecular
PS	7.4	46.1	Styrene	C_8H_8
	31.7	20.0	2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	$C_{16}H_{16}$
	45.4	14.6	Benzene, 1,1',1'',1'''-(1,3,4,6-hexanetetrayl) ^a	$C_{30}H_{30}$
PP	6.1	9.0 ± 2.7	1-Octene, 3-ethyl- 2,4-Dimethyl-1heptene	$C_{10}H_{20}$ C_9H_{18}
	22.0	11.3 ± 1.9	1-Nonadecene 7-Methyl-1-undecene	$C_{19}H_{38}$ $C_{12}H_{24}$
	32.9	21.1 ± 4.6	(2E)-3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecene	$C_{20}H_{40}$
	42.9	16.8 ± 7.9	Cyclohexane, 1,2,3,5-tetraisopropyl- 1-Methyl-3-propyl-cyclooctane	$C_{18}H_{36}$ $C_{12}H_{24}$
	PEBDL	18.8	7.8	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-
31.7		6.8	(3E)-3-Icosene	$C_{20}H_{40}$
41.8		15.2	Cyclooctacosane	$C_{28}H_{56}$
42.0		16.2	Hentriacontane	$C_{31}H_{64}$

^aBenzene, 1,1',1'',1'''-(1,3,4,6-hexanetetrayl)tetrakis-, (R*,R*)-(.+.-)-

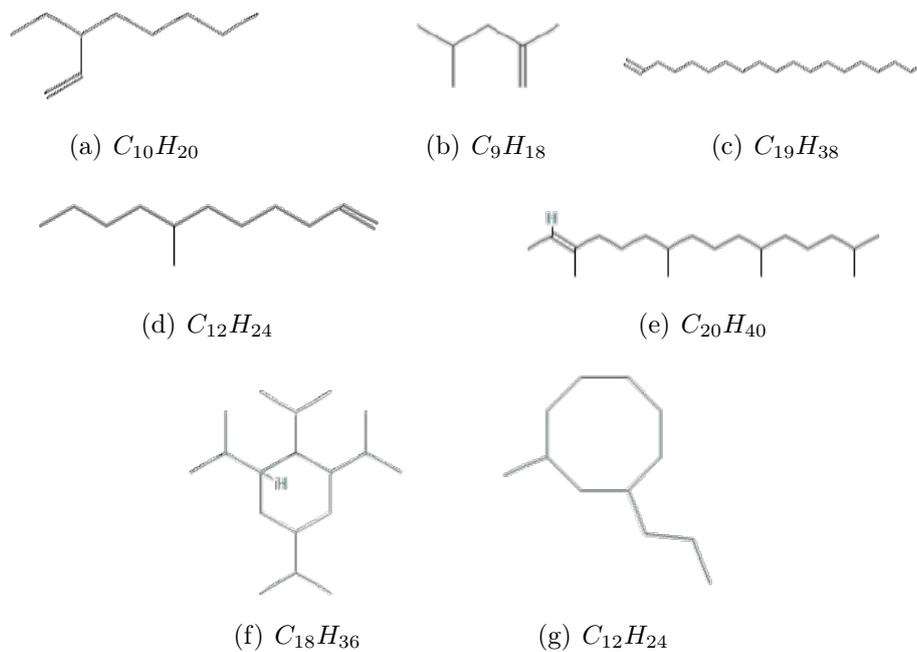


Figura 5.32: Estruturas químicas dos principais compostos encontrados na fração condensável da pirólise de polipropileno.

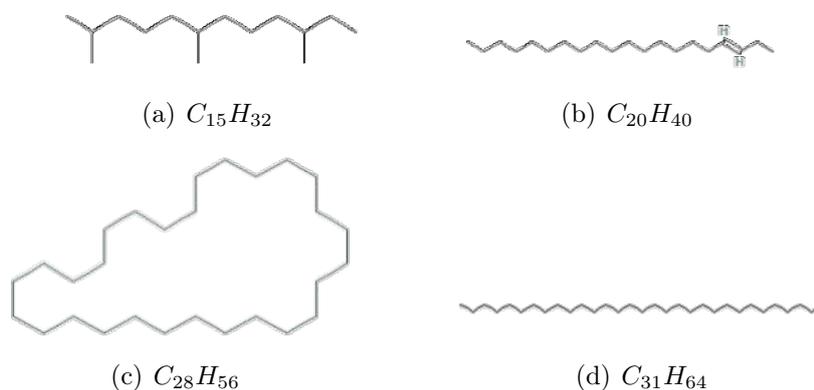


Figura 5.33: Estruturas químicas dos principais compostos encontrados na fração condensável da pirólise de polietileno de baixa densidade.

O mesmo foi feito para a identificação dos componentes obtidos a partir da pirólise catalítica dos polímeros puros a 500 °C, empregando-se a zeólita HZSM-5. A Tabela 5.12 sumariza os picos mais significativos oriundo das análises cromatográficas.

Tabela 5.12: Resumo com principais componentes identificados nas amostras da fração líquida oriunda da pirólise catalítica dos polímeros puros a 500 °C.

Polímero Referência	T.R.	A máx	Componente	Fórmula molecular
	3,3	4,93	Tolueno	C_7H_8
PS	7,3	28,23	Estireno	C_8H_8

Table 5.12 continued from previous page

Polímero Referência	T.R.	A máx	Componente	Fórmula molecular
	12,7	3,37	1H-Indeno	$C_{18}H_{16}$
PP	3,3	13,30	Tolueno	C_7H_8
	6,6	16,04	<i>m</i> -xileno e <i>p</i> -xileno	C_8H_{10}
	7,3	3,71	1,2-dimetil benzeno	C_8H_{10}
PEBDL	3,3	10,91	Metil benzeno	C_7H_8
	6,2	2,87	Etil benzeno	C_8H_{10}
	6,6	13,51	<i>m</i> -xileno e <i>p</i> -xileno	C_8H_{10}

Conforme nota-se, a presença de tolueno é comum para todos os casos empregando-se o catalisador. Estireno e 1H-Indeno aparecem como diferenciais para a presença de poliestireno na alimentação, 1,2 dimetil benzeno é o diferencial para a presença de PP e etilbenzeno é o componente diferencial para a presença de PEBDL na alimentação do reator. Vale destacar que os tempos de retenção são muito próximos (6,2 a 7,3 min), assim como tamanho de cadeia, o que pode ser um fator dificultador adicional para a análise das amostras de pirólise catalítica. As estruturas químicas dos componentes podem ser visualizadas na Figura 5.34

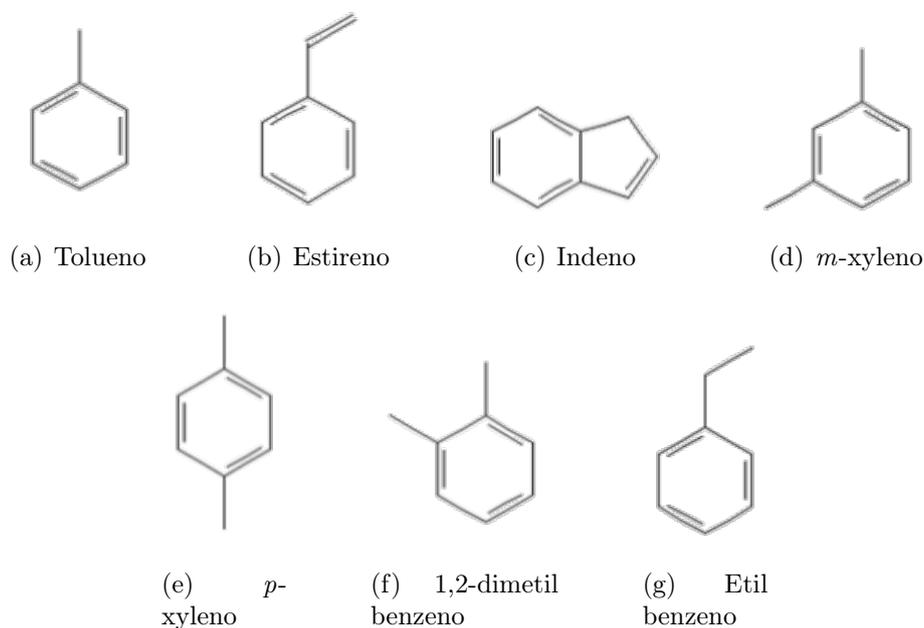


Figura 5.34: Estruturas químicas dos principais compostos encontrados nas frações condensáveis das reações de pirólise catalítica dos polímeros puros a 500 °C.

i. Influência da zeólita HZSM-5 na pirólise dos polímeros PS, PP e PEBDL

Após detalhamento da metodologia utilizada para a identificação dos componentes das frações condensáveis por meio de cromatografia, pode-se seguir para o primeiro caso, em que foi proposto o estudo considerando-se os polímeros puros, conforme descrito na Tabela 5.13. A Figura 5.35 mostra que a distribuição de produtos de pirólise é fortemente afetada pela presença e razão da zeólita para os polímeros PEBDL (destaque em rosa) e PP (destaque em amarelo). O mesmo não é observado para o PS (destaque em verde), que mantém as mesmas frações de líquido e voláteis.

A maior concentração de catalisador no meio (razão 1 : 1) para os casos de PP e PEBDL propiciou um aumento de voláteis (e consequente diminuição da fração condensável), no entanto, o aumento não foi linear, o que pode indicar uma obstrução dos sítios ativos com o decorrer da reação devido ao aumento da geração de coque.

Tabela 5.13: Distribuição das reações para avaliação da influência de catalisadores nos polímeros puros.

Catalisador	A	ZSM5		T
Razão C/P	-	01:02	01:01	500
PS	PE3_1	PE3_7	-	x
PP	PE3_2	PE3_8	PE3_14	x
PEBDL	PE3_3	PE3_9	PE3_13	x

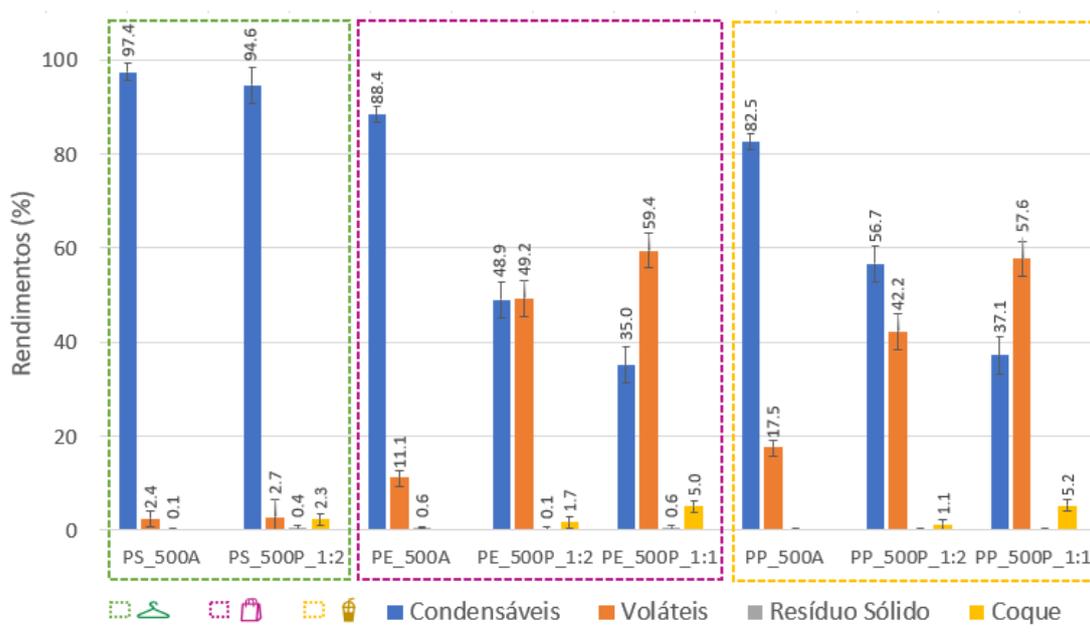


Figura 5.35: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de ZSM5.

A Figura 5.36 apresenta a distribuição de produtos voláteis. Os resultados mostram que o catalisador influencia fortemente na natureza dos produtos. No caso do PS (verde), a ausência de catalisador gera mais produtos de cadeias maiores (grupo C), enquanto o catalisador viabiliza a conversão dessas moléculas a compostos de cadeias menores, como é o caso do propano (verde escuro).

O aumento da concentração de propano é notória para todas as reações envolvendo catalisadores, sendo que há uma maior quantidade em maior razão catalisador/polímero (1 : 1), em contrapartida, para propeno, o efeito é contrário para PP (amarelo) e PEBDL (rosa). Para PS não foi observado esse mesmo comportamento.

Na ausência de catalisador, a reação de PEBDL (rosa) não gera nenhum produto característico na fração volátil. A zeólita contribui para a formação de propano (como mencionado anteriormente) e produtos do grupo A. A razão 1 : 1 levou ainda a um aumento considerável das concentrações de metano e grupo C. Este último comportamento não seria muito esperado, uma vez que a zeólita contribui para o craqueamento das moléculas (o que explica o aumento de metano). É possível que o aumento de metano possibilite a geração de radicais metila que podem se unir a outros intermediários, levando a produtos de maiores cadeias.

Para o PP (amarelo), foi verificado que a produção máxima de propeno se dá na ausência de catalisador, assim como de compostos presentes no grupo B. A zeólita contribui para a conversão de propeno e esses outros compostos a propano e compostos do grupo A.

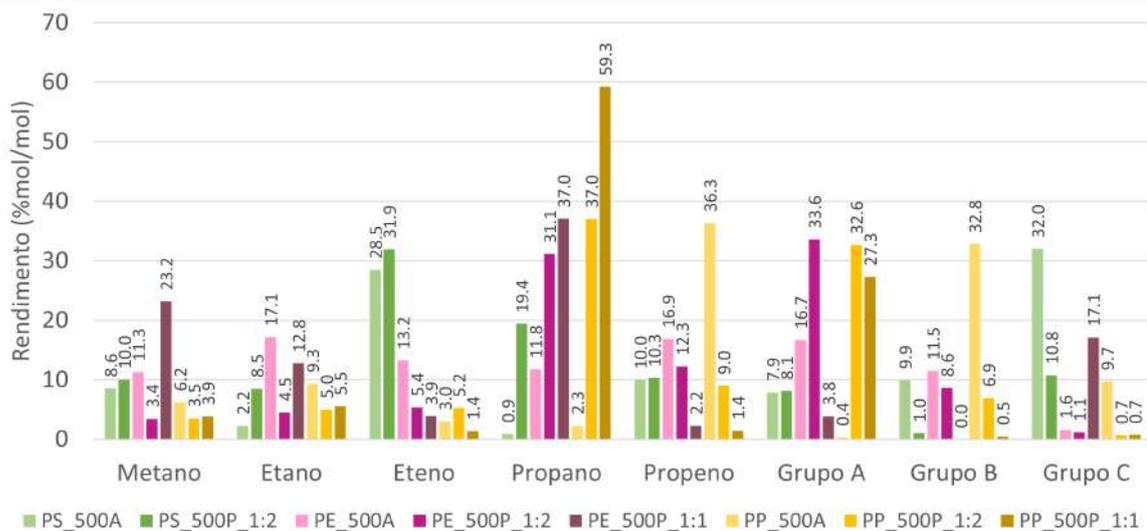


Figura 5.36: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de H-ZSM5.

Além de alterar a natureza da fração volátil, a zeólita também proporcionou alteração significativa na natureza dos produtos condensáveis. É notória a diminuição das cadeias conforme aumenta-se a razão catalisador/polímero, propiciada pela sua

ação de craqueamento.

Conforme pode-se observar no caso do PS (ver Figura 5.37), a pirólise térmica leva basicamente a componentes aromáticos e tem o estireno como componente de destaque, além de dímeros e trímeros como produtos principais. Esses componentes são gerados via combinação de mecanismos de cisão aleatória e cisão de fim da cadeia (SONG *et al.*, 2002).

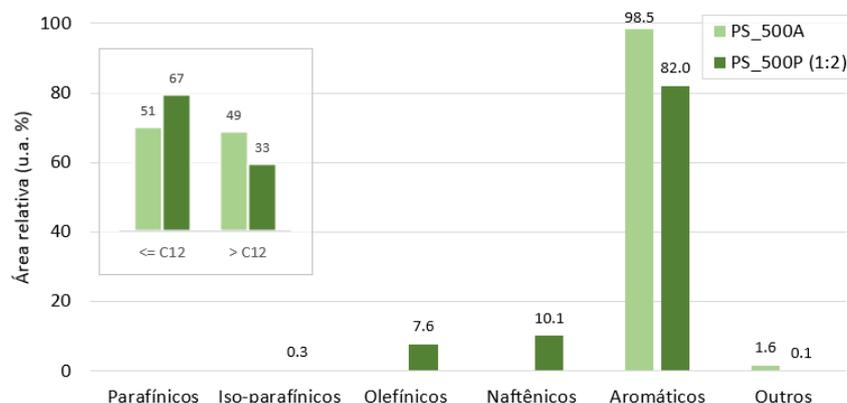


Figura 5.37: Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica de PS. Em destaque, a distribuição por número de carbonos.

A presença de catalisador não modifica necessariamente os tamanhos das cadeias, como observa-se para PEBDL e PP, mas converte aromáticos (redução de 17%), tais como estireno, $C_{16}H_{16}$ e $C_{30}H_{30}$, a BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno), naftênicos (10%) e olefínicos (8%). A presença da zeólita possibilita a isomerização e aromatização dos componentes degradados no primeiro estágio (pirólise térmica) (MA *et al.*, 2017). De acordo com XUE *et al.* (2017), a pirólise catalítica do PS produz intermediários carbocatiônicos por sítios ácidos de Lewis na superfície do catalisador. As moléculas aromáticas menores geradas na primeira fase, difundem-se nos poros do catalisador e são reformados por craqueamento, oligomerização, aromatização, reações de desalquilação e alquilação. O esquema apresentado na Figura 5.38 ilustra esse mecanismo.

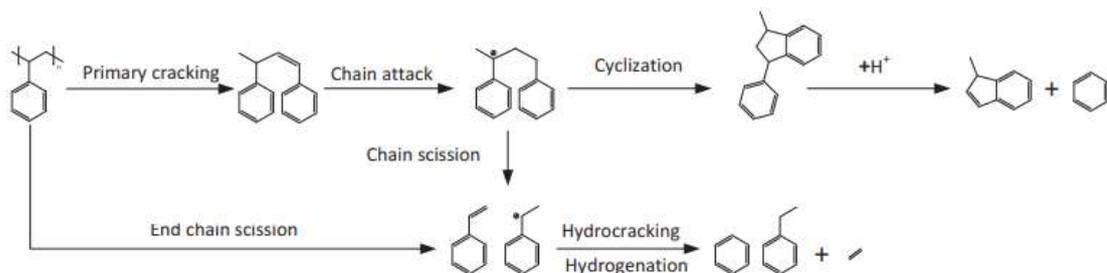


Figura 5.38: Proposta de mecanismo de degradação catalítica de PS para catalisador *ex-situ* (2 estágios). Fonte: XUE *et al.* (2017).

Como a zeólita HZSM-5 possui poros pequenos, que podem comprometer o acesso

aos sítios ácidos, SUL JUNG *et al.* (2021) propõem um processo de dessilicação da zeólita, de modo a aumentar a sua mesoporosidade e aumentar a acidez, tornando-a mais ativa e acessível. Os autores observaram que esse procedimento poderia produzir maior quantidade de aromáticos de alto valor agregado (BTEX).

Para o PP (ver Figura 5.39), a pirólise térmica leva basicamente a compostos parafínicos (20%), olefinas (50%) e cicloalcanos (25%). Na presença da zeólita é notória a atividade catalítica visualmente (ceras são convertidas a líquidos límpidos) e de craqueamento, uma vez que empregando-se as razões 1 : 2 e 1 : 1 obtém-se um aumento de 43% e 61% das cadeias com menos de 12 carbonos. Além disso, o catalisador também afeta significativamente a natureza dos produtos condensáveis. Observa-se que utilizando-se a maior concentração de catalisador, a conversão a aromáticos é notória, chegando a 90%, o que mostrou certa linearidade com a quantidade de catalisador empregado, já que o teor de aromáticos foi 43% utilizando-se a metade da quantidade de catalisador. Para ambas as razões, os principais produtos foram o tolueno e o xileno (*meta* ou *para*). A presença da zeólita ZSM-5 resulta na formação de hidrocarbonetos ramificados com aromáticos no óleo, devido à sua alta atividade catalítica em reações de degradação de hidrocarbonetos pesados a hidrocarbonetos gasosos menores (MASTRAL *et al.*, 2006; SEO *et al.*, 2003).

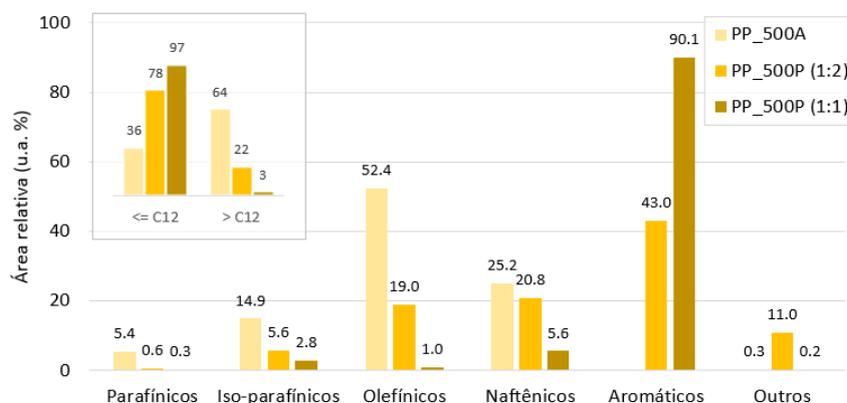


Figura 5.39: Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica de PP. Em destaque, a distribuição por número de carbonos.

Para o PEBDL (ver Figura 5.41), a pirólise térmica leva basicamente a compostos parafínicos (45%), olefinas (32%) e cicloalcanos (22%). Na presença da zeólita, assim como no caso do PP, é notória a atividade catalítica. Empregando-se as razões 1 : 2 e 1 : 1 obtém-se um aumento de 49% e 88% das cadeias com menos de 12 carbonos. Além disso, observa-se que quanto maior a concentração de catalisador, maior a conversão a aromáticos (chegando a 99% para a razão 1 : 1). Também notou-se que o uso do catalisador afetou a formação de aromáticos de maneira linear, uma vez que empregando-se a razão 1 : 2 (metade da quantidade anterior), foram obtidos cerca de 50% de aromáticos. Para ambas as razões, os principais produtos

foram o tolueno e o xileno (*meta* ou *para*). De acordo com VAN GRIEKEN *et al.* (2001), o uso de ZSM-5 no reator em batelada para a degradação de PE aumentou os processos de craqueamento, aromatização e isomerização (ver esquema Figura 5.40). (GAURH e PRAMANIK, 2018) sugeriu o uso de diferentes *layouts* para a disposição do catalisador e verificou que a formação de aromáticos é intensa em todos os casos.

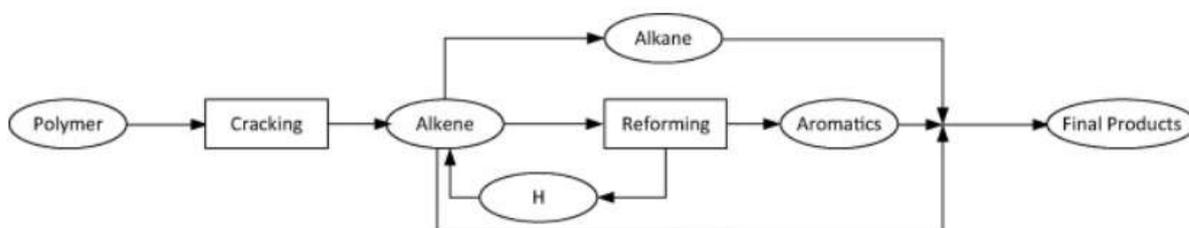


Figura 5.40: Proposta de mecanismo de degradação catalítica de PE e PP para catalisador *ex-situ* (2 estágios). Fonte: XUE *et al.* (2017).

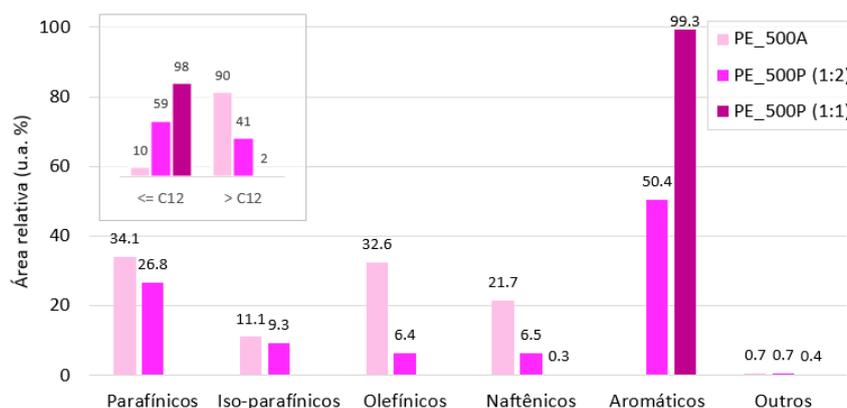


Figura 5.41: Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica de PEBDL. Em destaque, a distribuição por número de carbonos.

Para encerrar esta discussão, foi proposta a matriz de correlação apresentada na Tabela 5.14. A presença do catalisador é uma variável muito importante, pois leva a respostas significativas das reações de pirólise.

Como nota-se, a presença de catalisador tem relação direta com a produção de voláteis (“Vol”) e inversa com condensáveis (“Cond”), uma vez que contribui para o craqueamento das moléculas, levando à maior produção de gases. Este fenômeno também está associado com o tamanho das cadeias das frações condensáveis em que há aumento significativo de moléculas com até 12 carbonos (representada por “Mi C12”) e conseqüentemente diminuição das cadeias maiores (“M C12”). A presença de catalisador também está associada diretamente à formação de coque (“Coq’), e quanto maior a razão de catalisador, maior a quantidade de coque.

Com relação à natureza dos produtos voláteis, o catalisador também apresentou relação direta com a formação de propano (“Propan”) e indireta com propeno

("Propen") e componentes do grupo B ("GrB"), e um dos mecanismos possíveis é a conversão da olefina. Embora não tenha apresentado valores significativos no estudo de correlação, o catalisador afetou consideravelmente a natureza dos produtos condensáveis, dada a elevada formação de aromáticos em detrimento de compostos saturados (como "P" e "I") e olefinas ("O"). Devido à natureza ácida, a H-ZSM5 contribui para a formação de tolueno ("Tol"), etil benzeno ("EtBenz"), *m* e *p*-xileno ("Xil") e dimetil benzeno ("DimBenz").

O PP não retornou valores significativos para nenhuma das variáveis consideradas. PS apresentou elevada correlação direta com a formação de eteno ("Eten") (voláteis) e estireno ("Est") e $C_{30}H_{30}$ (condensáveis).

Tabela 5.14: Matriz de correlação das reações de pirólise térmica e catalítica dos polímeros PS, PP e PEBDL puros a 500 °C.

Variável	Cond	Vol	Res	Coq	Met	Etan	Eten	Propan	Propen	GrA	GrB	GrC
PS	0.68	-0.70	0.13	-0.22	0.05	-0.35	0.95	-0.45	-0.12	-0.39	-0.20	0.68
PP	-0.32	0.33	0.64	0.12	0.49	0.57	-0.28	0.07	-0.14	0.11	-0.17	-0.20
PE	-0.28	0.30	-0.76	0.08	-0.53	-0.25	-0.57	0.33	0.25	0.24	0.35	-0.41
Cat	-0.85	0.82	0.06	0.97	0.25	-0.08	-0.40	0.91	-0.74	0.29	-0.72	-0.25

Variável	P	I	O	N	A	Out	Mi C12	M C12	Tol	EtOct	EtBenz	Xyl
PS	-0.37	-0.58	-0.36	-0.39	0.48	-0.17	-0.06	0.09	-0.41	-0.22	-0.56	-0.54
PP	-0.38	0.33	0.41	0.49	-0.27	0.43	0.23	-0.27	0.19	0.49	0.29	0.28
PE	0.71	0.19	-0.08	-0.15	-0.16	-0.28	-0.17	0.19	0.18	-0.29	0.21	0.20
Cat	-0.38	-0.53	-0.63	-0.51	0.62	0.00	0.91	-0.89	0.96	-0.42	0.85	0.91

Variável	DimBenz	Est	Ind	DodAn	NonEn	C16H16	Icos	Tetra	Ciclo	HentAn	CicloIso	C30H30
PS	-0.32	0.96	0.56	-0.27	-0.26	0.65	-0.24	-0.23	-0.23	-0.26	-0.22	0.80
PP	0.17	-0.43	-0.10	-0.32	0.58	-0.29	-0.32	0.50	-0.30	-0.34	0.50	-0.34
PE	0.12	-0.43	-0.39	0.57	-0.35	-0.29	0.53	-0.30	0.51	0.58	-0.30	-0.37
Cat	0.99	-0.35	0.21	-0.44	-0.42	-0.42	-0.42	-0.42	-0.42	-0.42	-0.42	-0.41

ii. Influência da temperatura na pirólise térmica da mistura PS/PP/PEBDL (1:1:1)

A influência da temperatura de reação foi estudada para a mistura entre PS, PP e PEBDL. Os polímeros foram misturados em iguais proporções e as reações foram realizadas a 450, 500 e 550 °C, conforme detalhado na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Distribuição das reações para avaliação da influência da temperatura na mistura de poliolefinas.

Catalisador	A		
Temperatura (°C)	450	500	550
PS/PP/PEBDL	PE3_4	PE3_5	PE3_6

A princípio, considerando-se apenas os rendimentos reacionais (ver Figura 5.42), não é possível inferir sobre a influência dos polímeros no resultado. Como esperado, a 450 °C não há conversão completa dos polímeros, o que explica o elevado teor de resíduos. A duplicata a 500 °C mostra a elevada reprodutibilidade do sistema. O aumento da fração de voláteis (queda de condensáveis) a 550 °C pode significar o que também já é esperado, que o aumento da temperatura eleva o craqueamento e consequentemente aumenta o teor de voláteis.

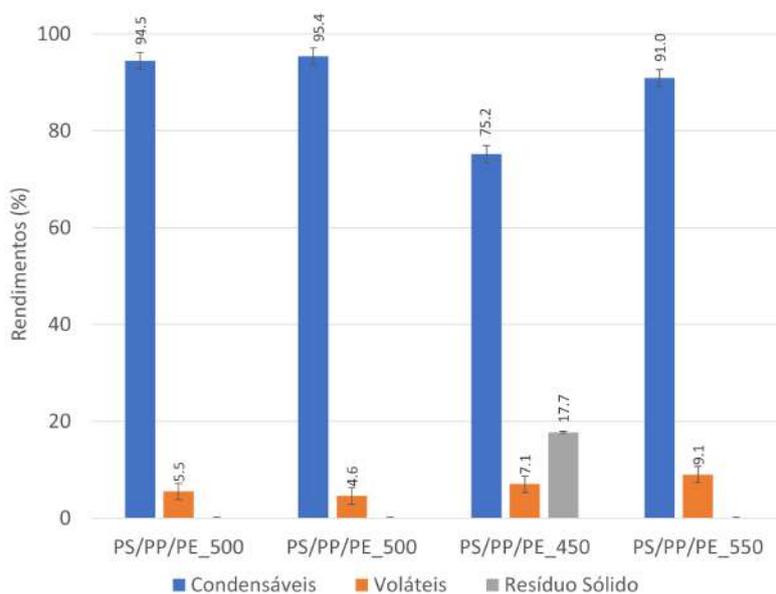


Figura 5.42: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de ZSM5.

Os produtos da fração volátil foram muito semelhantes para as reações a 500 e 550 °C, conforme apresentado na Figura 5.43. Como o aumento da temperatura não altera significativamente a quantidade de voláteis (de 5 para 9%), pode-se dizer

que a alteração da natureza gasosa é bastante tímida, mas é possível verificar que o aumento da temperatura pode levar à maior produção de eteno em detrimento de propeno.

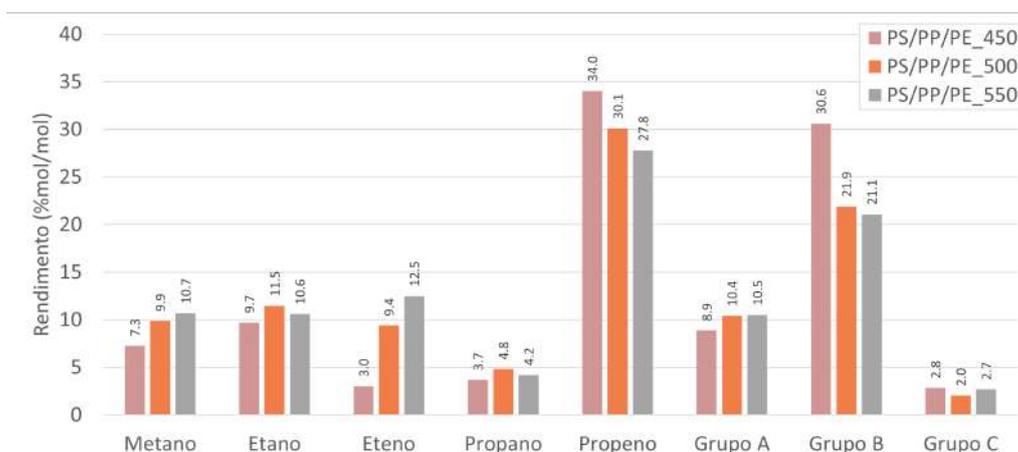


Figura 5.43: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEBDL, PS e PP e suas misturas, na ausência e presença de ZSM5.

Assim como observado no rendimento e nos voláteis, observou-se que a fração condensável (ver Figura 5.44) foi pouco afetada com o aumento da temperatura. Poder-se-ia, inclusive, inferir que a faixa de temperatura operada (500 e 550 °C), não influencia a natureza da fração condensável. Já a 450 °C, acredita-se que não houve degradação completa do material, devido à elevada quantidade de resíduo (material não degradado) e grande dificuldade de solubilização do material condensado, que impediu a análise cromatográfica.

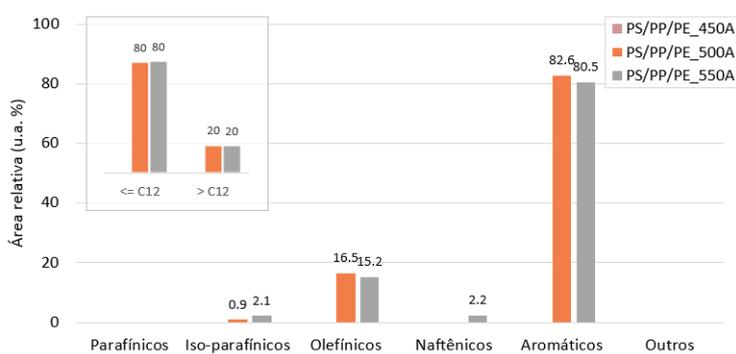


Figura 5.44: Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica a 500 e 550 °C. Em destaque, a distribuição por número de carbonos. A análise do condensado obtido a 450 °C foi impossibilitada devido a limitações no preparo da amostra.

Aqui vale uma nota muito importante: *a amostra condensável obtida a 450 °C é uma cera muito pesada, não necessariamente um material sólido degradado, ou seja, é possível que parte ainda seja polímero que apenas se fundiu e depois se solidificou novamente.* Ao realizar o preparo da amostra para injeção no cromatógrafo

é notório que o material não se dissolve completamente, o que pode levar a um erro grosseiro de interpretação. Por esse motivo, optou-se não exibir os resultados em termos de condensáveis. A Figura 5.45 apresenta o cromatograma obtido na análise, confirmando a limitação do preparo desta amostra em específico. Apenas para comparação, a Figura 5.46 mostra o cromatograma do produto da reação realizada a 500 °C, com picos bem definidos.

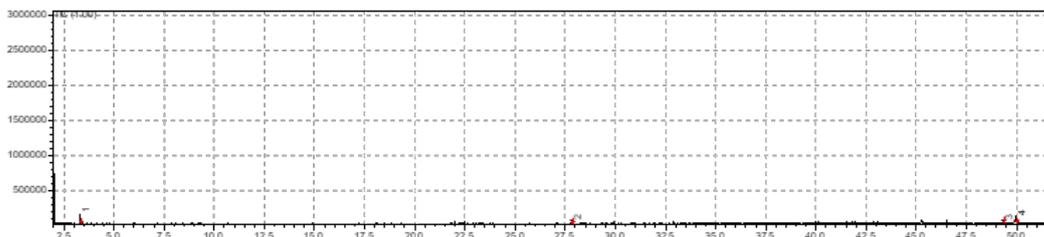


Figura 5.45: Cromatograma obtido na análise da amostra condensável oriunda da reação de pirólise térmica a 450 °C.

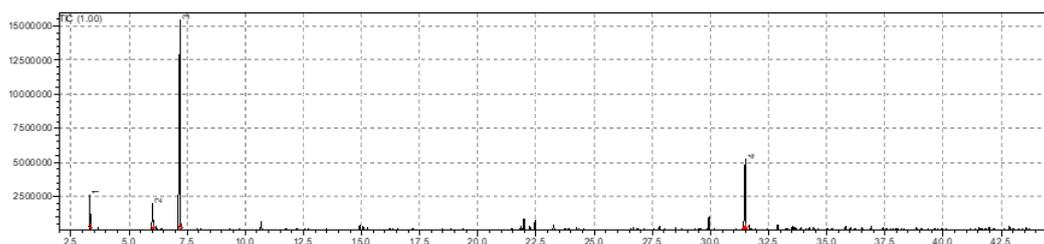


Figura 5.46: Cromatograma obtido na análise da amostra condensável oriunda da reação de pirólise térmica a 500 °C.

MIANDAD *et al.* (2017) avaliou a mistura de PS/PE/PP (2 : 1 : 1) a 450 °C e verificou que a adição de PS e PP a PE aumenta ligeiramente o teor de óleo (chegando a 49%) com teor de resíduo em cerca de 4% (conversão de 96%). Como visto, neste trabalho, considerando-se a mesma temperatura, a degradação da mistura não é completa (82%). É possível que os autores tenham considerado que uma maior razão de PS seria suficiente para aumentar a conversão. A análise da fração líquida corresponde a alfa-metilestireno (37,2%), estireno (19,6%), etilbenzeno (9,6%), benzeno (6,4%) e benzeno-1-propenil (5,1%). Como a amostra gerada não foi solubilizada, esta análise foi comprometida e não conseguimos avaliá-la.

Para fechar este caso, foi realizada uma avaliação considerando-se os principais produtos encontrados na fase condensável. Conforme apresentado na Figura 5.47, apenas os principais produtos oriundos das pirólises térmicas a 500 °C de PS e PP foram facilmente identificados nas misturas, como é o caso dos produtos destacados em verde (tolueno, estireno, $C_{16}H_{16}$ e $C_{30}H_{30}$) e amarelo (3-etil,1-octeno e

1-Nonadeceno), respectivamente. Não foram identificados os picos correspondentes aos produtos de PEBDL.

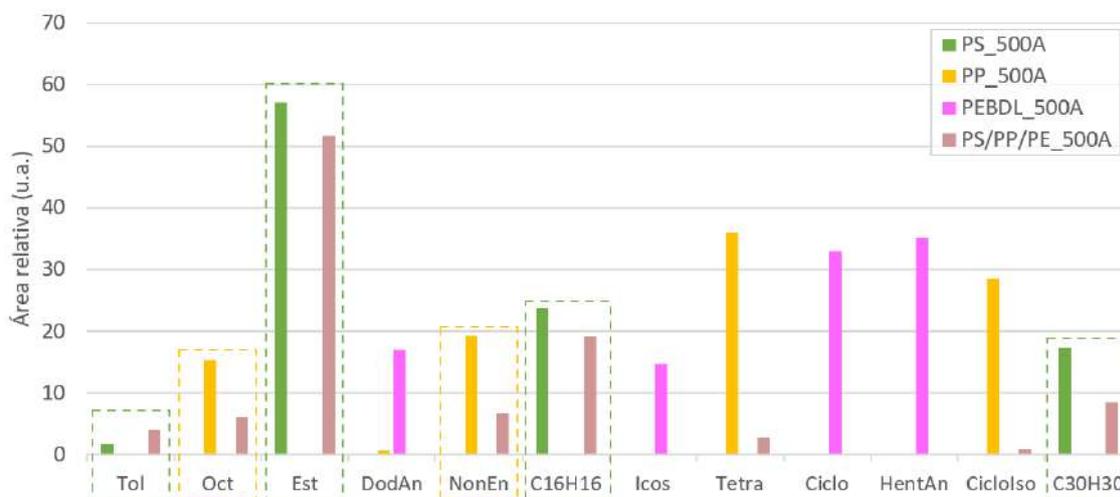


Figura 5.47: Principais produtos identificados a partir da pirólise térmica de polímeros puros e a mistura entre eles a 500 °C. Destaques em verde e amarelo indicam que a mistura apresenta produtos de PS e PP, respectivamente.

Na análise estatística, verificou-se que a temperatura não foi uma variável significativa para nenhum dos parâmetros avaliados, conforme visto nas discussões realizadas até aqui, embora fosse esperado que o rendimento de resíduos sólidos pudesse ser uma resposta estatisticamente relevante. Desse modo, mantendo-se apenas os dados obtidos a 500 °C e fazendo a correlação entre os resultados para a pirólise de polímeros puros e a respectiva mistura, foi gerada a matriz de correlação apresentada na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Matriz de correlação das reações de pirólise térmica de polímeros puros PS, PP e PEBDL, e sua mistura a 500 °C.

Variável	Propan	GrB	EtOct	Tetra	Ciclo	C30H30
PS	-0.60	-0.54	-0.48	-0.49	-0.48	0.98
PP	0.99	-0.44	0.96	0.97	-0.48	-0.49
PE	-0.40	0.98	-0.48	-0.49	0.96	-0.49

A matriz indicou que há uma correlação direta entre a a pirólise de PS e a formação do componente $C_{30}H_{30}$. O estireno não foi dado como estatisticamente significativo, embora tenha sido um produto identificado facilmente nas amostras condensáveis tanto a 500 quanto 550 °C. A pirólise de PP foi diretamente correlacionada à obtenção de propano na fase gasosa e aos componentes 3-etil,1-octeno e tetrametilhexadeceno na fase condensável. 1-nonadeceno não foi dado como significativo estatisticamente. A pirólise de PEBDL foi diretamente correlacionada à geração de compostos do grupo B na fração volátil e à formação de ciclooctosano

na fase condensável.

Comentários Finais

O plano experimental conduzido permitiu avaliar a influência do catalisador na pirólise de diferentes poliolefinas. A concentração de catalisador no meio influenciou consideravelmente as reações de craqueamento, isomerização e aromatização das moléculas craqueadas no primeiro estágio de pirólise. A alta acidez da zeólita analisada proporcionou uma elevada atividade catalítica mesmo submetida a altas temperaturas (500 °C).

As reações de misturas mostraram que pode haver sinergia entre os polímeros degradados, uma vez que os produtos de suas degradações não é necessariamente o produto das reações de mistura. Além disso, foi interessante verificar que o produto da reação de pirólise pode ser um forte indicativo do tipo de polímero alimentado. Acredita-se que esta pode ser uma excelente forma de identificação de materiais poliméricos desconhecidos.

5.3.5 Planejamento experimental 4 - Avaliação de contaminantes em polímeros virgens

O Planejamento Experimental 4 teve como objetivo avaliar se os materiais poliméricos, ainda que virgens, poderiam ser fontes de contaminantes para a pirólise. Nesse contexto, foi feita uma avaliação adicional das amostras dos gases coletados visando identificar e quantificar os seguintes compostos: acetileno (C_2H_2), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2), sulfeto de carbonila (COS), dissulfeto de carbono (CS_2), formaldeído (CH_2O), teor de umidade, ácido sulfídrico (H_2S), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido cianídrico (HCN), óxidos nitroso e nítrico e (N_2O , NO), amônia (NH_3), dióxido de nitrogênio e de enxofre (NO_2 e SO_2). Por razões diversas, infelizmente, o uso deste equipamento foi restrito, o que inviabilizou estender esta análise para todos os estudos, embora este acompanhamento seja de extrema relevância para os trabalhos desenvolvidos nesse campo.

Ainda sobre a análise adicional, exceto pelo acetileno, a detecção dos demais compostos configura a quebra de uma premissa normalmente admitida nos estudos de reciclagem, que considera que os polímeros PE e PP são constituídos unicamente por carbono e hidrogênio (HAHLADAKIS *et al.*, 2018). Cabe ressaltar que é óbvio que a composição majoritária desses materiais, e focos de estudo deste plano, é de cadeias de hidrocarbonetos, mas o intuito é identificar possíveis traços, considerados contaminantes de processos, que podem ser oriundos das diversas etapas de produção de plásticos, e portanto, não podem ser desvinculados de avaliações que consideram resíduos reais como matérias-primas de pirólise.

A Figura 5.48 apresenta os rendimentos das frações obtidas nos ensaios de pirólise térmica realizados a fim de compreender a influência da etapa de aditivação na produção de poliolefinas no processo de degradação. Os materiais são oriundos do mesmo lote, sendo os polímeros em pó coletados antes da etapa de peletização. Comparando-se apenas os mesmos polímeros (amarelo (PEAD) e rosa (PP)), é possível notar que a produção de *pellets* não gera influência sobre a formação das diferentes frações, sendo os rendimentos estatisticamente equivalentes. Ainda assim pode ser interessante reportar que, para ambos os casos, foi possível verificar um sutil aumento da fração condensável nas reações de pirólise dos polímeros em pó, que poderia ser atribuído não só pelo processo de peletização como também poderia ser associado à diminuição da granulometria dos polímeros pulverizados (LUO *et al.*, 2010).

O perfil de aquecimento mostra um comportamento esperado para as condições estudadas, conforme verificado na Figura 5.49. Ambos os materiais apresentaram uma taxa de aquecimento semelhante, no entanto, é possível notar que PP (rosa) pode requerer uma temperatura inferior ao PEAD (amarelo) para a degradação

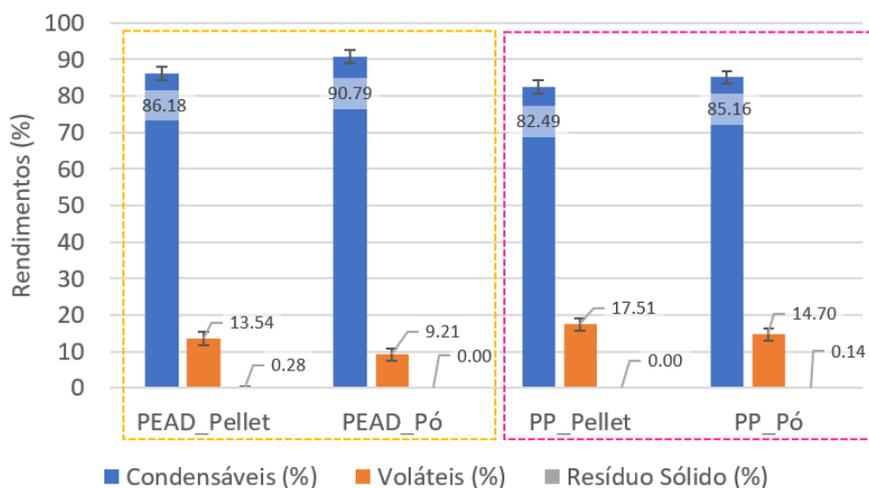


Figura 5.48: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica de PEAD e PP em pó e *pellets*.

(corroborado pelos termogramas das Figuras 5.5 e 5.6). Para o caso do PP, era esperado que o material em pó (rosa claro) apresentasse uma taxa de aquecimento superior ou equivalente ao PP *pellet* (rosa escuro). Esta diferença pode ser atribuída ao posicionamento do termopar no interior do cadinho de alimentação. Infelizmente, este é um erro bastante reportado neste estudo, pois o termopar não é fixo e sua estabilização é dificultada no momento de “descer a cesta”, podendo prejudicar as conclusões na análise.

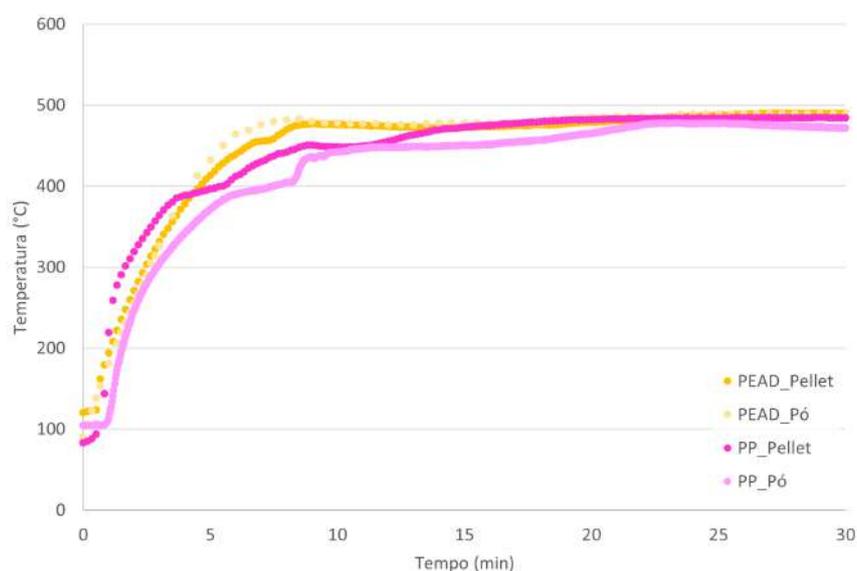


Figura 5.49: Perfil de aquecimento das reações de pirólise térmica de PEAD e PP em pó e *pellets*.

A análise das frações condensáveis mostrou que a etapa de peletização de PEAD teve pouca influência na composição dos produtos de pirólise, conforme pode-se verificar nas Figuras 5.50 e 5.51(a). Para o caso do PP, foi possível observar que

embora a natureza dos produtos tenha sido bastante semelhante (Figura 5.50), houve um aumento da fração mais leve ($C \leq 12$), visto na Figura 5.51(b), o que pode ser atribuído tanto à etapa de peletização (presença de algum aditivo que leve a um aumento da resistência térmica) como também à diminuição da granulometria, que aumenta a área de contato e facilita a transferência de calor, facilitando a degradação (HAHLADAKIS *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2010).

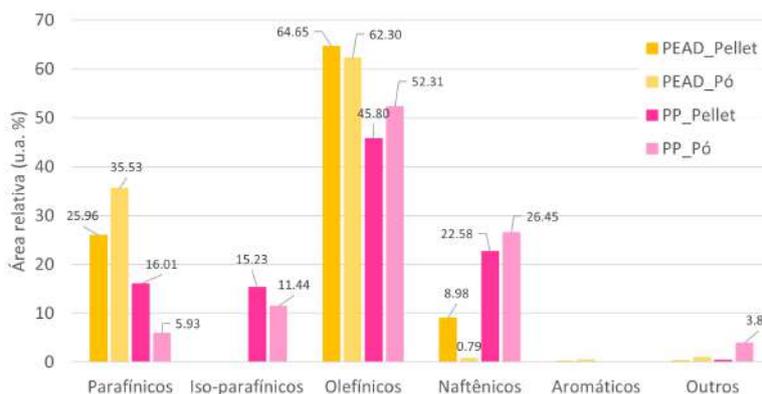


Figura 5.50: Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica de PEAD e PP (pó e *pellets*).

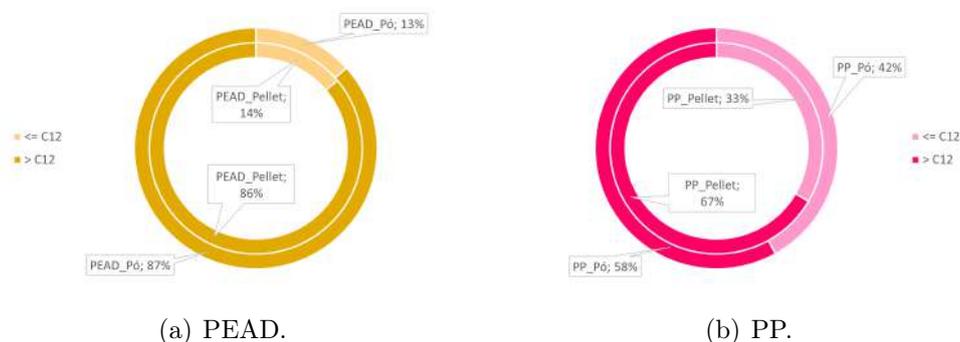


Figura 5.51: Distribuição por tamanho de cadeias das frações condensáveis oriundas das pirólises térmicas de PEAD e PP (pó e *pellets*).

Assim como a caracterização de condensáveis não mostrou grande influência da peletização, a caracterização dos voláteis também apresentou comportamento parecido, conforme observado na Figura 5.52. A grande diferença observada para o PEAD na quantidade do grupo A, pode ser associado à grande dificuldade em diferenciar os picos de compostos com ($C > 4$), uma vez que as distribuições em grupos é dada pelos tempos de retenção, e dependendo das matrizes, do tempo de uso da coluna cromatográfica e outros fatores, os tempos de retenção podem variar para mais ou menos (BLUMBERG, 2021).

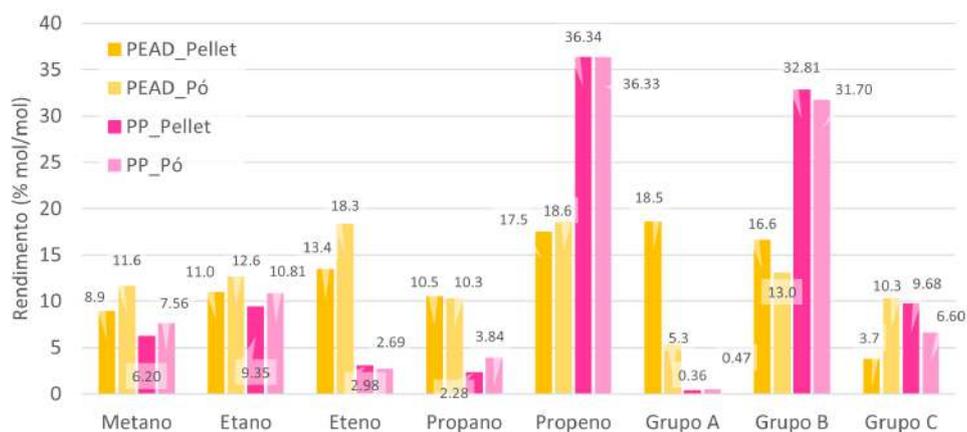
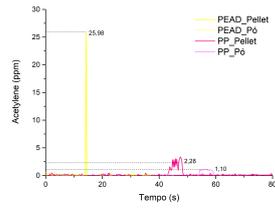


Figura 5.52: Distribuição de compostos voláteis oriundas das reações de pirólise térmica de PEAD e PP (pó e *pellets*).

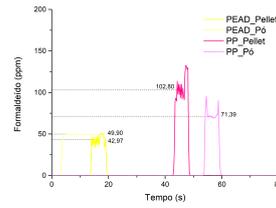
Para este plano, a fração volátil embora pouco representativa (variando de 9 a 18% dos produtos totais da pirólise de PEAD e PP), permitiu aprofundar o entendimento do processo de degradação e identificar traços de compostos que podem ser considerados contaminantes não só para o processo de pirólise em si, mas também para possíveis usos dos gases como *drop-in* em indústrias petroquímicas ou até mesmo considerando-se sua queima. Os resultados são apresentados na Figura 5.53.

Para todos os casos envolvendo o PEAD (amarelo) e PP (rosa) foi observado que a amostra peletizada (colocaração mais escura) apresentou mais contaminantes que o mesmo lote antes da peletização (coloração mais clara), exceto para o óxido nítrico (Figura 5.53(h)) no caso do PP e do formaldeído (Figura 5.53(b)) para PEAD.

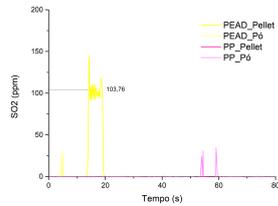
O estudo possibilitou perceber que embora os teores sejam baixos, é possível encontrar traços de contaminantes contendo enxofre, oxigênio, cloro e nitrogênio mesmo nas amostras virgens de plásticos, e sabendo-se disso, deve-se esperar um aumento significativo de contaminantes nas amostras oriundas de resíduos plásticos pós-consumo (HAHLADAKIS *et al.*, 2018). Deve-se ressaltar que dissulfeto de carbono, amônia, ácidos sulfídrico e sulfúrico, ácido cianídrico e dióxido de nitrogênio não foram detectados nas amostras analisadas.



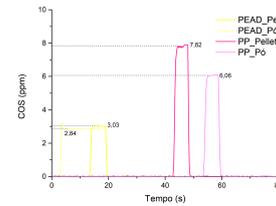
(a) Acetileno.



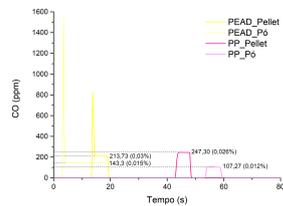
(b) Formaldeído.



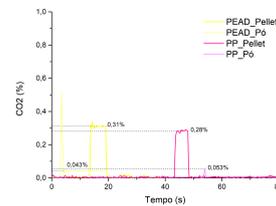
(c) Dióxido de enxofre.



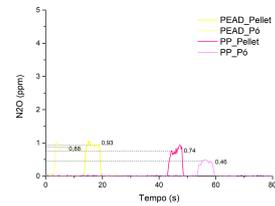
(d) Sulfeto de carbonila.



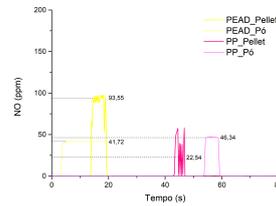
(e) Monóxido de carbono



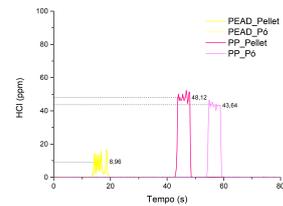
(f) Dióxido de carbono.



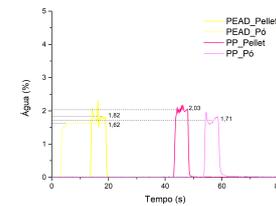
(g) Óxido nitroso.



(h) Óxido nítrico.



(i) Ácido clorídrico.



(j) Teor de umidade.

Figura 5.53: Detecção de contaminantes nas frações voláteis oriundas das pirólises térmicas de PEAD e PP (pó e *pellets*).

Considerações Finais

Os resultados mostraram que a etapa de peletização não altera significativamente os rendimentos dos produtos de pirólise nem a natureza de seus componentes finais, com exceção do polímero PP em pó que apresentou uma quantidade inferior de

cadeias mais pesadas que o mesmo polímero em *pellet*. Essa verificação, no entanto, não pode necessariamente ser atribuída à etapa de peletização, mas pode também estar associada ao tamanho da granulometria do material pulverizado (inferior ao *pellet*).

A avaliação dos contaminantes nas frações gasosas foram certamente o ponto chave desta análise, uma vez que possibilitou verificar a presença de traços de contaminantes, muitos considerados preocupantes quando visadas a aplicação do gás em *crackers* ou para a queima no próprio processo produtivo. Compostos de enxofre (cerca de 100 ppm como SO_2 na amostra de PEAD e entre 3 e 8 ppm como COS nas amostras de PEAD e PP respectivamente), oxigênio (entre 210 e 240 ppm como CO e cerca de 0,3% como CO_2), cloro (cerca de 2 ppm como HCl) e nitrogênio (cerca de 0,4 a 1 ppm como N_2O e até 93 ppm como NO) foram detectados como alguns dos produtos da pirólise e fica como alerta para investigação destes componentes em amostras poliméricas pós-consumo, que devem ter esses teores consideravelmente mais elevados.

5.3.6 Planejamento experimental 5 - Avaliação de CatX (referência) no processo de pirólise

O Planejamento Experimental 5 teve como objetivo avaliar a influência do catalisador CatX na reação de pirólise catalítica em dois estágios de PEAD. O catalisador é utilizado em uma unidade de pirólise em operação de larga escala, que utiliza o catalisador em mistura física com o polímero, que é alimentado continuamente em um reator do tipo forno rotativo. A quantidade obtida foi suficiente apenas para dois ensaios, conforme apresentado na Tabela 4.6.

A Figura 5.54 apresenta os rendimentos das frações obtidas nos ensaios de pirólise na presença e na ausência do catalisador formatado CatX a fim de compreender sua influência no processo. Considerando-se apenas este resultado, o catalisador foi menos efetivo que os demais, pois o produto de pirólise apresentou elevada presença de cera e uma aparência pastosa à temperatura ambiente. Além disso, o catalisador parece acumular rapidamente coque (cerca de 7%) em sua superfície, o que pode indicar sua aparente baixa atividade no tempo reacional considerado (30 minutos).

A deposição de coque continua sendo uma grande desvantagem para o uso de catalisadores, pois leva à sua rápida desativação. Embora o reator de leixo fixo seja o mais simples de operar e um dos mais fáceis de projetar, o empacotamento do leito catalítico pode, dentre outras coisas, limitar a área superficial catalítica disponível e a eficiência do catalisador é reduzida (DALIGAUX *et al.*, 2021).

O perfil de aquecimento mostra um comportamento esperado para as condições estudadas, conforme verificado na Figura 5.55, uma vez que os dados são coletados

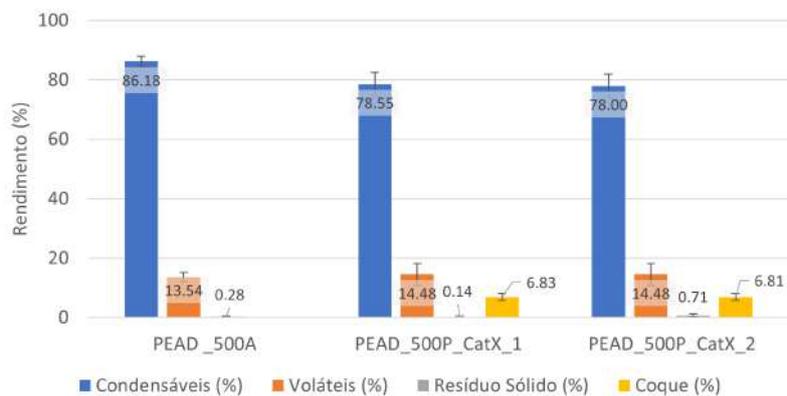


Figura 5.54: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise catalítica em dois estágios empregando-se o CatX.

ainda no primeiro estágio da pirólise e não deveriam sofrer influência da presença do catalisador (localizado no segundo forno).

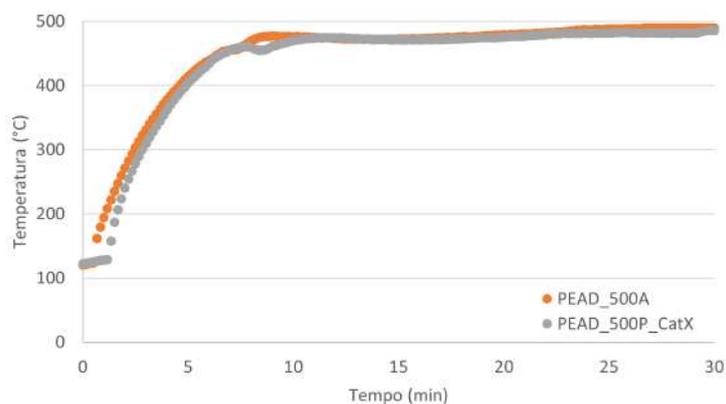


Figura 5.55: Perfil de aquecimento das reações de pirólise empregando-se CatX no segundo estágio.

A análise das frações condensáveis mostrou um resultado bastante interessante, pois diferente dos outros catalisadores investigados, atuou principalmente na conversão de olefinas a parafinas ao invés de levar à produção de aromáticos. De certo modo, isso pode ser visto como promissor para indústrias petroquímicas que objetivam o uso deste produto como *drop-in* em fornos de craqueamento, pois a presença de olefinas é indesejável (LEE *et al.*, 2021). No entanto, conforme observa-se na Figura 5.56, a fração pesada ($C > 12$) representa quase 80% do produto condensável, o que pode levar a dificuldades operacionais e logísticas, podendo causar entupimentos em dutos e mal-funcionamento de bombas (KUSENBERG *et al.*, 2022, 2023).

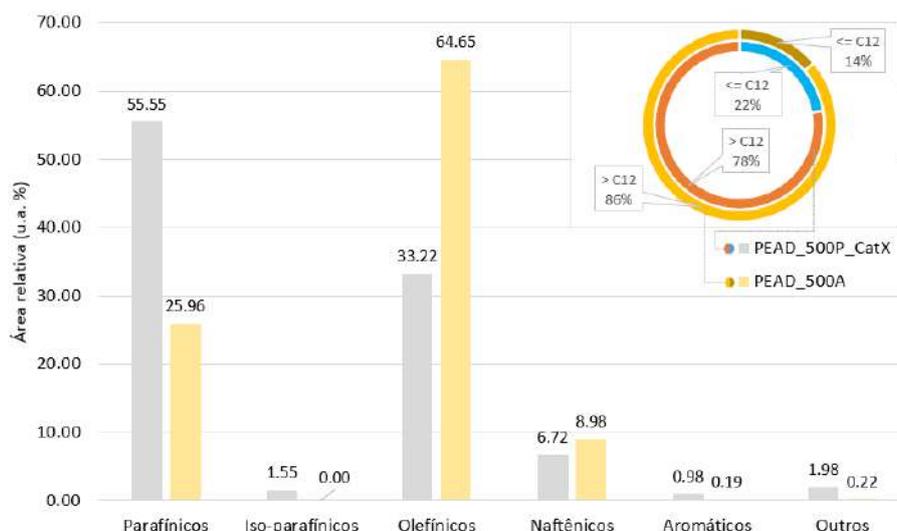


Figura 5.56: Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica (CatX em dois estágios) de PEAD.

Da mesma forma, a fração volátil mostrou-se pouco representativa (cerca de 15%) e o catalisador não contribuiu para a produção de olefinas de interesse, como eteno e propeno, apresentando maior tendência a formação de compostos de cadeias maiores ($C > 4$), como pode ser observado na Figura 5.57.

Considerações Finais

CatX, um catalisador comercial aplicado na pirólise de resíduos plásticos de uma planta industrial, foi comparado ao processo de degradação térmica de PEAD visando avaliar sua influência quando empregado no segundo estágio reacional. De modo geral, seu emprego mostrou-se pouco efetivo, uma vez que não promoveu a quebra efetiva dos vapores gerados no primeiro estágio de pirólise, mantendo um rendimento da fração gasosa bastante semelhante à mesma reação em sua ausência (cerca de 15%). Não foi observado efeito no perfil de aquecimento das amostras no primeiro estágio.

Embora tenha promovido uma quebra, ela foi bastante tímida, mantendo-se um

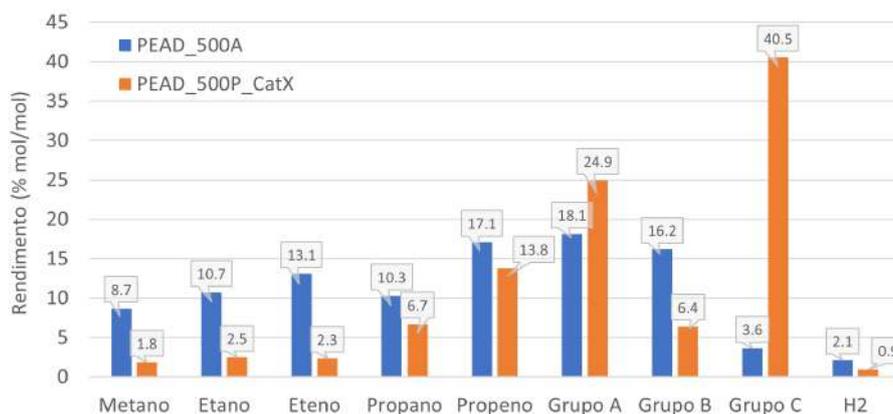


Figura 5.57: Distribuição de compostos voláteis oriundos das reações de pirólise térmica e catalítica (CatX em dois estágios) de PEAD.

elevado teor de condensáveis (cerca de 80%) em forma de cera, o que pode ser comprovado pela elevada quantidade de compostos condensáveis com alta massa molar ($> C_{12}$). Ainda com relação à natureza dos produtos, é possível dizer que o CatX não é seletivo para olefinas de interesse na fração volátil e promove maior rendimento de compostos mais pesados ($> C_4$).

5.3.7 Plano experimental 6 - Avaliação da presença de sal ($NaCl$) na mistura com PP-virgem

Nesta etapa, além da avaliação das poliolefinas virgens PEBDL e PP, foram realizados testes com o objetivo de se verificar a influência de sal no processo de pirólise e na natureza dos produtos formados. A ideia era simular o ambiente marinho, que é constituído de aproximadamente 3,5% de $NaCl$ e teve como intuito verificar se uma concentração elevada seria suficiente para influenciar o processo. O procedimento foi realizado em duplicata empregando-se 10% de cloreto de sódio comercial ($NaCl$) em PP e também considerou a reação de resíduos marinhos reais, conforme planejamento apresentado em Tabela 4.7. PP foi o polímero escolhido para a mistura com sal, pois de acordo com o estudo publicado por FAUSSONE e CECCHI (2022), *2,4-dimetil-1-hepteno*, um componente oriundo da pirólise de PP, foi o pico mais representativo nas análises cromatográficas das amostras de lixo marinho coletadas.

Ambos os testes foram realizados empregando-se as mesmas condições operacionais. Não foram utilizados catalisadores e a temperatura de operação foi igual a 500 °C. A Figura 5.58 apresenta os rendimentos das frações obtidas nos ensaios. Conforme nota-se, a degradação térmica apresentou um elevado rendimento em ambos os casos e a quantidade de voláteis foi a mesma, próxima de 15%. A única diferença verificada foi a quantidade de sólidos, exatos 10%, provenientes da degradação contendo $NaCl$. Um dado com o valor normalizado também foi disponibilizado com

linha tracejada para mostrar que, se não houvesse a geração de sólido, o rendimento das frações de condensáveis e voláteis seria exatamente a mesma obtida com o polímero PP virgem. Atribui-se assim, o teor de sólido apenas à quantidade de sal inserida na amostra, que não se decompôs termicamente, conforme já esperado.

Para o resíduo marinho, observou-se um elevado rendimento das frações de condensáveis e voláteis, e um pequeno teor de sólidos, cerca de 5%, que pode ser atribuído à presença de resíduos inorgânicos, inclusive sal, contidos no ambiente marinho. Conforme pode-se notar na Figura 5.58 o rendimento é elevado, podendo atingir 80%.

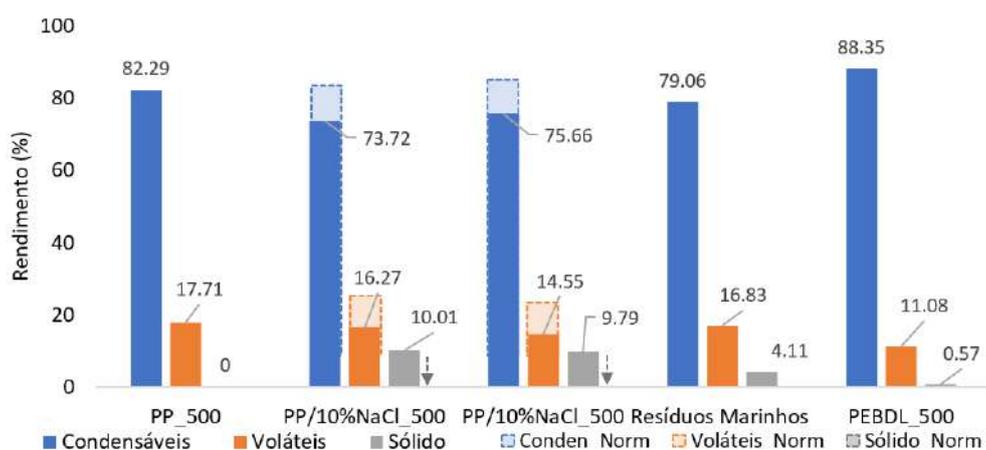


Figura 5.58: Rendimento dos produtos de pirólise de PP, PP/NaCl (com dados normalizados sem a presença de sólidos para os ensaios com PP/NaCl), PEBDL e resíduos marinhos.

Um comportamento semelhante foi observado no perfil de aquecimento das amostras, apresentado na Figura 5.59, em que PP e PP/NaCl aquecem a uma taxa parecida de aquecimento. A maior diferença entre dados foi observada em relação a um aumento considerável de temperatura após 10 minutos de reação (curva cinza) quando na presença de sal, o que pode ser atribuído a maior capacidade de transferir calor com o composto inorgânico, do que em um meio contendo apenas a amostra de polímero. De forma sutil, também foi possível observar uma leve elevação na taxa para o perfil térmico do PEBDL (curva laranja). O mesmo comportamento foi observado no perfil de aquecimento do resíduo marinho (curva verde), o que pode ser atribuído à presença de materiais mais condutores de calor que apenas o plástico da matéria-prima e possivelmente à presença de outros polímeros na mistura, que tenham um comportamento distinto do PP puro.

Com relação à composição, foi possível identificar que as amostras condensáveis de PP, PP/NaCl e PEBDL são ricas em hidrocarbonetos de cadeias longas (maiores que C12), o que pode ser responsável pela quantidade de cera presente na fração. O *2,4-Dimethyl-1-heptene* foi o produto majoritário das amostras de pirólise de PP, com cerca de 30% em área relativa, conforme representado pela Figura 5.60. A

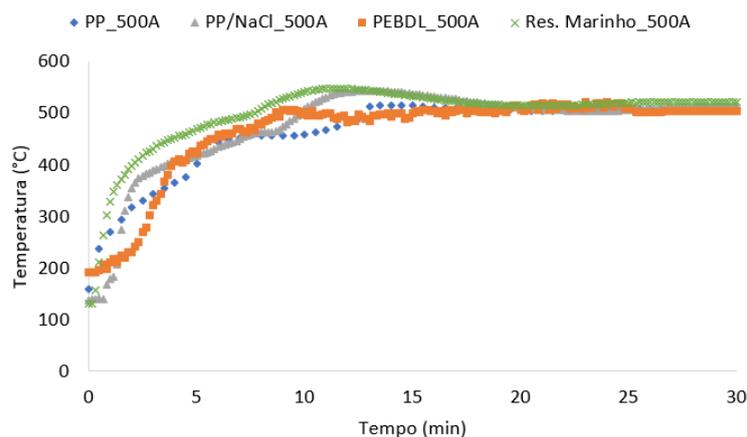


Figura 5.59: Perfil de aquecimento das reações de pirólise de PP, PP/NaCl, PEBDL e resíduos marinhos a 500 °C.

ausência deste componente na fração residuária pode ser atribuída à presença de outros polímeros, como PEBDL, que podem apresentar uma natureza de produtos diferente da pirólise de PP apenas. O sal não influenciou a natureza dos produtos formados. Embora a fração gasosa não tenha sido avaliada para as amostras dopadas com sal, entende-se que não houve perda de informação e que a avaliação da composição de condensáveis foi suficiente para a conclusão desta etapa.

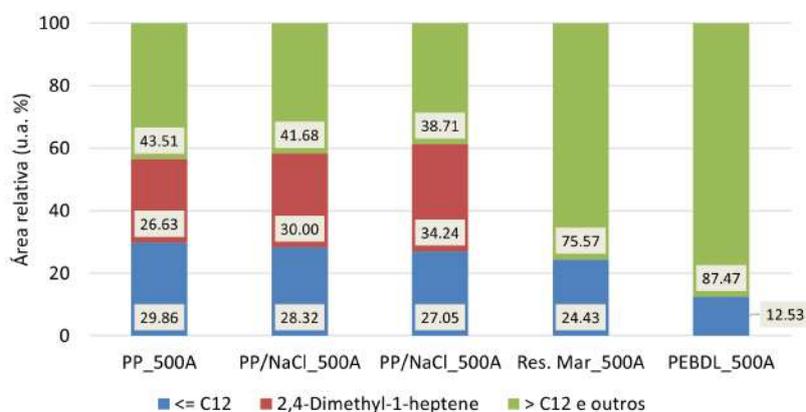


Figura 5.60: Análise qualitativa das amostras condensáveis das reações de pirólise de PP, PP/NaCl, PEBDL e resíduo marinho a 500 °C.

As Figuras 5.61 a 5.63 apresentam a distribuição conforme a classificação das amostras condensáveis da pirólise de PP e de resíduos marinhos, respectivamente. Além da ausência de *2,4-Dimethyl-1-heptene*, que como produto majoritário pode ser um indicativo da pirólise de PP (BALLICE e REIMERT, 2002), a presença de elevado teor de “*Outros*” também pode indicar que trata-se de uma amostra bastante heterogênea, e possivelmente enriquecida de polietileno.

O mesmo pode ser observado na caracterização das amostras voláteis, apresentada na Figura 5.64, que apresenta uma grande diferenciação da composição, princi-

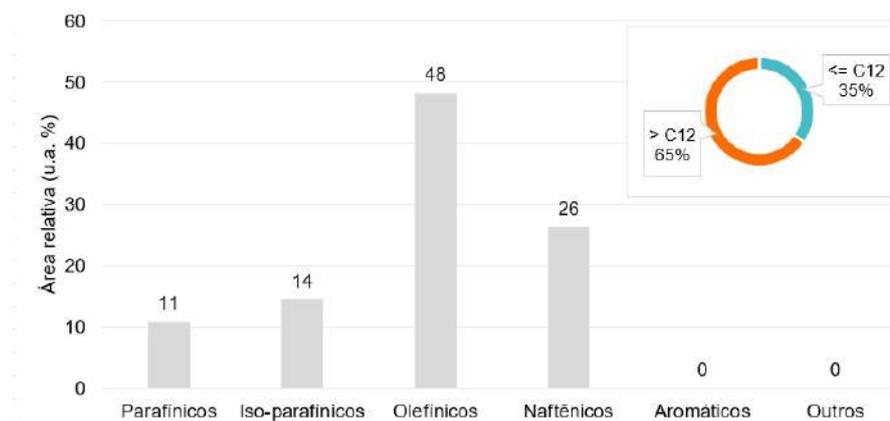


Figura 5.61: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise de PP a 500 °C.

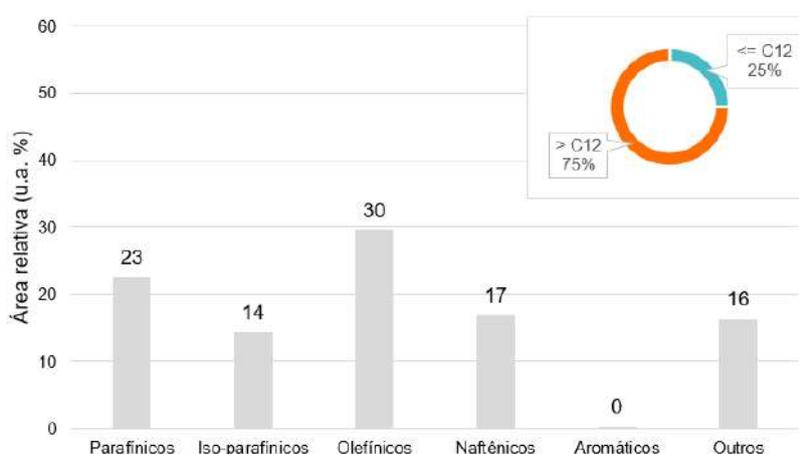


Figura 5.62: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise de resíduos marinhos a 500 °C.

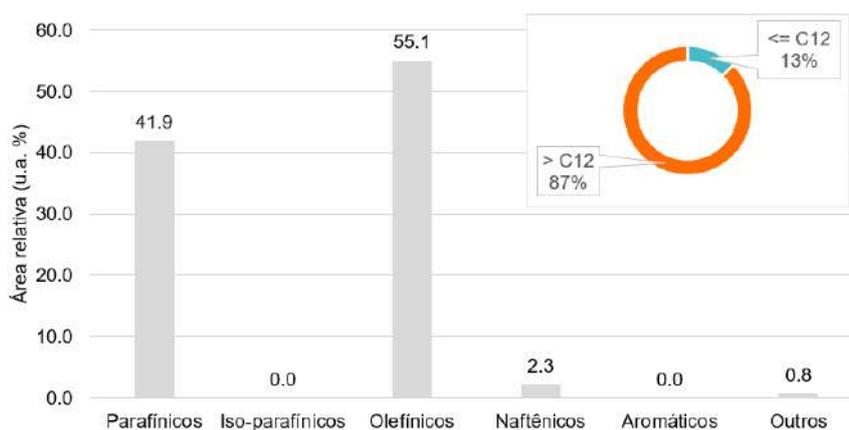


Figura 5.63: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise de PEBDL a 500 °C.

palmente na quantidade de propeno, característico da pirólise de PP, e na quantidade de oxigenados gerados na pirólise de resíduos. Este segundo pode estar associado à presença de outros polímeros e biomassa presentes no ambiente marinho. O teor de

CO e CO_2 detectado na amostra volátil oriundo da pirólise de PP virgem pode ser atribuído a alguma ineficiência na manobra de coleta de gás e injeção da amostra, uma vez que o procedimento experimental de pirólise é fechado, purgado e inertizado, não proporcionando qualquer fonte de alimentação de oxigênio. A amostra volátil da pirólise de PEBDL não foi analisada utilizando-se TCD, e portanto, apenas os dados de hidrocarbonetos estão disponíveis (cinza).

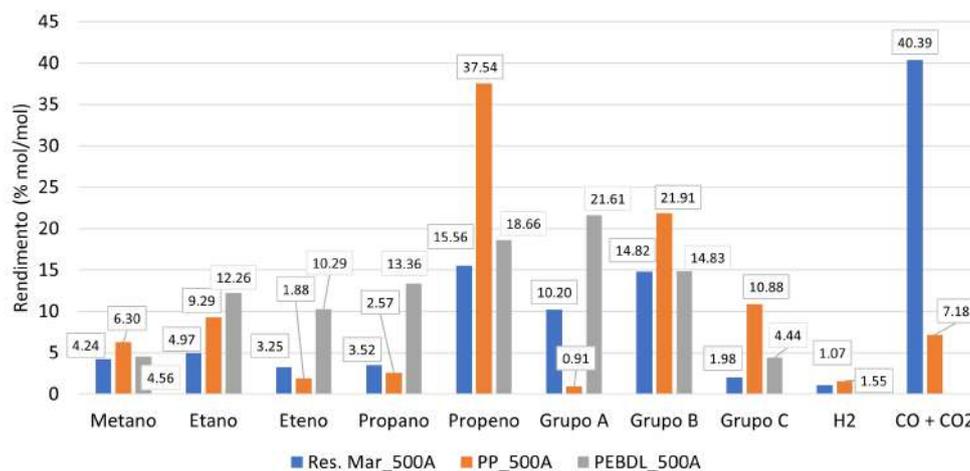


Figura 5.64: Classificação das amostras voláteis oriundas das pirólises de PP, PEBDL e de resíduos marinhos a 500 °C.

Nota: Não estão contempladas análises no GC/TCD para PEBDL (barras em cinza), e portanto, não englobam H_2 , CO e CO_2 .

Comentários Finais

O estudo mostrou que o sal não afetou significativamente o rendimento da reação na temperatura utilizada (500 °C), uma vez que o teor de conversão do polímero a condensáveis e voláteis foi o mesmo quando comparado à pirólise de PP puro. O perfil de aquecimento apontou um aumento na troca térmica a partir de 10 minutos na reação contendo o sal, indicando que sua presença pode ser benéfica para o processamento de plástico, que não é um bom condutor de calor.

Vale ressaltar que a presença de 10% de resíduo sólido não deve ser considerada prejudicial no âmbito reacional, uma vez que o material não degradado está diretamente atrelado à carga inorgânica do sal adicionado. Apesar disso, sua presença deve ser considerada em projetos de engenharia, levando-se em conta fatores como a menor capacidade de plástico na alimentação e possibilidade de abrasão. Ao mesmo tempo, pode ser interessante entender se ele não atua como contaminante e se teria algum papel benéfico no processo de pirólise em outras escalas ou condições operacionais distintas da trabalhada nesta tese.

Considerando-se a qualidade dos produtos, o sal não influenciou a natureza da fração condensável, mantendo uma média de 27,7% de compostos com cadeias inferi-

ores a 12 carbonos e um elevado teor da olefina majoritária, assim como na amostra oriunda de PP puro.

Embora os ensaios avaliados neste plano não tenham indicado a influência do sal na reação de pirólise, um estudo realizado por SHAKER e RABNAWAZ (2023) indicou que a presença de 10% de sal levou a uma redução da temperatura de pirólise de uma mistura de poliolefinas contendo PEAD, PEBD, PEBDL e PP (razão 4 : 2 : 2 : 3), e que comparado à amostra de controle, o uso de sal aumentou o teor de óleo e gás em 80%, permitindo a completa conversão sem produzir qualquer cera indesejável. Os autores também indicaram que plásticos metalizados na presença de sal são pirolisados com elevada conversão. Vale mencionar, no entanto, que o estudo supracitado não está disponível para acesso, o que impede uma discussão mais aprofundada acerca das condições operacionais utilizadas, como temperatura (aqui usamos apenas 500 °C), *layout* do sal (se foi empregado como mistura física ou em estágios distintos), se os autores avaliaram a sinergia da mistura de polímeros na presença e na ausência de sal, dentre outros.

Ainda neste plano foi possível avaliar o comportamento da pirólise de resíduo marinho e PEBDL a 500 °C. Assim como a amostra de PP/*NaCl*, a amostra de resíduo marinho apresentou um aumento de temperatura em cerca de 10 minutos (chegando a superar a temperatura do forno), o que pode ser um indicativo da presença de componentes inorgânicos na amostra (cerca de 4% não degradados), que podem promover uma troca térmica mais efetiva, ou pela sinergia presente na mistura, que pode ser composta por PET, PS, nylon, PE, PP, dentre outros (IÑIGUEZ *et al.*, 2017).

A ausência da olefina majoritária oriunda da pirólise de PP é um indicativo de que a amostra residuária pode não ser rica neste polímero. Entretanto, a classificação da amostra aponta para altos teores de iso-parafínicos e naftênicos, praticamente ausentes no produto de PEBDL, o que pode indicar que também não se trata de uma amostra rica em PE. O alto teor de “outros” também pode indicar a presença de polímeros que possuem heteroátomos, o que demonstra uma elevada complexidade da mistura. O fato do resultado não ter apresentado o pico referente a *2,4-dimetil-1-hepteno*, como reportado por FAUSSONE e CECCHI (2022), mostra uma outra grande dificuldade atrelada a amostras reais, a elevada heterogeneidade de amostras, que pode estar atrelada não só a fatores geográficos (como é o caso), mas também a aspectos socio-econômicos, de sazonalidade, dentre outros (LANGE, 2021).

5.3.8 Planejamento experimental 7 - Avaliação da zeólita HZSM-5 pura após quatro ciclos de pirólise

A reutilização do catalisador em vários ciclos reacionais permite reduzir os custos do processo, além de minimizar o impacto ambiental associado à geração de resíduos sólidos e ao consumo de matéria-prima e energia para a produção dos catalisadores. A eficácia da reutilização de catalisadores depende de diversos fatores, como a estabilidade do catalisador, a natureza da reação e as condições de operação. Para que a reutilização seja viável, é necessário que o catalisador seja recuperado de forma eficiente e que não sofra perdas significativas de atividade ou seletividade após cada ciclo reacional (BARTHOLOMEW e ARGYLE, 2015).

A desativação do catalisador ao longo de ciclos reacionais subsequentes pode ser causada por vários fatores, como envenenamento por impurezas e deposição de coque na superfície do catalisador, resultando no bloqueio de poros e sítios ativos. Esses fenômenos resultam na diminuição da atividade do catalisador, reduzindo a eficiência e a seletividade da reação, e podem requerer a substituição ou regeneração do catalisador para manter o desempenho desejado do processo.

De acordo com DALIGAUX *et al.* (2021), a desativação via formação de coque é um fenômeno complexo que combina sucessivas interações físicas e químicas. Em processos catalíticos envolvendo matéria-prima de hidrocarbonetos, a formação de coque geralmente começa com forte quimissorção como uma monocamada de precursor de coque ou fisissorção em multicamadas sobre sítios ativos, resultando em:

- i. impedimento parcial dos sítios ativos;
- ii. encapsulamento total do sítio ativo, tornando-o inacessível aos reagentes;
- iii. entupimento dos poros do catalisador, bloqueando o acesso aos sítios ativos livres nos poros internos;
- iv. em estágios avançados de crescimento do coque, o aparecimento de coque filamentososo pode causar alterações ou até mesmo desintegração da estrutura do catalisador.

Além destas etapas químicas, a formação de moléculas de coque também requer retenção dentro dos poros ou na superfície externa do catalisador. Esta retenção pode ser devida ao aprisionamento (bloqueio estérico), forte quimissorção nos sítios ativos e confinamento nos poros, mas também baixa volatilidade ou solubilidade (DALIGAUX *et al.*, 2021).

Assim, a avaliação da resistência à desativação do catalisador é fundamental para determinar a viabilidade de sua reutilização. Dessa forma, nesta etapa de

experimentos, foi investigado o desempenho da zeólita HZSM-5 durante 04 ciclos do processo de pirólise catalítica. Para isso, foi mantido o mesmo leito por 4 corridas e a alimentação foi feita continuamente após cada batelada de 7g de PEAD (e 30 minutos de reação). Este grupo de testes teve como propósito investigar o tempo de vida do catalisador e simular um sistema de alimentação contínua, considerando o mesmo leito catalítico.

Como não foi possível retirar o leito do forno para a pesagem após cada batelada, o teor de coque foi contabilizado apenas no final do ensaio, totalizando em 10,6%. Para fins de cálculo e balanço mássico, foi feita a distribuição como se fosse igualitária ao longo dos ciclos (igual a 2,65%), mas é importante esclarecer que isso não é necessariamente verdade. É possível que o teor de coque aumente conforme o tempo de exposição ao calor durante a reação (que totalizou 2 horas) e aumento de matéria-prima alimentada (FADILLAH *et al.*, 2021).

Os produtos condensáveis de cada ciclo são apresentados na Figura 5.65 e foi possível notar um escurecimento da amostra à medida que aumentam-se os ciclos (esquerda para a direita), embora não tenha sido observada alteração nos rendimentos. Esse fenômeno pode ser atribuído a:

- i) Oxidação da amostra, que pode ter sido decorrente dos procedimentos de simulação de alimentação contínua, uma vez que o sistema perde sua inertização a cada abertura do reator para nova alimentação;
- ii) Lixiviação de coque e/ou catalisador que pode ter sido aumentada a cada ciclo reacional;
- iii) Arraste de possíveis produtos que possam ter incrustado nas paredes do sistema ao longo das reações.



Figura 5.65: Frações de condensáveis obtidos nos 04 ciclos da pirólise catalítica empregando-se ZSM5, sendo o ciclo 01 mais à esquerda e ciclo 04 mais à direita.

A Figura 5.66 apresenta os rendimentos mássicos obtidos nas reações de pirólise térmica e catalítica, empregando-se HZSM-5 por quatro ciclos. O ensaio denominado “PEAD_ZSM5” representa a corrida com apenas um ciclo de uso do catalisador e foi utilizado como referência.

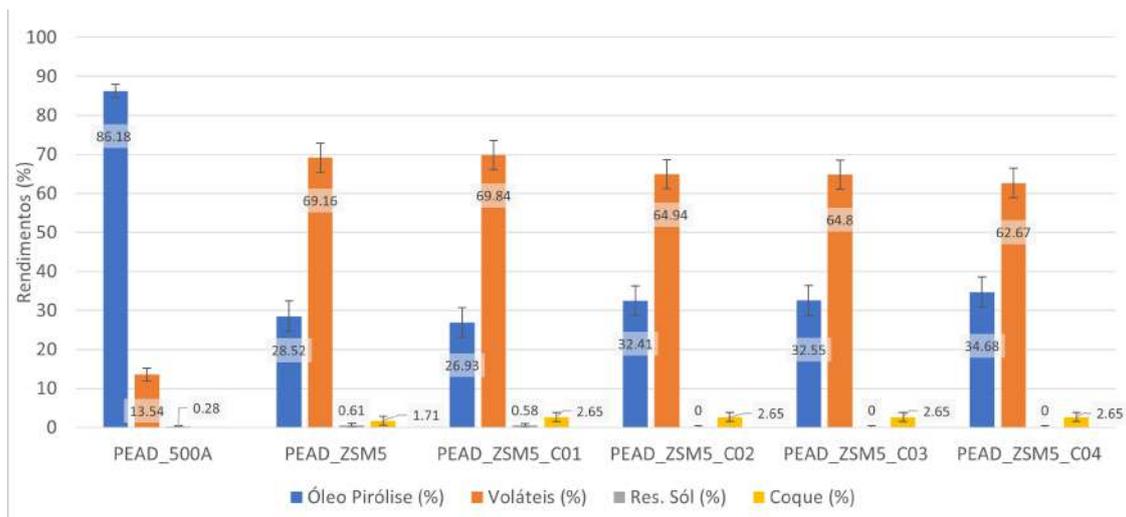


Figura 5.66: Rendimento das frações obtidas na avaliação da pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita HZSM-5 por 4 ciclos. Nota: admitiu-se o mesmo teor de coque para cada ciclo, pois sua massa foi contabilizada apenas no final da reação.

O perfil de aquecimento mostra um comportamento esperado para as condições estudadas, conforme verificado na Figura 5.67, já que os dados são coletados ainda no primeiro estágio da pirólise e não deveriam sofrer influência da presença do catalisador (localizado no segundo forno). Pequenas alterações são observadas podem ser atribuídas a dois aspectos:

- i) Localização do termopar dentro da cesta com alimentação, que pode se movimentar no movimento de “descer a cesta”;
- ii) Presença do catalisador, que pode gerar aumento da fase gás expandindo para o primeiro forno, levando a um aumento de temperatura.

Os resultados das análises cromatográficas possibilitaram ter uma ideia da natureza dos produtos formados. As amostras condensáveis não apresentaram alterações significativas ao longo dos ciclos, conforme observa-se nas Figuras 5.68 e 5.69, mesmo que a coloração dos produtos tenha mostrado escurecimento ao longo da reação. Conforme nota-se, o catalisador manteve sua atividade ao longo de todos os ciclos, possibilitando a conversão de parafinas e olefinas a naftênicos e aromáticos (XUE *et al.*, 2017), o mesmo foi observado no craqueamento do PEAD que apresentou menos de 5% de cadeias longas ($C > 12$).

Em contrapartida, observou-se que a natureza dos produtos voláteis foi mais afetada ao longo dos ciclos, conforme observa-se na Figura 5.70, onde a concentração molar de propano decai ao longo dos ciclos levando a um favorecimento à formação de propeno, um composto de grande interesse para a indústria petroquímica. Esse fenômeno pode estar associado a desidrogenação de propano, possibilitada pelas

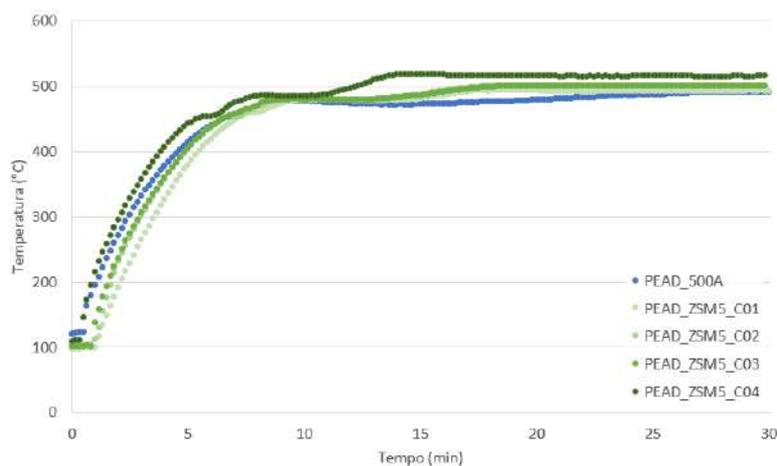


Figura 5.67: Perfil de aquecimento das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.

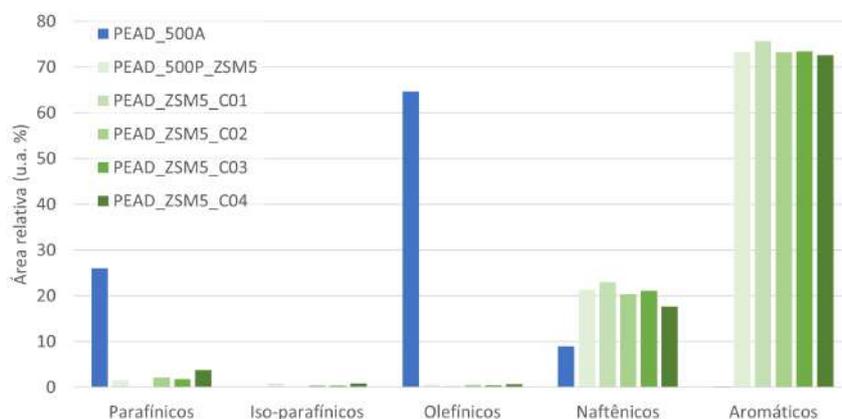


Figura 5.68: Classificação das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.

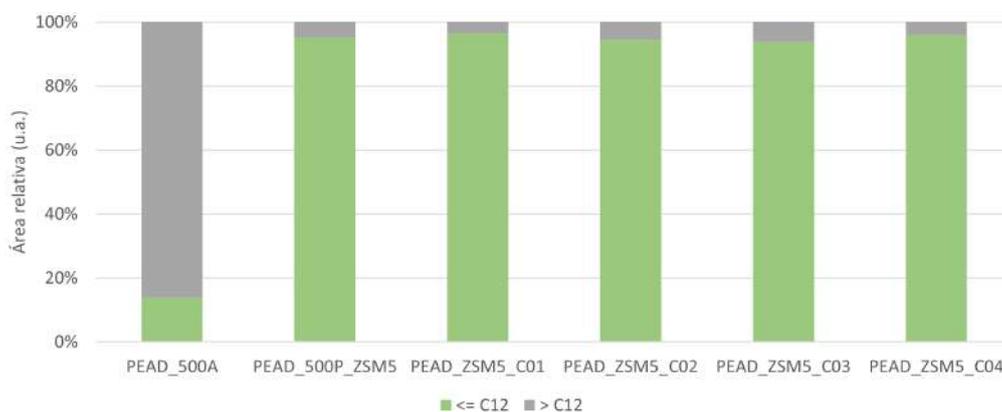


Figura 5.69: Distribuição em número de carbonos das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.

condições operacionais e atividade dos sítios ácidos da zeólita, que podem contribuir

para a formação de carbocátions (via eliminação unimolecular - mecanismo E1), abstração de hidrogênio e deslocamento de par de elétrons da ligação $C - H$ para a formação do alceno (XUE *et al.*, 2015, 2017)

Vale ressaltar que foi empregada uma razão mássica de 1:1 de polímero e catalisador no primeiro ciclo e que no quarto ciclo (onde a quantidade de propeno é maior) a razão já é equivalente a 4:1. Nesse contexto, e sabendo que propeno é um produto de interesse, seria interessante desenvolver mais estudos focando em razões cada vez maiores e em catalisadores com menor acidez. Em estudo recente, MESQUITA (2023) avaliou a resistência à desativação de 5 catalisadores distintos no processo de pirólise de PEAD por 4 ciclos de reação. A zeólita USY foi a que apresentou a maior atividade de craqueamento (maior geração de cadeias menores) e levou à conversão a isoparafinas e aromáticos. Ainda assim, a atividade foi inferior à observada com a HZSM-5, o que pode estar associado ao seu elevado valor de SAR (próximo a 46). A zeólita USY apresentou uma perda considerável de atividade ao longo da reação, o que pode ser atribuído à sua grande área superficial e maior obstrução de poros, e conseqüentemente, aos sítios ácidos.

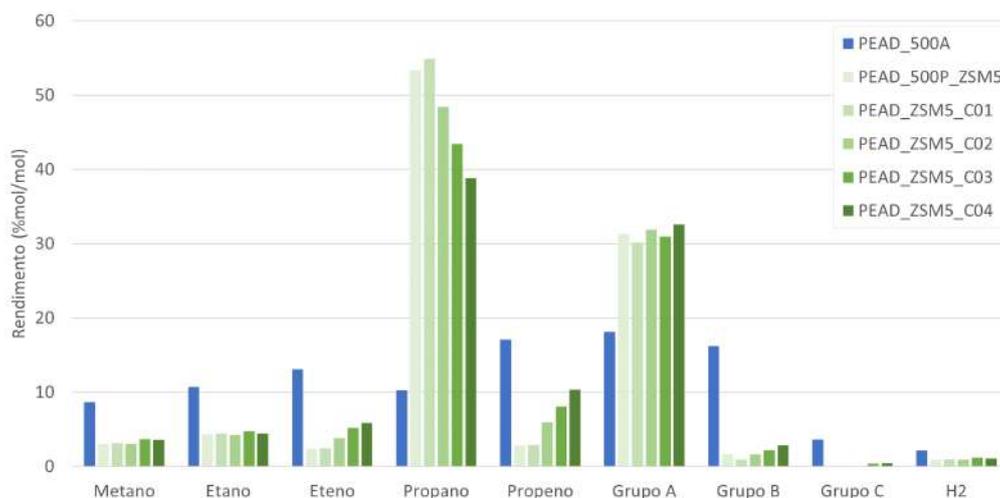


Figura 5.70: Distribuição em número de carbonos das amostras condensáveis oriundas das reações de pirólise térmica e catalítica empregando-se a zeólita ZSM5 por 4 ciclos no segundo estágio.

Considerações Finais

O estudo foi bastante satisfatório, pois foi possível realizar um ensaio simulando-se o processo de alimentação contínua de polímero utilizando o mesmo leito catalítico durante quatro ciclos. O catalisador utilizado foi uma zeólita comumente empregada no craqueamento catalítico de petróleo em leito fluidizado, e embora não tenham sido empregadas fluidização e regeneração, o catalisador apresentou atividade em todos os ciclos, favorecendo o craqueamento dos vapores gerados na pirólise térmica (primeiro estágio de reação).

Ainda com relação ao balanço de massa, é possível afirmar que o catalisador apresentou elevada atividade em todos os ciclos, considerando o elevado teor de voláteis em detrimento aos condensáveis. No entanto, é importante ressaltar que embora tímido, houve uma diminuição nos teores de voláteis ao longo do tempo, indicando que a atividade é reduzida ao longo do tempo (queda de aproximadamente 8% entre o primeiro e o último ciclo).

Os resultados das análises cromatográficas possibilitaram ter uma ideia da natureza dos produtos formados. As amostras condensáveis não apresentaram alterações significativas ao longo dos ciclos, com conversão praticamente completa de parafinas (produto majoritário da pirólise térmica) a naftênicos e aromáticos. Em contrapartida, observou-se que a natureza dos produtos voláteis foi mais afetada ao longo dos ciclos e que este catalisador apresenta elevada seletividade para a formação de propano. No entanto, à medida que o catalisador vai perdendo eficiência, propano tende a converter-se a propeno, o que pode ser bastante interessante para a indústria petroquímica.

Ademais, pode-se inferir que:

- i) A zeólita ZSM5 favorece o craqueamento dos polímeros, aumentando a geração da fração gasosa, com elevada seletividade a propano;
- ii) Ao longo dos ciclos, não foi observada alteração nas formações de metano e etano, mas foi notória a diminuição da concentração de propano e aumento nas quantidades de propeno e eteno (este último mais brando);
- iii) O estudo possibilitou observar que por tratar-se de um catalisador muito ativo, mesmo nas condições operacionais utilizadas, a zeólita ZSM5 leva a uma elevada produção de gases, o que pode ser favorável para unidades de processamento de gases de petroquímicas;
- iv) Ainda nesse contexto, caso o foco seja a obtenção de olefinas, como propeno e eteno, pode ser interessante aprofundar os estudos na otimização de catalisadores que pode ter como foco:

- Modificação da estrutura da zeólita, visando uma atividade de craqueamento moderada;
- Explorar mais condições de razões polímero/catalisador;
- Explorar mais condições operacionais, com variação de temperaturas no leito catalítico;
- Adequação do sistema possibilitando um terceiro estágio de processo, visando uma etapa de desidrogenação do propano.

5.3.9 Plano experimental 8 - Avaliação de misturas de polímeros virgens e amostras residuárias

Visando ainda validar a unidade experimental, foram avaliadas as misturas de polímeros virgens, amostras residuárias de ambiente marinho e urbano (Estre) na pirólise térmica e empregando-se zeólita como catalisador na pirólise em dois estágios em alguns casos, conforme descrito na Tabela 4.9.

Rendimento dos produtos

A Figura 5.71 apresenta resumidamente os rendimentos das frações obtidas nas reações de pirólise. É notório que as conversões de decomposição térmica são significativas e os rendimentos de condensáveis são elevados. A presença do catalisador nos estudos de craqueamento propostos possibilitaram um aumento considerável da formação de voláteis, viabilizada pelo craqueamento dos produtos de pirólise no primeiro estágio, quando ainda encontram-se na fase gasosa (visualizar esquema proposto na Figura 4.9). A reação com a mistura de PP/PEBDL a 500 °C na ausência e na presença do catalisador mostra isso com bastante clareza.

A reação PE_S2-3 (PP/PEBDL_500A_Q50) ainda apontou que um pequeno aumento do tempo de residência¹ (menor vazão e maior tempo reacional), referente a 6,65min (quando $Q = 50\text{mL}/\text{min}$), não afetou os rendimentos dos produtos. O comportamento observado pode ser atribuído à máxima degradação do polímero em até 30 minutos a 500 °C, conforme observado nas réplicas PE8_2 e PE8_4, ambos representando a pirólise de PP/PEBDL a 500 °C na ausência de catalisador e vazão igual a 80mL/min (tempo de residência equivalente a 4,15min), cuja conversão chegou a 99,6% e 99,7%, respectivamente.

O craqueamento térmico das misturas de poliolefinas PEBDL e PP estudadas apresentaram um perfil bastante similar, com elevado rendimento da fração condensável e aspecto de cera (ver Figura 5.72), e possibilitou determinar uma considerável reprodutibilidade do aparato experimental.

¹Não foi possível explorar vazões devido a limitações operacionais da unidade.

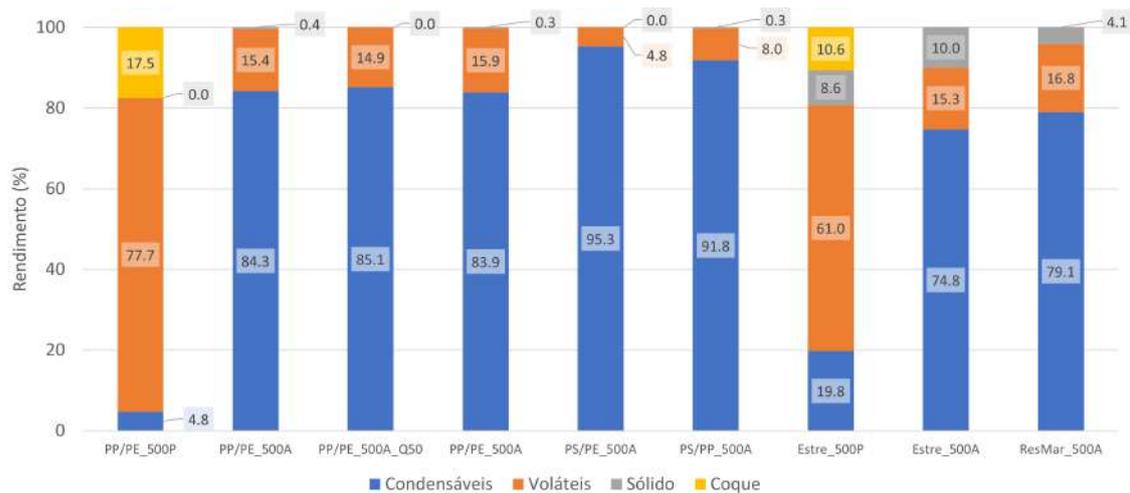


Figura 5.71: Rendimento dos produtos oriundos da pirólise em diferentes condições experimentais.

A presença de uma elevada massa molar dos produtos condensáveis pode ser bastante indesejável nos processos em que se deseja uma amostra líquida e estável à temperatura ambiente, uma vez que um dos objetivos da reciclagem química é o emprego do óleo de pirólise² como matéria-prima de indústrias petroquímicas, pois além de provocar entupimentos, não são considerados produtos de alto valor agregado (KUSENBERG *et al.*, 2022). Por esse motivo, a investigação de catalisadores tem sido estudada, visando o beneficiamento de óleo e possibilidade de melhorias de valor agregado e ampliação do campo de aplicações.



Figura 5.72: Fração condensável da pirólise da amostra de PEBDL-virgem.

Perfil de Aquecimento

A Figura 5.73 apresenta o perfil de aquecimento das amostras do *screening* e também foi relevante para identificarmos alguns aspectos da reação. A partir de 15 minutos, pode-se observar uma tendência da curva em se aproximar da temperatura

²Também denominado “óleo circular” por tratar-se de uma amostra oriunda de reciclagem, e portanto, uma matéria-prima circular

do forno, igual a 500 °C, fenômeno que pode ser associado à aproximação do fim de reação e diminuição da matéria orgânica em decomposição em contato com o termopar. Isso corrobora com o rendimento da reação a 30 e 50 minutos, que não se altera, o que pode indicar que em 30 minutos a reação já pode ter sido finalizada. Até 20 minutos, no entanto, é possível observar que a composição da matéria-prima pode influenciar o perfil de aquecimento.

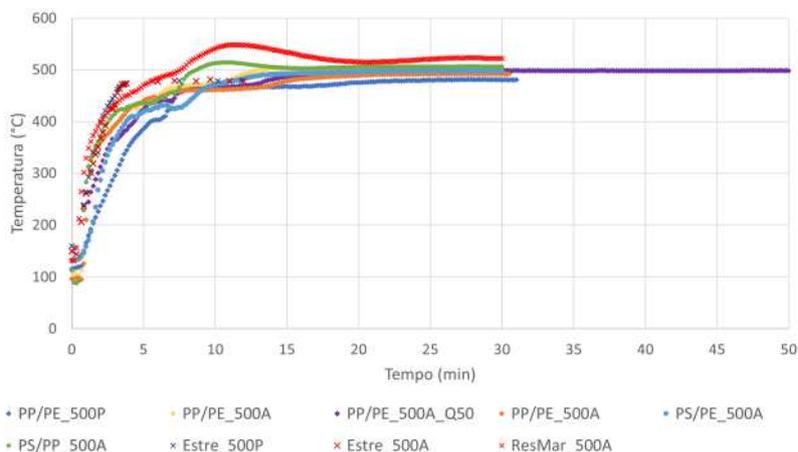


Figura 5.73: Perfil de aquecimento das reações de pirólise propostas como *screening* no PE_S2.

Caracterizações dos voláteis

A relação entre os principais componentes analisados na amostra gasosa (metano, etano, eteno, propano e propeno) mostrou certa similaridade, conforme pode ser verificado na Figura 5.74.

O efeito dos catalisadores (barras hachuradas) não foi representativo para produção de olefinas e não mostrou seletividade para os componentes analisados (C1 a C3). A zeólita HUSY, que possui um baixo SAR, e portanto, elevada acidez, contribuiu com um aumento de cerca de 2 vezes a quantidade de outros hidrocarbonetos C3+, enquanto o aumento empregando-se a HZSM-5 foi pouco menor, cerca de 1,6 vezes.

Também empregando-se a zeólita HZSM-5 na amostra residuária Estre foi possível observar um aumento de 2 vezes na quantidade de C3+ (barras verde e verde hachurada, representando Estre na ausência e presença de HZSM-5 respectivamente). No entanto, em sua replicata, observada nas barras em azul (sólido e hachurado), o comportamento não foi o mesmo, mostrando que além de não ser possível trazer informações consolidadas sobre o emprego desta zeólita para compostos residuários, a amostra é heterogênea e a replicata pode não ser representativa o suficiente.

Com relação às misturas na ausência de catalisador (barras de cores sólidas), foi

possível observar um aumento considerável na fração de propeno oriundo da pirólise da mistura de PP e PS (barra amarela), mostrando uma fração equivalente e um pouco superior à geração de propeno oriundo do PP puro. Essa observação pode ser um indicativo de efeito sinérgico entre PP e PS, que pode levar a um aumento da olefina de interesse.

Vale ressaltar que não foram feitas avaliações de identificação de compostos oxigenados, como dióxido de carbono, na fração gasosa, meramente por limitações operacionais, embora seja considerado de grande importância, uma vez que as amostras contaminadas provavelmente possuem elevado teor de compostos oxigenados (devido à presença de biomassa e outros polímeros, por exemplo).

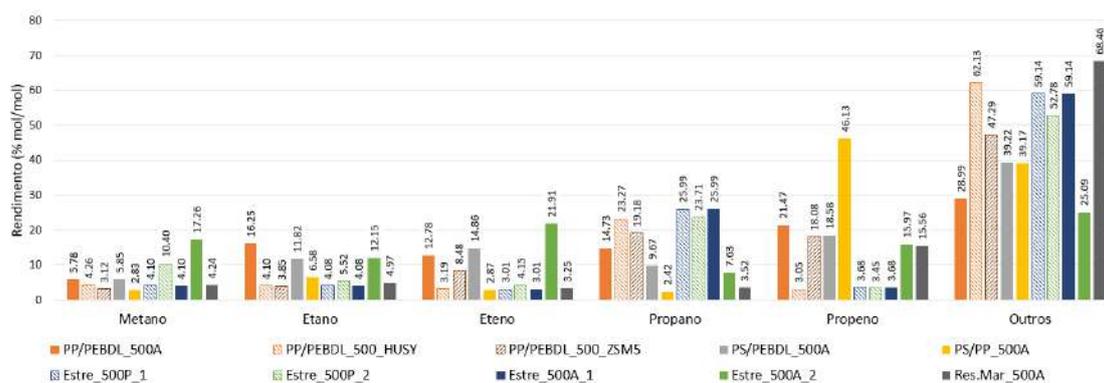


Figura 5.74: Análise comparativa dos resultados de cromatografia gasosa das frações voláteis obtidas nos ensaios de pirólise realizados, envolvendo polímeros virgens, misturas, polímeros residuários e pirólise catalítica.

Considerações sobre a mistura PEBDL/PP

Perfil de aquecimento

Considerando-se apenas os primeiros 20 minutos de reação envolvendo a mistura de PEBDL e PP, pela inclinação das curvas, foi possível observar que houve uma alteração nas taxas de aquecimento. A Figura 5.75 destaca os primeiros 6 minutos reacionais, onde é possível observar 2 curvas de aquecimento para cada condição (representadas por linhas de tendência nas cores vinho (primeira curva) e cinza (segunda curva)).

Para todos os casos observou-se que as taxas de aquecimento apresentaram os mesmos valores, sendo a primeira taxa no intervalo de 60 a 70 °C/min e a segunda no intervalo de 25 a 40 °C/min, embora as condições experimentais tenham afetado o tempo de cada aquecimento. Nos casos em que foi utilizada exatamente a mesma condição experimental - vazão igual a 80 mL/min e ausência de catalisador (curvas em amarelo e laranja) - os tempos de aquecimento foram 0,5 e 3 minutos, respectivamente.

A partir de 10 minutos observou-se um deslocamento da curva amarela e da laranja, sendo que a primeira se aproximou mais rapidamente da temperatura do forno (500 °C). Embora não fosse um fenômeno esperado, pode ser atribuído ao posicionamento do termopar na cestinha. Para a condição de vazão igual a 50 mL/min e ausência de catalisador (curva roxa), os tempos de aquecimento foram 1,7 (3 vezes maior que o anterior) e 2,3 minutos, respectivamente.

Já para a condição de vazão igual a 80 mL/min e presença de catalisador (curva azul), esperava-se que as taxas e tempos de aquecimento fossem os mesmos para os estágios de aquecimento considerados, uma vez que o termopar é localizado no interior da matéria-prima, mas os tempos de aquecimento foram 3,3 e 1,5 minutos, respectivamente. Como não é um fenômeno esperado, acredita-se que a localização do termopar dentro da cesta possa ter influenciado o resultado.

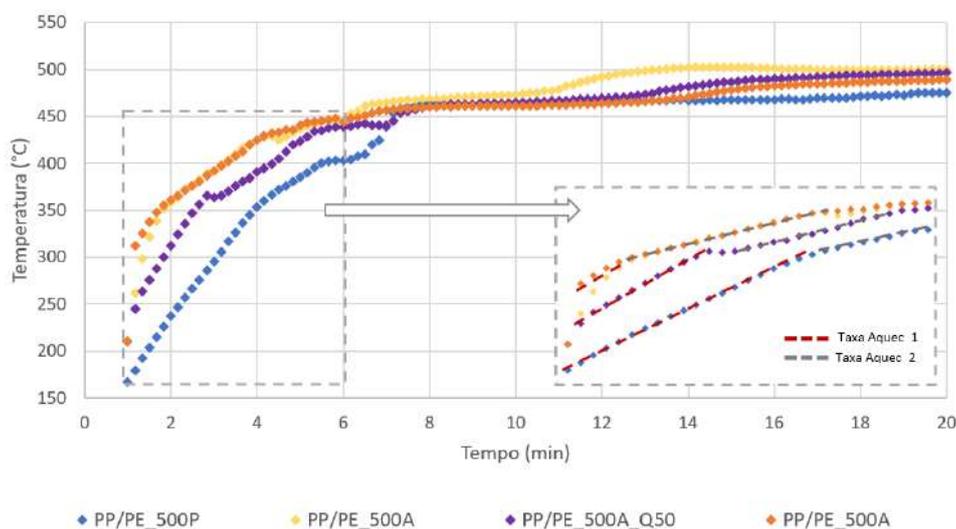


Figura 5.75: Perfil de aquecimento das reações de pirólise PE8_1 a PE8_4.

Caracterização dos produtos

Aprofundando a caracterização das frações condensáveis, para além dos cromatogramas, é possível maior compreensão da natureza dos componentes formados. A análise da amostra referente ao ensaio PE8_2 (ver Figura 5.76), que considerou a pirólise da mistura de PP e PEBDL na ausência de catalisador, possibilitou a sua comparação com as amostras oriundas de seus polímeros virgens pirolisadas individualmente, e que foram apresentadas no Planejamento Experimental 6, corridas PE6_1 e PE6_5, respectivamente.

Conforme detalhado na Tabela 5.17, e confirmado pela alta correlação de PP e PEBDL na Tabela 5.18, é possível notar que há um forte indício de que o produto da mistura é dado pelos componentes formados nas pirólises individuais, embora não seja possível afirmar ao certo que não há sinergia entre os polímeros misturados.

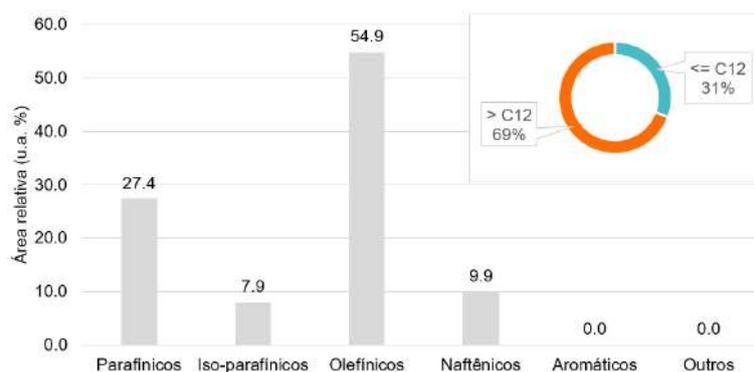


Figura 5.76: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PP na ausência de catalisador.

A presença dos produtos majoritários das frações condensáveis *1-Octene*, *3-ethyl-*e/ou *2-Dimethyl-1-heptene* (PP) e (*3-Icosene* e/ou *Cyclooctacosane* (PEBDL) na amostra oriunda da mistura indica que os rendimentos desses componentes podem tratar-se apenas da soma da influência individual dos polímeros considerados. A Figura 5.77 apresenta a qualidade dos modelos que relacionam as reações dos polímeros individualmente, PEBDL e PP respectivamente, com sua mistura.

Tabela 5.17: Caracterização das alíquotas condensáveis oriundas das pirólises de PP/PEBDL, PP e PEBDL a 500 °C na ausência de catalisador.

Classificação / Componente	PP/PEBDL_500A	PP_500A	PEBDL_500A
Parafínicos	27.38	10.87	41.9
Iso-parafínicos	7.91	14.48	0
Olefínicos	54.86	48.23	55.05
Naftênicos	9.85	26.42	2.3
Aromáticos	0	0	0
Outros	0	0	0.75
<hr/>			
<i>1-Octene, 3-ethyl- / 2-Dimethyl-1-heptene</i>	7.44	7.19	0
<i>3-Icosene / Cyclooctacosane</i>	12.04	0	15.75

Tabela 5.18: Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise dos polímeros PP, PEBDL e da mistura entre eles nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador).

Correlação	PP/PEBDL	PP	PEBDL
PP/PEBDL	1.00	0.83	0.95
PP	0.83	1.00	0.63
PEBDL	0.95	0.63	1.00

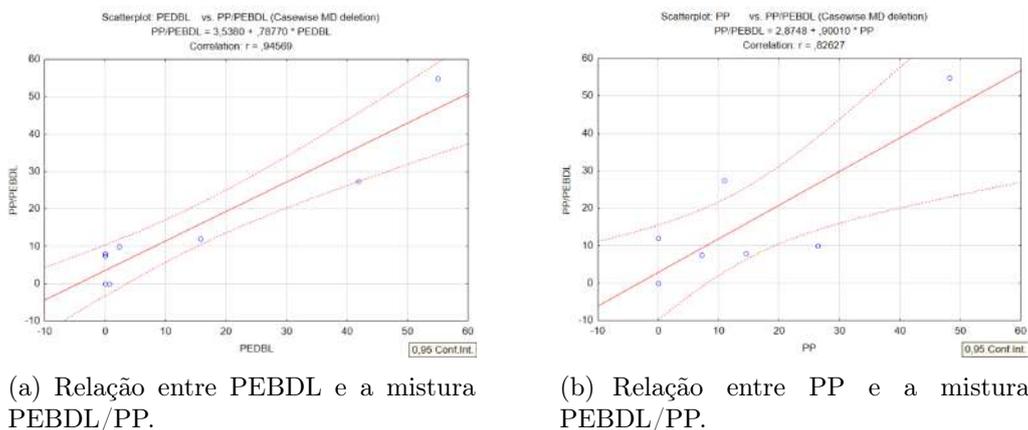


Figura 5.77: Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de misturas.

Da mesma forma, é possível observar certa similaridade na conclusão da análise das amostras gasosas, conforme apresentado na Figura 5.78. A matriz gerada para esses resultados apresentou uma elevada correlação entre os produtos voláteis de PEBDL e a mistura entre PEBDL e PP. O valor foi significativo e igual a 0.94 para o primeiro, mas não foi significativo para o segundo, uma vez que era esperada uma maior geração de propeno na mistura.

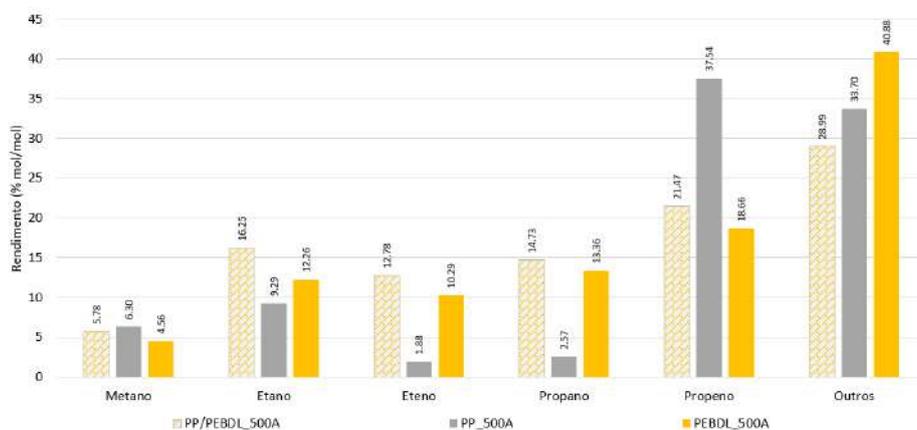


Figura 5.78: Análise comparativa dos resultados de cromatografia gasosa das frações voláteis obtidas nos ensaios de pirólise de PP, PEBDL e sua mistura.

Presença de Catalisador

As reações PE8_1 e PE8_2 (ver Figura 5.76) possibilitaram a avaliação do catalisador H-ZSM5 empregado em segundo estágio na natureza dos produtos formados. É perceptível a influência da zeólita no processo, uma vez que na presença do catalisador houve um aumento de 420% na geração de voláteis, conforme apresentado na Figura 5.71. Para esta mistura, foram obtidos menos de 5% da fração líquida e

mais de 70% de sua fração gasosa na pirólise catalítica, empregando-se a zeólita em leito fixo.

Além da geração de voláteis, o catalisador considerado atua na alteração da natureza dos produtos. A Figura 5.79 mostra que parte de parafinas e olefinas, majoritariamente, são convertidas a aromáticos, além de promover o craqueamento a cadeias menores (de 31% para 73%). Este resultado não é surpreendente, uma vez que a presença de catalisador favorece o craqueamento, como esperado (LOPEZ *et al.*, 2017).

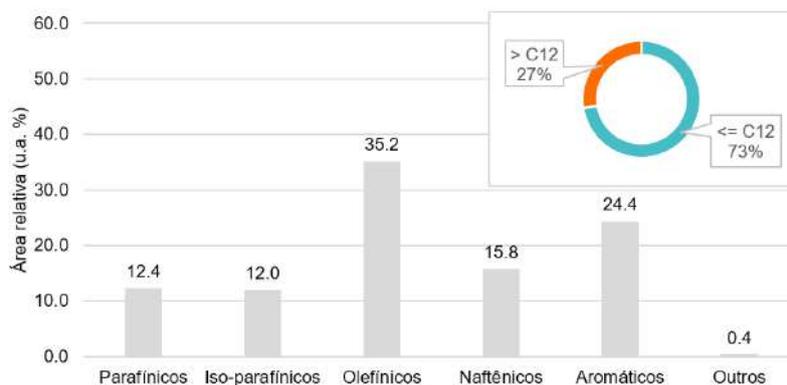


Figura 5.79: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PP na presença da zeólita H-ZSM5.

Não foi possível realizar a análise da fração gasosa da mesma mistura com a zeólita H-ZSM5; no entanto, é possível apresentar a análise da fração gasosa para a zeólita H-USY. Embora não seja o mesmo catalisador analisado na fração condensável, é possível observar que a H-USY não se mostrou favorável para obtenção de olefinas, como eteno e propeno, importantes matérias-primas da indústria petroquímica. Ao contrário, observou-se aumento considerável na produção de propano em detrimento dos demais gases, como pode ser observado na Figura 5.80. Este valor é surpreendente, pois a reação que ocorre em ambiente inertizado, não tem alimentação extra de hidrogênio, o que possibilitaria a saturação dos produtos. Dessa forma, acredita-se que a protonação das moléculas gasosas pode estar associada ao aumento de aromáticos na fração condensável quando há uso de catalisadores ácidos, como zeólitas (LOPEZ *et al.*, 2017).

Considerações sobre diferentes matérias-primas: misturas PEBDL/PP, PEBDL/PS e PP/PS

Perfil de aquecimento

A Figura 5.81 mostra o perfil térmico da pirólise das misturas consideradas no plano e levando-se em conta o mesmo tempo de residência. Como já mencionado, a

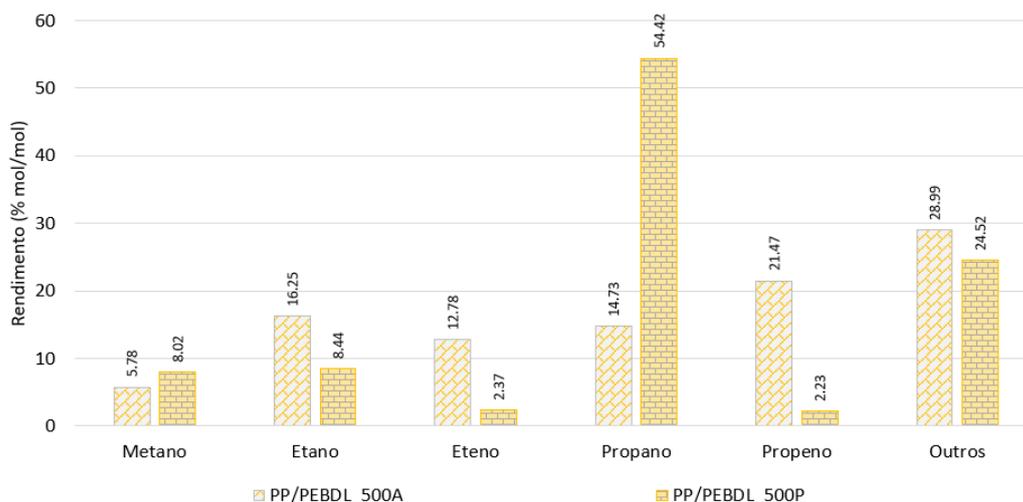


Figura 5.80: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PP na presença da zeólita H-USY.

mistura de PEBDL/PP apresentou perfil semelhante para as réplicas (curvas amarela e laranja).

As curvas de PP/PS (verde) e PEBDL/PS (azul) apresentaram um leve aumento na taxa de aquecimento a partir de 7 minutos, sendo que a mistura PP/PS excedeu a temperatura do forno chegando a 515 °C, o que pode ser atribuído a algum fenômeno sinérgico entre os polímeros considerados, como uma rápida formação e volatilização de produtos nos momentos anteriores, esvaziando o reator e facilitando o aquecimento do aparato experimental.

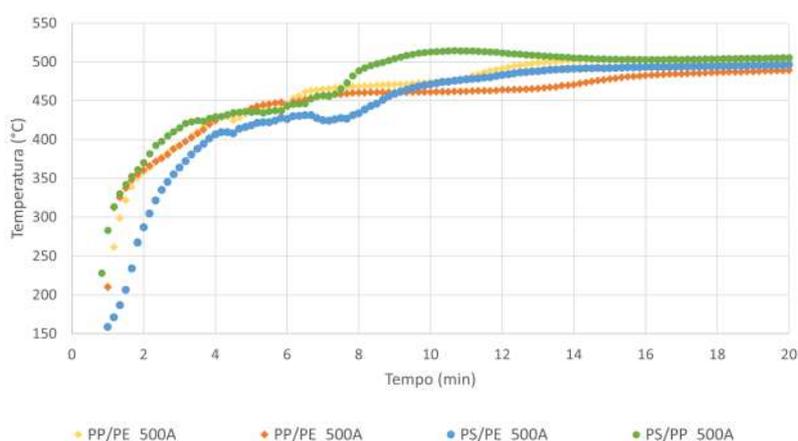


Figura 5.81: Perfil de aquecimento das reações de pirólise.

Caracterização dos produtos

Para as misturas de PS/PEBDL e PS/PP, testes PE8_5 e PE8_6 respectivamente, os rendimentos das frações foram muito similares e o conteúdo da fração

gasosa foi pequeno (5% - 10%), o que mostra a importância de um sistema efetivo para favorecer o craqueamento catalítico, buscando a otimização da fração gasosa, quando desejável. As amostras gasosas dessas corridas não foram analisadas.

Considerando-se a fração de condensáveis, Figuras 5.82 e 5.83, foi possível notar a influência da presença do poliestireno na natureza dos produtos formados, enriquecidos em aromáticos (50 a 60%), sendo que estireno representou de 20 a 30% desta classificação.

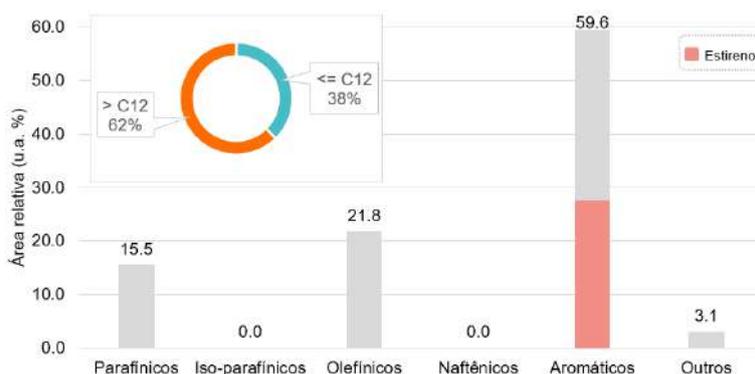


Figura 5.82: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PEBDL e PS na ausência de catalisador.

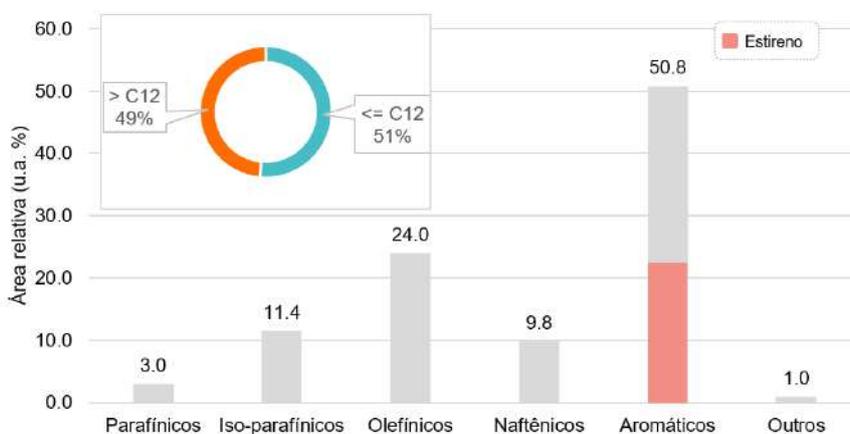
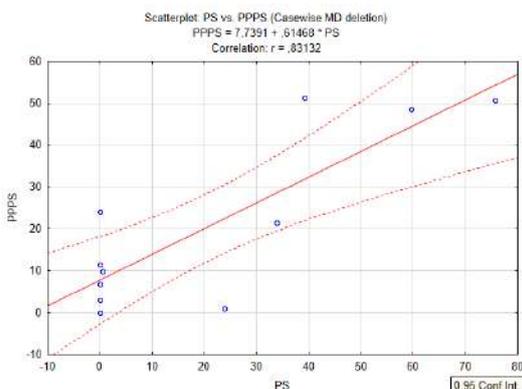


Figura 5.83: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de PS e PP na ausência de catalisador.

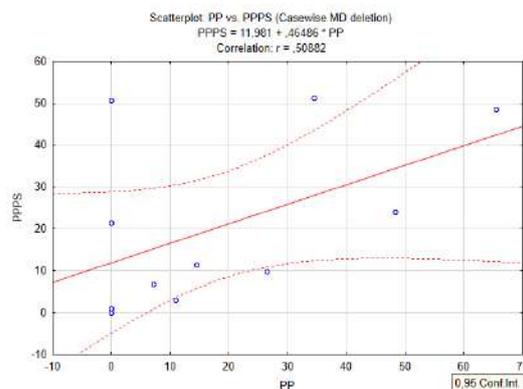
Essa forte interferência da presença de PS em ambas as misturas também foi identificada na avaliação estatística que considerou como respostas (a) as classificações dos componentes orgânicos em PIONA; (b) os principais produtos observados na pirólise de PS, PP e PEBDL (estireno, 3-etil-1-octeno e 1-nonadeceno, respectivamente); e (c) distribuição do tamanho das cadeias de carbono (≤ 12 e > 12), como é possível notar nas Tabelas 5.19 e 5.20 e Figuras 5.84 e 5.85.

Tabela 5.19: Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise dos polímeros PP, PS e da mistura entre eles nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador).

Correlação	PP/PS	PP	PS
PP/PS	1.00	0.51	0.83
PP	0.51	1.00	0.14
PS	0.83	0.14	1.00



(a) Relação entre PS e a mistura PS/PP.

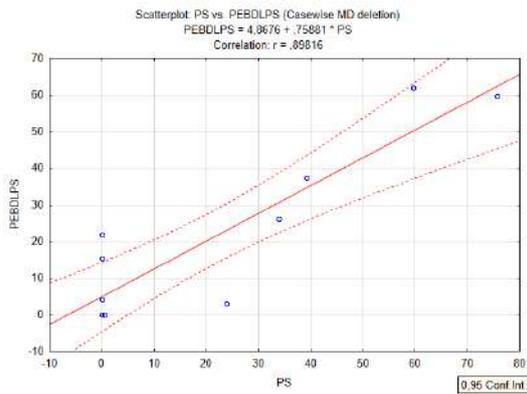


(b) Relação entre PP e a mistura PS/PP.

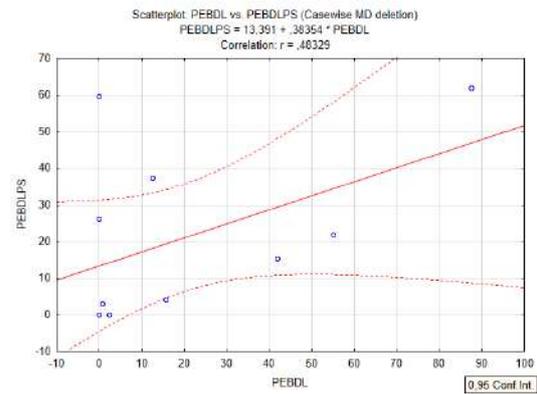
Figura 5.84: Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de misturas.

Tabela 5.20: Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise dos polímeros PEBDL, PS e da mistura entre eles nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador).

Correlação	PEBDL/PS	PEBDL	PS
PEBDL/PS	1.00	0.48	0.90
PEBDL	0.48	1.00	0.14
PS	0.90	0.14	1.00



(a) Relação entre PS e a mistura PS/PEBDL.



(b) Relação entre PEBDL e a mistura PS/PEBDL.

Figura 5.85: Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de misturas.

Considerações sobre amostras residuárias: RSU Estre e resíduo marinho

Caracterização da fração condensável

Uma análise meramente visual (ver Figura 5.86) já permite verificar que a amostra residuária não se trata unicamente de um composto de polietileno. O fato da amostra ter como fonte a corrente de saída da triagem de um resíduo “de aterro” é um forte indicativo de que a amostra ainda pode apresentar inúmeros contaminantes decorrentes das etapas de insucesso do *sorting*.

A presença de resíduos sólidos (cerca de 10%) também mostra que a mistura não é constituída somente de plásticos, mas pode conter inorgânicos e outros compostos que não se degradam até 500 °C, diferente do que mostram as corridas com polímeros virgens (degradação completa a 500 °C).



Figura 5.86: Fração condensável (esquerda) e frações de resíduo e condensável (direita) da pirólise de uma alíquota do RSU (enriquecido em PE) cedido pela Estre Ambiental.

A caracterização dos produtos condensáveis corroboram a afirmativa previamente apresentada. O cromatograma do produto do material virgem apresenta um perfil de certa forma “organizado”, onde é possível visualizar uma curva do tipo gaussiana, em que os grupos correspondem aos compostos orgânicos que possuem a partir de

6 carbonos. Espera-se que dentro de grupos de mesma função orgânica, o tempo de retenção (eixo x) seja proporcional ao número de carbonos. O cromatograma de PEBDL-virgem pode ser visto na Figura 5.87.

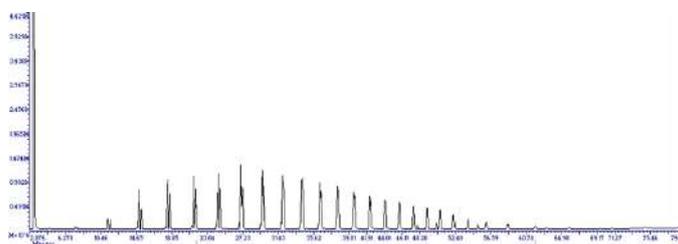


Figura 5.87: Cromatograma referente à fração condensável oriunda da pirólise de PEBDL-virgem.

Em contrapartida, a caracterização dos produtos oriundos de resíduos da Estre indica uma elevada heterogeneidade, como já esperado, mostrando uma composição bastante distinta, conforme nota-se pelo perfil dos cromatogramas apresentados nas Figuras 5.88 e 5.89, onde é possível ver padrões distintos de resposta das alíquotas utilizadas, mas oriundas de uma mesma amostra. Observe que a segunda caracterização apresentada (Figura 5.89) é mais próxima do cromatograma de uma amostra de polímero virgem.

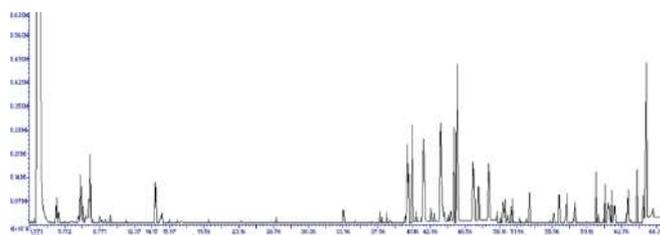


Figura 5.88: Cromatograma (A) referente à fração condensável oriunda da pirólise de uma amostra de RSU-PE cedido pela Estre Ambiental.

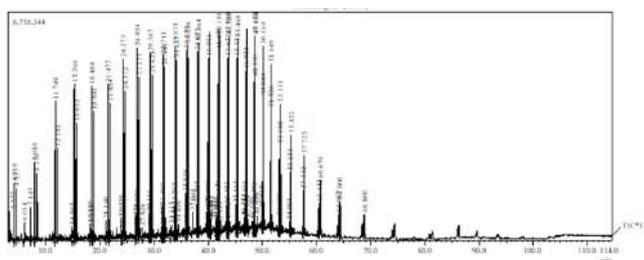


Figura 5.89: Cromatograma (B) referente à fração condensável oriunda da pirólise de uma amostra de RSU-PE cedido pela Estre Ambiental.

Aprofundando a caracterização das frações condensáveis, para além dos cromatogramas, é possível maior compreensão da natureza dos componentes formados. A análise dos produtos mostra a grande influência da fonte de resíduo e é possível

inferir que a forma de separação e coleta podem ser fatores que afetem diretamente a qualidade dos produtos obtidos.

As Figuras 5.90 e 5.91 apresentam as classificações dos hidrocarbonetos de amostras oriundas de uma recicladora de resíduos sólidos urbanos e de ambiente marinho, respectivamente. A distribuição mostrou-se bastante heterogênea para ambos os casos analisados e o elevado teor de oxigenados na amostra oriunda de ambiente marinho pode ser associada não só à presença de matéria orgânica, mas também de polímeros que possuem o oxigênio como heteroátomo, como poliésteres.

Essa diferença pode ser associada ao tipo de material residuário que chega a essa destinação final e também ao tipo de separação realizado em cada ponto. Vale ressaltar que a amostra oriunda da Estre sofre segregações em série por sensores ópticos que possibilitam o enriquecimento em PE nos resíduos finais, se assemelhando muito ao resultado apresentado para a pirólise de PEBDL na Figura 5.63.

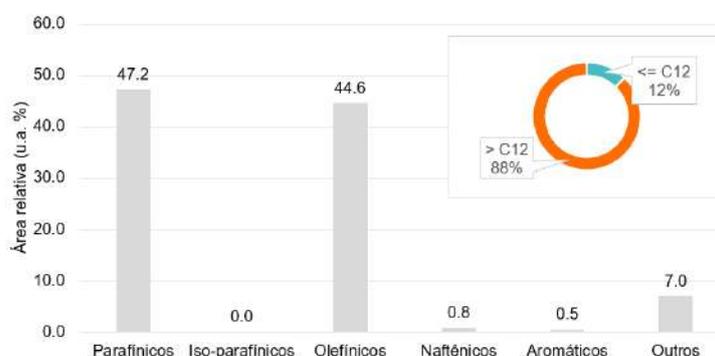


Figura 5.90: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de Estre na ausência de catalisador.

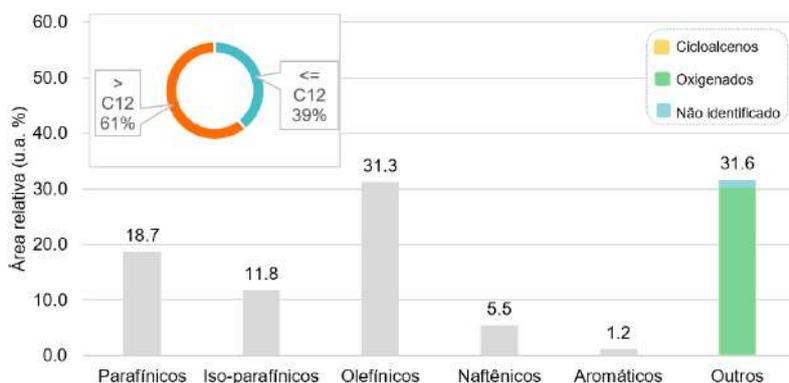


Figura 5.91: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de resíduo marinho na ausência de catalisador.

A matriz gerada para esses resultados (ver Tabela 5.21) apresentou uma elevada correlação entre os produtos condensáveis de PEBDL e o resíduo oriundo da Estre. O valor foi significativo e igual a 0.99. Outra informação bastante relevante vem do intervalo de predição apresentado na Figura 5.92, em que é possível observar

que a maior parte dos pontos experimentais considerados (PIONA, distribuição de tamanho das cadeias, teor de estireno, de *3-etil-1-octeno / 2-Dimethyl-1-heptane* e de *3-Icosene / Cyclooctacosane*) se encontram dentro do intervalo de predição do modelo, com nível de confiança de 95%. Assim, o modelo descreve bem os pontos experimentais. Principalmente, nas menores concentrações. Além disso, pode ser um indicativo da elevada presença de PEBDL na amostra de Estre.

Tabela 5.21: Matriz de correlação das composições das frações condensáveis das reações de pirólise de PEBDL virgem e resíduo da Estre nas mesmas condições operacionais (500 °C na ausência de catalisador).

Correlação	Estre	PEBDL
Estre	1.00	0.99
PEBDL	0.99	1.00

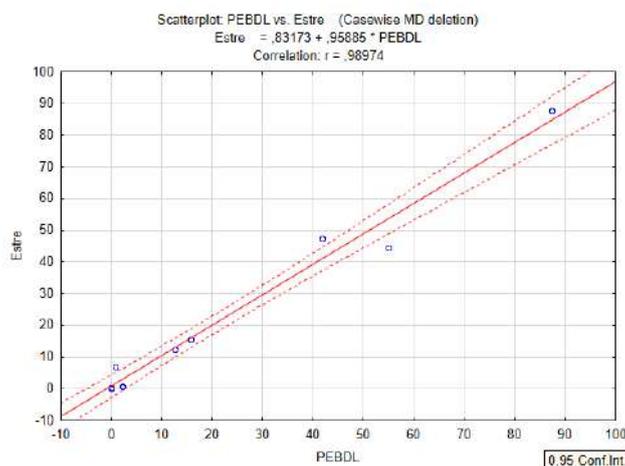


Figura 5.92: Intervalo de predição do modelo que considera a relação entre os produtos de pirólise de PEBDL virgem e amostra resíduária da Estre.

Presença de catalisador

A presença de catalisador em segundo estágio, como observado em outros casos já discutidos até aqui, influencia sobremaneira a natureza dos produtos formados. Além de favorecer o craqueamento a compostos mais voláteis (aumento superior a 40%) e mais leves na fração condensável (aumento de cerca de 20%), o catalisador atua na conversão de plefins e parafinas a iso-parafinas e aromáticos, sendo este último de forma majoritária.

Perfil de aquecimento

A Figura 5.94 mostra o perfil de aquecimento da pirólise térmica com destaque para as amostras resíduárias. As amostras oriundas da Estre apresentaram o perfil

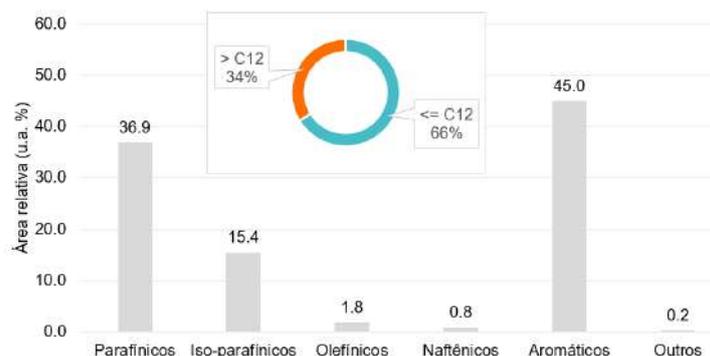


Figura 5.93: Classificação da amostra condensável oriunda da pirólise da mistura de Estre na presença de catalisador.

muito semelhante entre elas e a temperatura máxima inferior à temperatura do forno (cerca de 480 °C), o que pode estar associado à presença de contaminantes que afetam a eficiência da troca de calor do sistema. Em contrapartida, a amostra de resíduo marinho chegou a 550 °C, um fenômeno que poderia estar associado à sinergia entre os materiais contidos na mistura, assim como o observado para PS/PP (ver Figura 5.81), ou ainda à maior capacidade de transferência de calor na amostra, uma vez que ela pode conter areia, sal e outros compostos inorgânicos que podem afetar o desempenho térmico do sistema de medição e de controle.

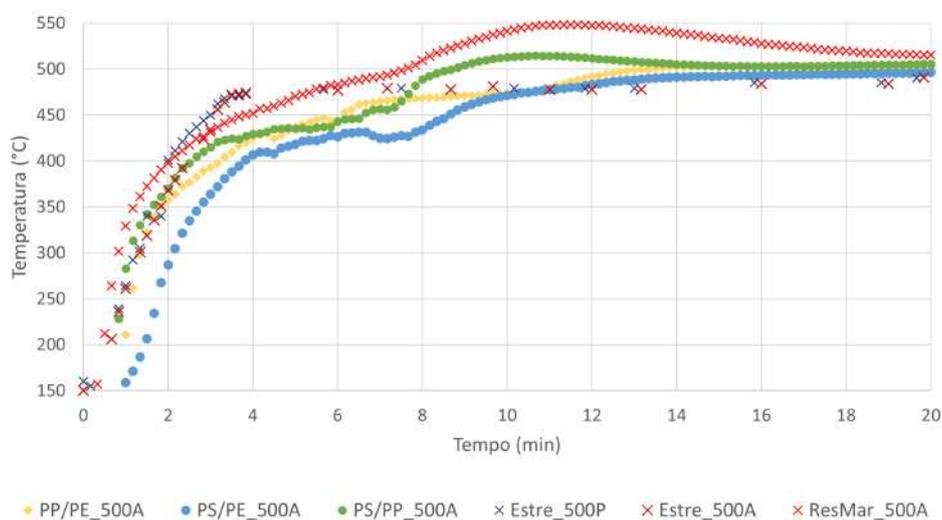


Figura 5.94: Perfil de aquecimento das reações de pirólise.

5.3.10 Plano experimental 9 - Avaliação da temperatura na pirólise de poliestireno (PS)

Com a finalidade de avaliar a influência da temperatura nas reações de pirólise térmica de poliestireno (PS), foi proposto o plano experimental apresentado na

Tabela 4.10.

Conforme apresentado na Figura 5.95, no intervalo de temperatura avaliado não foram observadas influências consideráveis nos rendimentos dos produtos, que apresentaram teor de óleo na faixa de 88 a 97 %. Uma das corridas realizadas a 500 °C apresentou uma maior conversão a líquido, chegando a 97%, o que não seria esperado. No entanto, conforme apresentado na Figura 5.96, seu perfil de aquecimento (curva em azul escuro) mostrou uma grande variação térmica no interior do reator, chegando a ultrapassar 550 °C, o que pode justificar a grande quantidade de líquido obtida. Como não se trata de uma reação exotérmica, atribui-se esse aumento de temperatura a alguma pane elétrica no forno de aquecimento que pode não ter permitido o controle adequado da temperatura operacional.

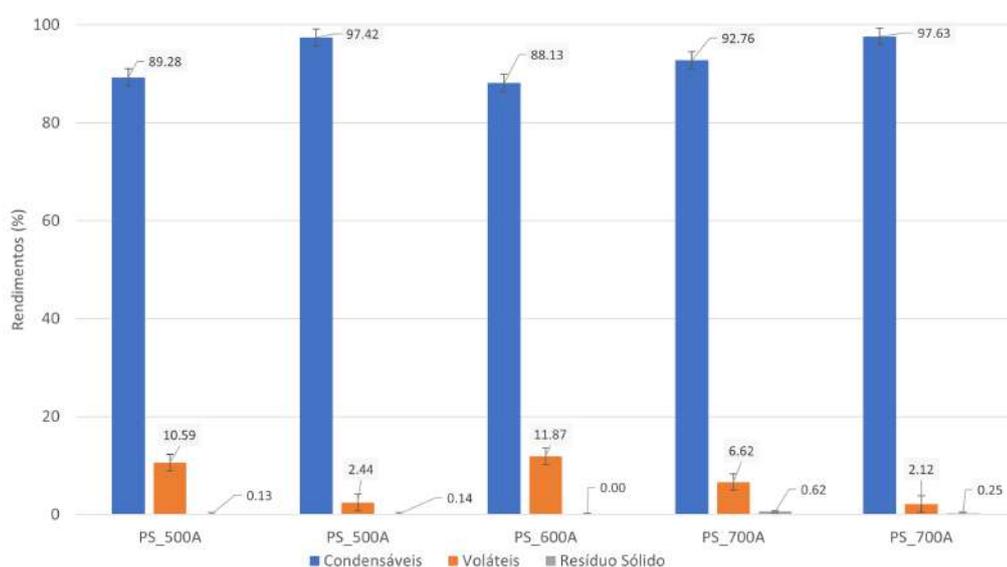


Figura 5.95: Rendimento dos produtos oriundos da pirólise de PS a 500, 600 e 700 °C.

Com relação à natureza dos produtos formados, não foi possível observar uma influência considerável com o aumento da temperatura a 700 °C, sendo que os produtos foram os mesmos obtidos na reação a 600 °C. No entanto, de 500 para 600 °C notou-se uma leve variação dos principais produtos formados tanto na fração gasosa como na condensável. Dentre os voláteis, a produção de eteno foi considerável e intensificada a maiores temperaturas, variando de 45% na pirólise de PS a 500 °C (azul) a 51% nas reações a 600 e 700 °C (verde e laranja, respectivamente), conforme apresentado na Figura 5.97.

A Figura 5.98 mostrou que a produção de gases é maximizada nos 10 primeiros minutos das reações a maiores temperaturas (600 e 700 °C), enquanto a geração de voláteis é máxima entre 10 e 20 minutos a 500 °C, o que pode ser atribuído ao aumento da cinética de reação a temperaturas mais elevadas. Para todas as temperaturas, a produção do eteno é majoritária nos primeiros 10 minutos de reação,

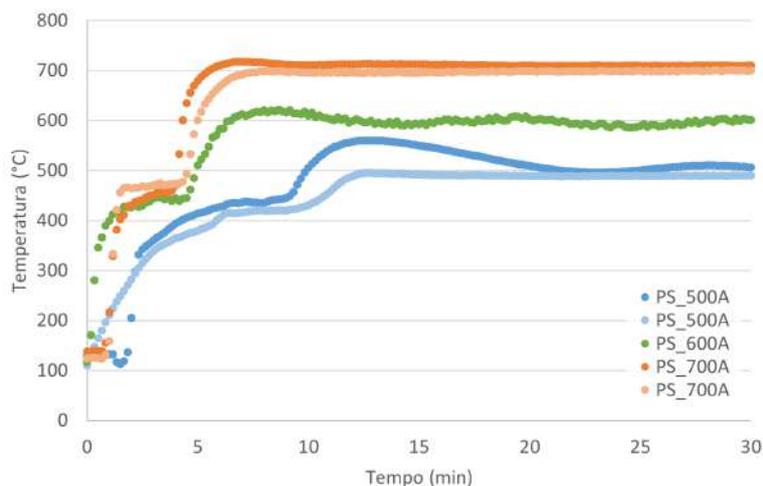


Figura 5.96: Perfil de aquecimento do PS durante a pirólise a 500, 600 e 700 °C.

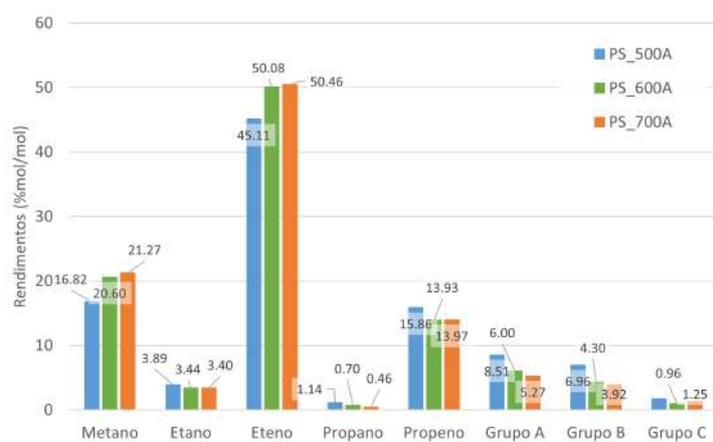


Figura 5.97: Caracterização da fração volátil total das reações de pirólise de PS a 500, 600 e 700 °C.

o que pode ser atribuído à facilidade de craqueamento das cadeias de poliestireno com a saída do grupo eteno. LIU *et al.* (2000) reportou o eteno como principal produto gasoso da pirólise de poliestireno e o aumento dessa olefina conforme o aumento da temperatura.

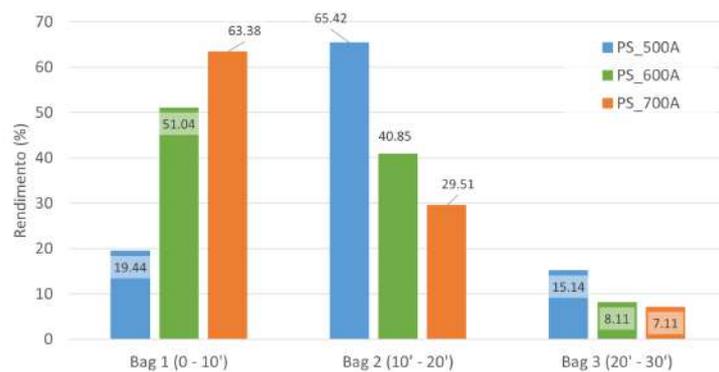


Figura 5.98: Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante as reações de pirólise de PS a 500, 600 e 700 °C.

As Figuras 5.99 a 5.101 mostram que o perfil de geração dos produtos voláteis foi muito semelhante para todas as temperaturas, sendo que a maior produção de eteno ocorre nos primeiros 10 minutos de reação (cerca de 50%), a de metano (cerca de 20%) entre 10 e 20 minutos, e propeno (cerca de 16%) e produtos dos grupos A, B e C nos últimos 10 minutos de reação.

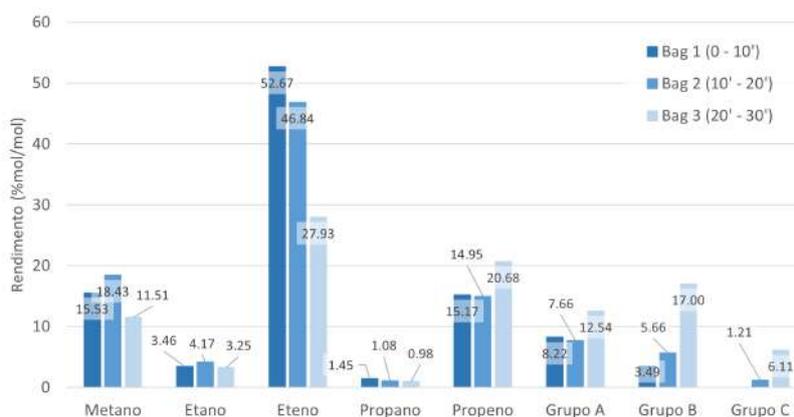


Figura 5.99: Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante a reação de pirólise de PS a 500 °C.

A fração condensável mostrou maior representatividade para três compostos aromáticos, sendo eles estireno (C_8H_8), 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno ($C_{16}H_{16}$) e (1,3,4,6-hexatetrail)tetrakis-1,1',1'',1'''benzeno ($C_{30}H_{30}$), cujos tempos de retenção são dados por 7,4, 31,7 e 45,5 minutos respectivamente. Suas estruturas moleculares são apresentados na Figura 5.29.

Os cromatogramas das frações condensáveis apresentaram perfil bastante semelhante para as reações, com exceção para a pirólise a 700 °C, que não detecta o composto $C_{30}H_{30}$. Acredita-se que sua ausência seja atribuída à elevada possibilidade de degradação em compostos menores na temperatura estudada. As Figuras 5.102 a 5.105 apresentam os produtos de degradação das reações a 500, 500 (com descontrol

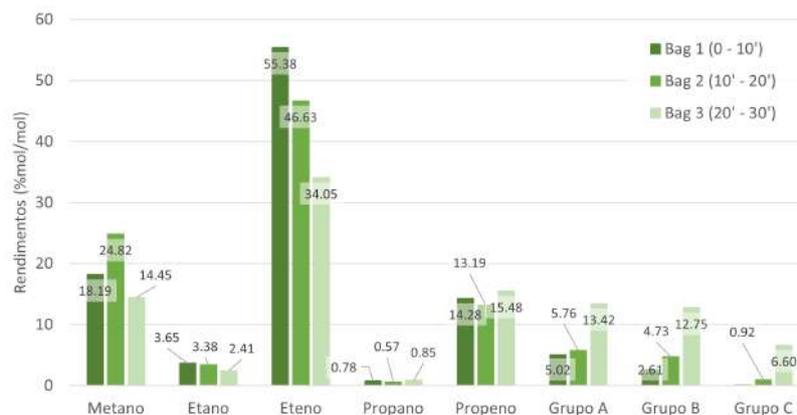


Figura 5.100: Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante a reação de pirólise de PS a 600 °C.

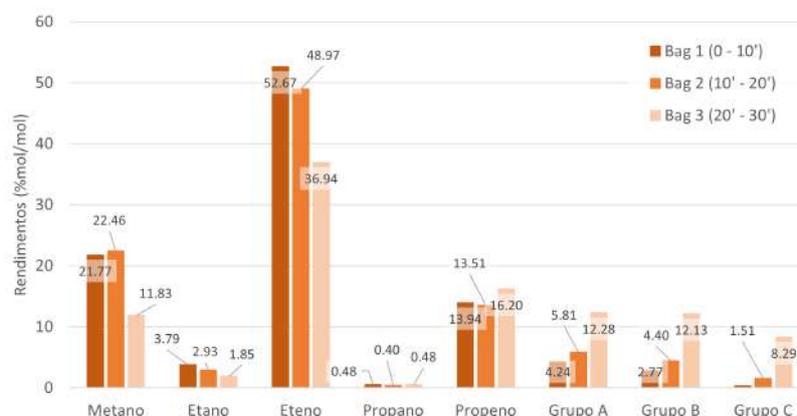


Figura 5.101: Caracterização da fração volátil coletada a cada 10 minutos durante a reação de pirólise de PS a 700 °C.

de temperatura), 600 e 700 °C, respectivamente.

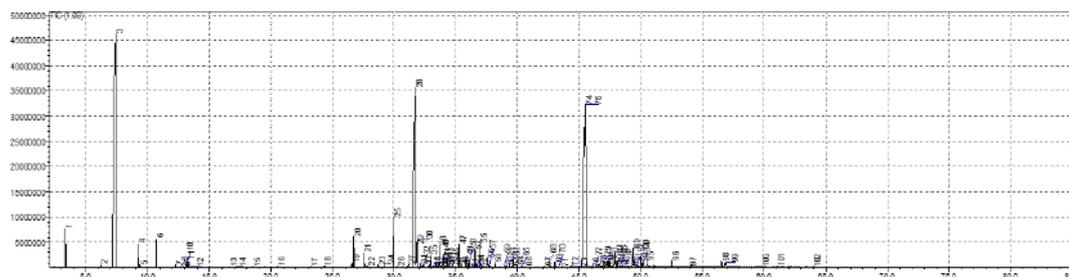


Figura 5.102: Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C, com destaque para os picos 3 (TR = 7,4 min), 28 (TR = 31,73 min) e 74 (TR = 45,5 min).

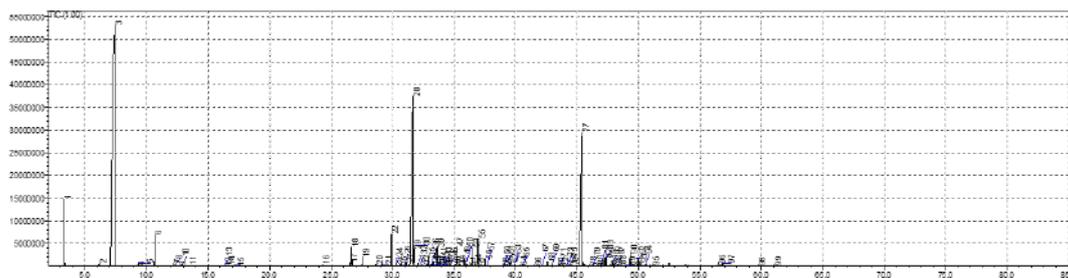


Figura 5.103: Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C (reação com descontrol de temperatura), com destaque para os picos 3 (TR = 7,4 min), 28 (TR = 31,7 min) e 77 (TR = 45,5 min).

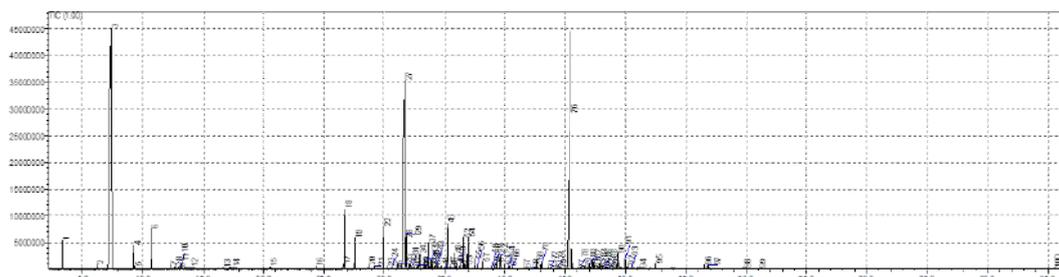


Figura 5.104: Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 600 °C, com destaque para os picos 3 (TR = 7,38 min), 27 (TR = 31,71 min) e 76 (TR = 45,45 min).

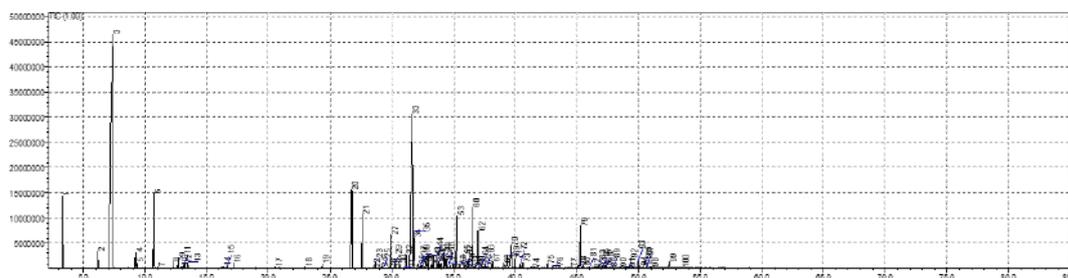


Figura 5.105: Cromatograma da fração condensável da pirólise de PS a 700 °C, com destaque para os picos 3 (TR = 7,4 min) e 33 (TR = 31,6 min).

Considerando-se 95% de confiança, não foi observada correlação entre a temperatura e as respostas das reações. No entanto, a matriz apresentou correlação entre as respostas, conforme observado na Tabela 5.22, embora estudos apontem que o rendimento do líquido pirolítico aumenta com o aumento da temperatura até 650 °C. Eles avaliaram o processo em temperaturas de 400 a 700 °C com intervalos de 50 °C e taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹. É possível que a diferença de resultados esteja relacionada à taxa de aquecimento, pois o aparato experimental utilizado possibilita o uso de taxas de aquecimento mais abruptas, como pode ser visto nos perfis de aquecimento disponibilizados.

Tabela 5.22: Matriz de correlação das reações de poliestireno a 500, 600 e 700 °C.

Variável	T	Cond	Vol	RS	N	A	Out	$\leq C12$	$> C12$	Met	Eta	Ete	Propa	Prope	GrA	GrB	GrC	Sty	C6H16	C30H30
T	1.00	0.72	-0.73	0.75	-0.87	0.90	-0.91	0.80	-0.76	0.93	-0.90	0.90	-0.99	-0.86	-0.95	-0.92	-0.61	0.75	-0.79	-0.95
Cond	0.72	1.00	-1.00	1.00	-0.28	0.35	-0.37	0.99	-1.00	0.41	-0.34	0.34	-0.60	-0.26	-0.48	-0.39	0.10	1.00	-0.99	-0.90
Vol	-0.73	-1.00	1.00	-1.00	0.28	-0.35	0.37	-0.99	1.00	-0.42	0.35	-0.34	0.60	0.27	0.48	0.39	-0.10	-1.00	1.00	0.90
RS	0.75	1.00	-1.00	1.00	-0.32	0.39	-0.40	1.00	-1.00	0.45	-0.38	0.38	-0.63	-0.30	-0.51	-0.42	0.06	1.00	-1.00	-0.92
N	-0.87	-0.28	0.28	-0.32	1.00	-1.00	1.00	-0.39	0.33	-0.99	1.00	-1.00	0.94	1.00	0.98	0.99	0.93	-0.32	0.38	0.67
A	0.90	0.35	-0.35	0.39	-1.00	1.00	-1.00	0.46	-0.40	1.00	-1.00	1.00	-0.96	-1.00	-0.99	-1.00	-0.90	0.39	-0.44	-0.72
Out	-0.91	-0.37	0.37	-0.40	1.00	-1.00	1.00	-0.47	0.42	-1.00	1.00	-1.00	0.96	0.99	0.99	1.00	0.89	-0.40	0.46	0.74
$\leq C12$	0.80	0.99	-0.99	1.00	-0.39	0.46	-0.47	1.00	-1.00	0.51	-0.45	0.45	-0.69	-0.37	-0.58	-0.49	-0.01	1.00	-1.00	-0.94
$> C12$	-0.76	-1.00	1.00	-1.00	0.33	-0.40	0.42	-1.00	1.00	-0.46	0.39	-0.39	0.64	0.31	0.52	0.44	-0.05	-1.00	1.00	0.92
Met	0.93	0.41	-0.42	0.45	-0.99	1.00	-1.00	0.51	-0.46	1.00	-1.00	1.00	-0.98	-0.99	-1.00	-1.00	-0.86	0.45	-0.50	-0.77
Eta	-0.90	-0.34	0.35	-0.38	1.00	-1.00	1.00	-0.45	0.39	-1.00	1.00	-1.00	0.96	1.00	0.99	1.00	0.90	-0.38	0.44	0.72
Ete	0.90	0.34	-0.34	0.38	-1.00	1.00	-1.00	0.45	-0.39	1.00	-1.00	1.00	-0.96	-1.00	-0.99	-1.00	-0.90	0.38	-0.43	-0.72
Propa	-0.99	-0.60	0.60	-0.63	0.94	-0.96	0.96	-0.69	0.64	-0.98	0.96	-0.96	1.00	0.93	0.99	0.97	0.73	-0.63	0.68	0.89
Prope	-0.86	-0.26	0.27	-0.30	1.00	-1.00	0.99	-0.37	0.31	-0.99	1.00	-1.00	0.93	1.00	0.97	0.99	0.93	-0.30	0.36	0.66
GrA	-0.95	-0.48	0.48	-0.51	0.98	-0.99	0.99	-0.58	0.52	-1.00	0.99	-0.99	0.99	0.97	1.00	0.99	0.82	-0.51	0.57	0.81
GrB	-0.92	-0.39	0.39	-0.42	0.99	-1.00	1.00	-0.49	0.44	-1.00	1.00	-1.00	0.97	0.99	0.99	1.00	0.88	-0.42	0.48	0.75
GrC	-0.61	0.10	-0.10	0.06	0.93	-0.90	0.89	-0.01	-0.05	-0.86	0.90	-0.90	0.73	0.93	0.82	0.88	1.00	0.06	0.00	0.34
Sty	0.75	1.00	-1.00	1.00	-0.32	0.39	-0.40	1.00	-1.00	0.45	-0.38	0.38	-0.63	-0.30	-0.51	-0.42	0.06	1.00	-1.00	-0.92
C6H16	-0.79	-0.99	1.00	-1.00	0.38	-0.44	0.46	-1.00	1.00	-0.50	0.44	-0.43	0.68	0.36	0.57	0.48	0.00	-1.00	1.00	0.94
C30H30	-0.95	-0.90	0.90	-0.92	0.67	-0.72	0.74	-0.94	0.92	-0.77	0.72	-0.72	0.89	0.66	0.81	0.75	0.34	-0.92	0.94	1.00

T=Temperatura; Cond=Condensável; Vol=Voláteis; RS=Resíduo sólido; N=Naftênico; A=Aromático; Out=Outros; Met=Metano; Eta=Etano; Ete=Eteno; Propa=Propano; Prope=Propeno; GrA=Grupo A; GrB=Grupo B; GrC=Grupo C; Sty=Estireno.

As Figuras 5.107, 5.109 and 5.110 apresentam as caracterizações das frações condensáveis nas reações a 500, 600 e 700 °C. Os produtos aromáticos são majoritários e equivalentes a cerca de 97% das amostras líquidas. É possível notar que a quantidade de estireno aumenta com o aumento da temperatura, chegando a 40%. O mesmo ocorre com os produtos de menor massa molar, até C12. A reação que houve descontrolo da temperatura (Figura 5.108) apresentou um perfil diferenciado, com valores muito semelhantes aos obtidos a 700 °C, no entanto o perfil de temperatura não foi superior a 600 °C, o que não permite explicar o resultado observado para esse caso específico. A Figura 5.106 apresenta a proposta mecanística para a degradação térmica do PS.

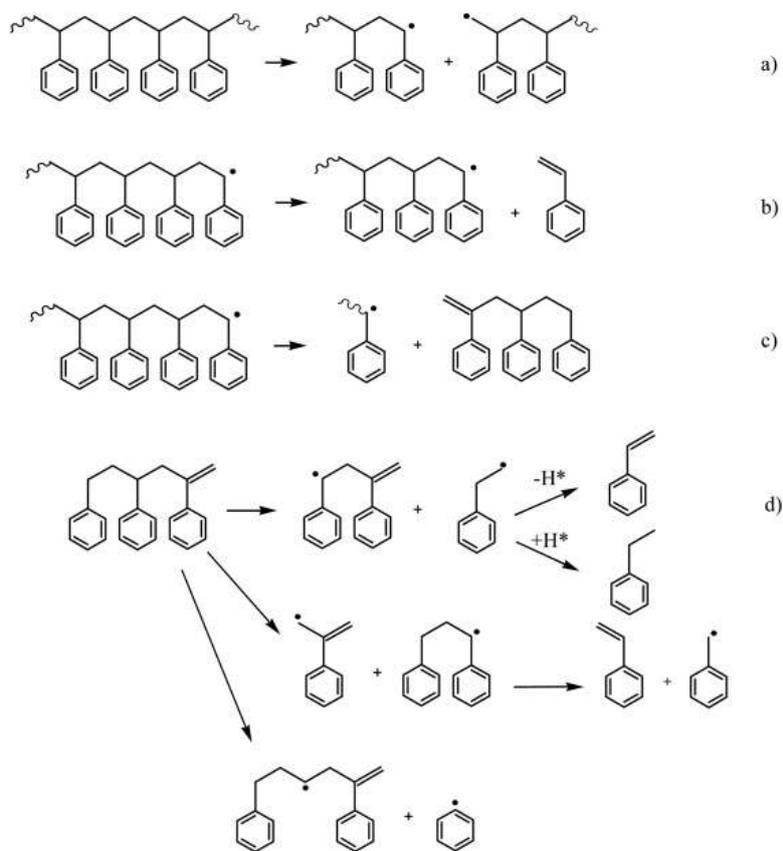


Figura 5.106: Proposta de mecanismo de degradação de PS proposto por DE-MENT'EV *et al.* (2019).

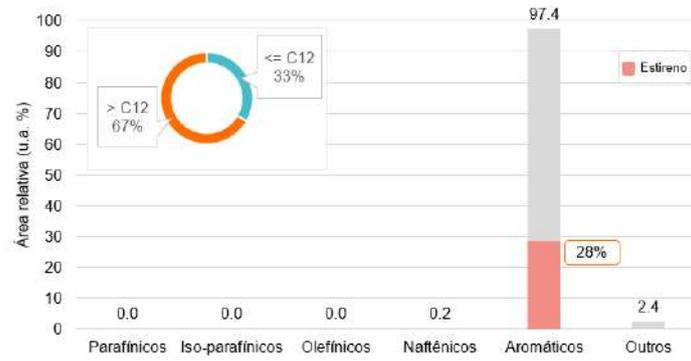


Figura 5.107: Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C.

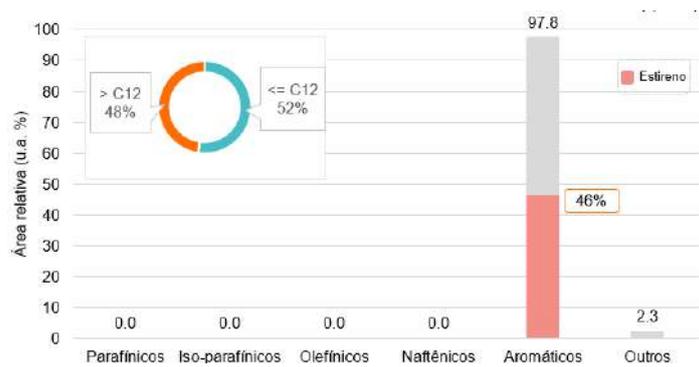


Figura 5.108: Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 500 °C (reação com descontrolo de temperatura).

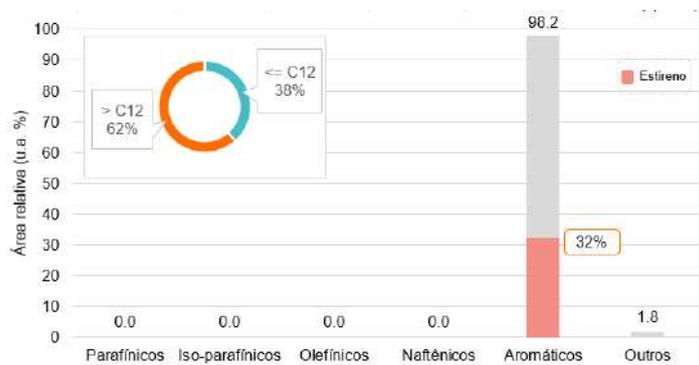


Figura 5.109: Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 600 °C.

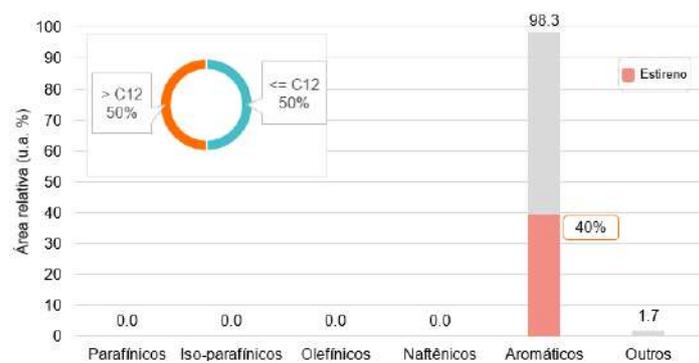


Figura 5.110: Caracterização da fração condensável da pirólise de PS a 700 °C.

Comentários Finais

Para os processos envolvendo o craqueamento térmico de poliestireno em diferentes temperaturas, é possível observar que tanto os rendimentos como os produtos da fração gasosa não alteram consideravelmente, indicando que possivelmente a temperatura (dentro do range avaliado - 500 a 700 °C) não mostrou-se uma variável significativa considerando 95% de confiança. A produção de eteno e estireno foi majoritária dentre os voláteis e condensáveis respectivamente. No entanto, vale ressaltar que o rendimento de óleo foi consideravelmente superior aos voláteis, e que possivelmente a aplicação de aromáticos deve ser priorizada na valorização de químicos ao invés das olefinas.

5.3.11 Planejamento Experimental 10 - Avaliação dos processos de pirólise térmica e catalítica em unidade piloto

ZELLER *et al.* (2021) verificaram que dependendo da escala de operação, as distribuições e composições dos produtos de pirólise apresentaram desvios dos resultados experimentais obtidos em escala de bancada. Os autores atribuíram essas diferenças a reações secundárias, tais como isomerizações e recombinações. Desse modo, o plano proposto na Tabela 4.11 teve como objetivo avaliar o processo de pirólise térmica e catalítica em uma unidade piloto e compará-lo com os resultados obtidos em escala de bancada.

Reações de pirólise catalítica foram conduzidas empregando-se os catalisadores Cat3 e Cat8 em razões 1 : 1 com temperatura de pirólise (1^o estágio) igual a 500 °C e temperatura do leito (2^o estágio) igual a 450 °C, visando compreender a influência dos catalisadores na reação de pirólise de PEAD em escala de bancada. O balanço de massa possibilitou verificar que Cat8 levou a uma geração de aproximadamente 80% de condensáveis, enquanto Cat3 apresentou um teor aproximado de 55%, conforme apresentado na Figura 5.111.

Embora tenham apresentado rendimentos bem distintos, com maior atividade de craqueamento do Cat3, as análises dos condensáveis apresentaram que a natureza dos compostos obtidas tanto por Cat3 como por Cat8 foram bastante semelhantes. Foi notória a diminuição do teor de aromáticos, com considerável aumento de parafinas, quando comparado às zeólitas, conforme apresentado na Figura 5.112. A seletividade do catalisador a parafinas pode ser visto como bastante promissor para a cadeia de reciclagem, uma vez que a conversão de polímeros a parafinas é de grande interesse para a indústria petroquímica, afinal, pode ser utilizado em *crackers* com maior facilidade. Além disso, a distribuição de número de carbonos foi semelhante para ambos os casos, mostrando que os catalisadores levam a uma redução das cadeias poliméricas, devido ao maior craqueamento, conforme Figura 5.113.

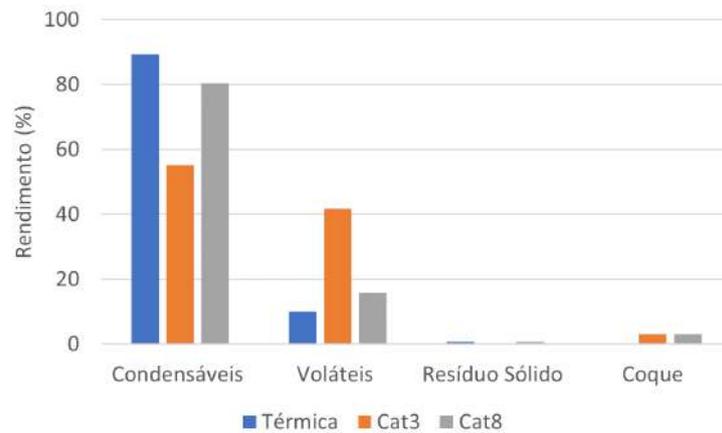


Figura 5.111: Rendimentos das frações obtidas nos ensaios de pirólise térmica e catalítica de PEAD realizados em unidade de bancada.

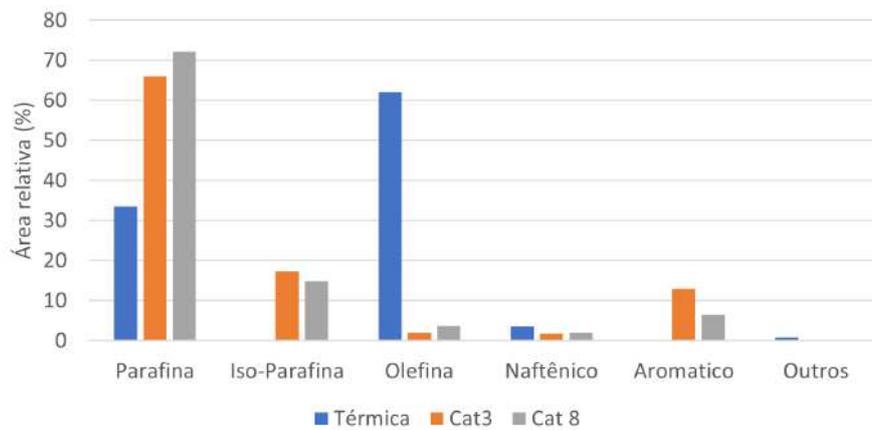


Figura 5.112: Classificação das amostras de condensáveis obtidas nos ensaios de pirólise térmica e catalítica de PEAD realizados em unidade de bancada.

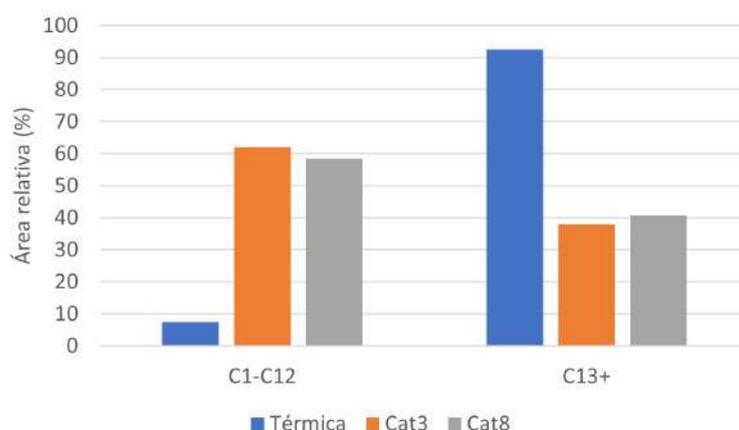


Figura 5.113: Distribuição por número de carbonos das amostras de condensáveis obtidas nos ensaios de pirólise térmica e catalítica de PEAD realizados em unidade de bancada.

Tomando como base as considerações acima expostas, ensaios na unidade piloto foram realizados com o intuito de avaliar a influência da escala em reações de pirólise de materiais plásticos. A Figura 5.114 mostra de forma sucinta as reações e objetivos de cada um dos ensaios realizados neste plano. Vale ressaltar, que por tratar-se de uma unidade nova e recém comissionada, as corridas também tiveram como objetivo realizar a fase de validação do sistema reacional. Os testes conduzidos possibilitaram a superação dos desafios que vinham sendo recorrentes desde que a unidade foi instalada e possibilitaram consolidar os procedimentos experimentais padrões para o pleno funcionamento da unidade, que poderão ser utilizados como protocolos para testes futuros.

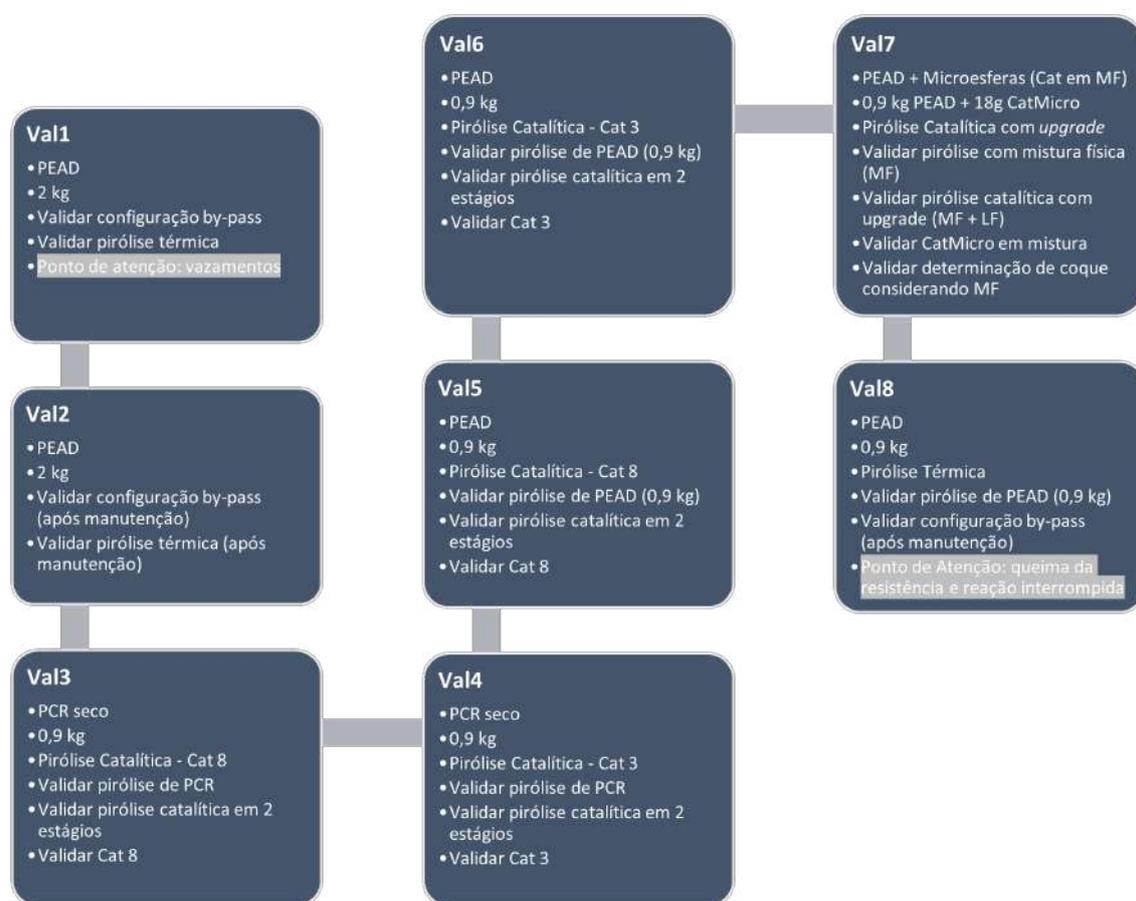


Figura 5.114: Resumo dos ensaios de pirólise realizados na unidade piloto. Nota: Val8 não foi realizada devido à necessidade de manutenção do equipamento.

A Figura 5.115 apresenta os rendimentos dos produtos obtidos nos ensaios realizados no plano. Infelizmente, o ensaio Val1 não é muito representativo com relação aos demais, pois a reação foi realizada em condições não ideais de operação, quando então, a unidade foi submetida a alterações consideráveis em seus módulos, controle de R-01 e configuração do agitador. Ainda assim, seus resultados são relevantes para mostrar como as condições do reator e a devida adequação da unidade podem influenciar nos resultados, uma vez que houve um aumento considerável da fração de

condensáveis (cerca de 15%) após os ajustes da unidade. As Figuras 5.119 e 5.120 mostram os produtos obtidos nos ensaios de pirólise térmica realizados na unidade piloto.

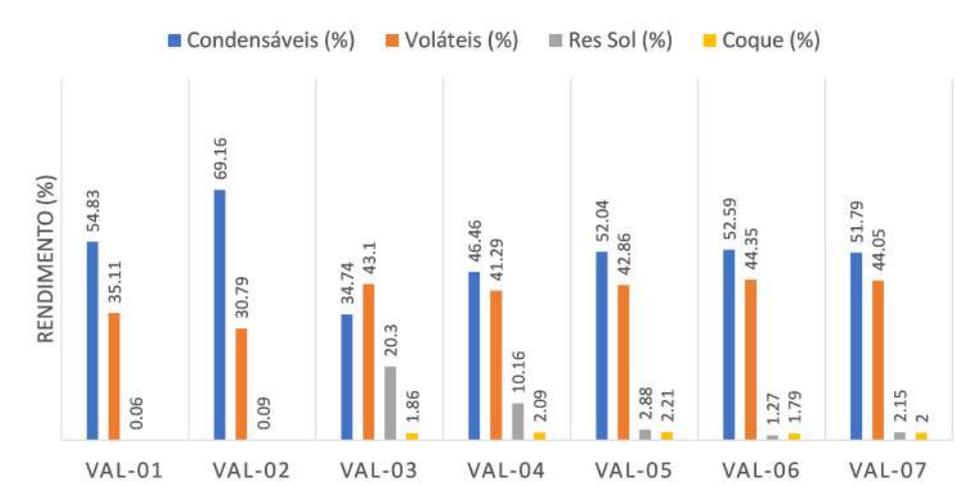


Figura 5.115: Rendimentos das frações obtidas nos ensaios de pirólise realizados na unidade piloto.

Como é possível observar pelo balanço de massa, os rendimentos das frações da pirólise térmica (Val1 e Val2) e catalítica (Val5 a Val7) de PEAD foram bem distintos. A pirólise térmica (Val2) chegou a cerca de 70% de condensáveis, enquanto a pirólise catalítica levou a um máximo de 52%. Vale ressaltar que a massa da carga de alimentação de Val2 era superior ao dobro das demais, o que poderia ser um indício da diferença de condensáveis, já que a massa de alimentação, por si só, é uma variável importante do processo. Sabendo disso, foi proposto o ensaio Val8, que considerava a massa de alimentação igual a 0,9 kg (carga máxima alimentada para PCR). No entanto, a corrida não foi executada devido à queima da resistência de R-01. Esse ensaio seria bastante significativo para as seguintes avaliações:

- Val5 x Val8*: avaliação da pirólise térmica e catalítica (Cat8 em leito fixo);
- Val6 x Val8*: avaliação da pirólise térmica e catalítica (Cat3 em leito fixo);
- Val7 x Val8*: avaliação da pirólise térmica e catalítica considerando mistura física e Cat8 em leito fixo (2^o estágio).

Com relação às reações de pirólise catalítica, todas seguiram o mesmo protocolo e a unidade já estava devidamente comissionada. Assim, é possível notar, que os rendimentos dos produtos de pirólise catalítica de PEAD (Val5 a Val7), independente do tipo de catalisador (Cat3 ou Cat8) e da configuração do processo (pirólise catalítica em dois estágios com e sem *upgrade*) é semelhante (cerca de 52% de condensáveis e 43% de voláteis), mostrando uma elevada reprodutibilidade do sistema.

Esse *upgrade* do processo catalítico em dois estágios foi proposto como uma forma de avaliar a mistura física de PEAD/Cat em R-01, além do catalisador em leito fixo no segundo estágio.

É possível notar ainda que, apenas com o balanço de massa, a pirólise catalítica de PCR influencia bastante o rendimento de seus produtos, variando teores de condensáveis, voláteis e resíduos sólidos. Este fenômeno pode ser atribuído (1) ao desempenho do catalisador (Cat8 (Val3) ou Cat3 (Val4)) e/ou vasta heterogeneidade da carga de alimentação (PCR). Adicionalmente, foi possível perceber que o teor de resíduos sólidos presente em R-01 ao final da reação chegou a 20% em Val3, e apenas a 10% em Val4, o que pode ser um forte indicativo da diferença entre as amostras utilizadas, mesmo se tratando da mesma origem de resíduo real (Estre).

Adicionalmente, foi feita uma separação dos condensáveis entre vasos V-01 e V-02 (Figura 5.116), que mostra uma forma de apresentar a distribuição entre óleo “pesado” (V-01) e “leve” (V-02). Para todos os casos, foi observado um teor superior de “pesados” (67 a 86%), em relação aos “leves” (13 a 32%), o que pode ser um indicativo da eficiência do sistema de condensação utilizado.

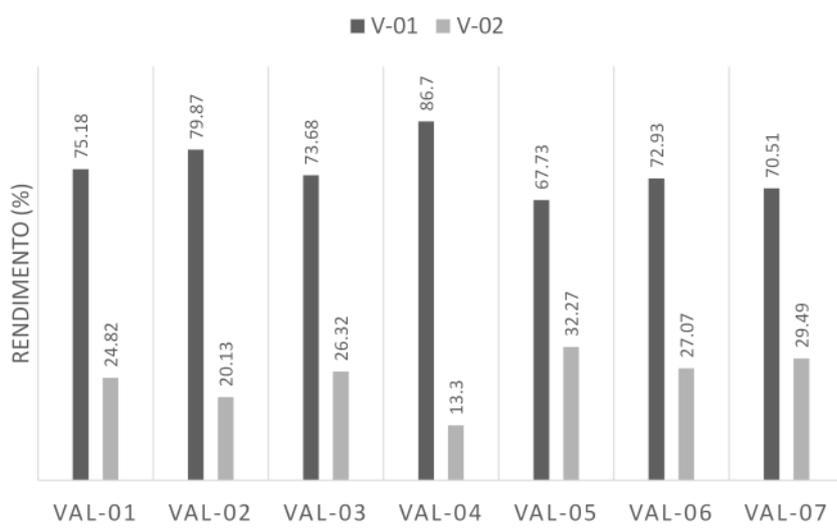


Figura 5.116: Rendimentos das frações obtidas nos vasos V-01 e V-02 das reações de pirólise realizadas na unidade piloto.

A elevada relação entre o teor de coque e a fração de voláteis (Figura xxx) pode ser um indicativo de que independente do catalisador e do tipo de configuração da pirólise catalítica, a conversão a voláteis pode estar fortemente relacionada com a formação de coque. Estudos adicionais são necessários para confirmar essa hipótese.

Diante do exposto, entende-se que para uma análise mais aprofundada de todos os ensaios, é necessária a avaliação da natureza dos produtos formados (com análise adicional de cromatografia e destilação simulada das frações condensáveis e voláteis), considerando as seguintes relações:

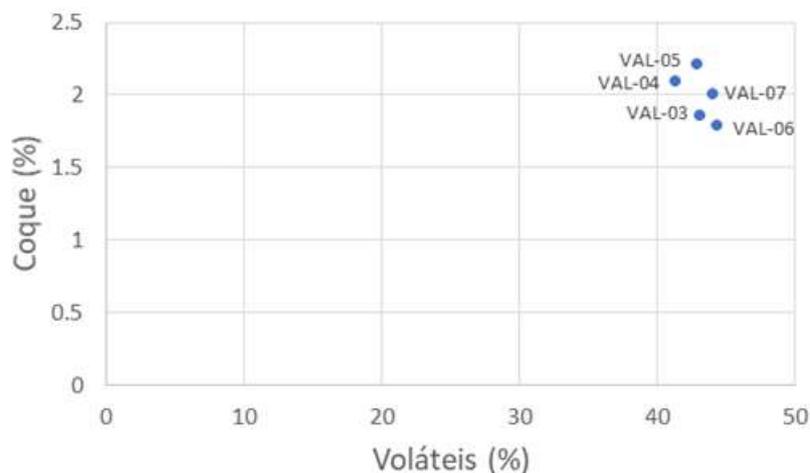


Figura 5.117: Relação de coque e voláteis das reações de pirólise catalítica.

Comparação entre as reações de pirólise térmica Val1 e Val2

Teve como objetivo avaliar o sistema antes e após ajustes na configuração *bypass*. A Figura 5.118 mostra que após os ajustes na unidade, houve um aumento considerável nos produtos condensáveis (Val2), o que pode ser atribuído às melhorias do processo de condensação e determinação do início da contagem do tempo de reação.

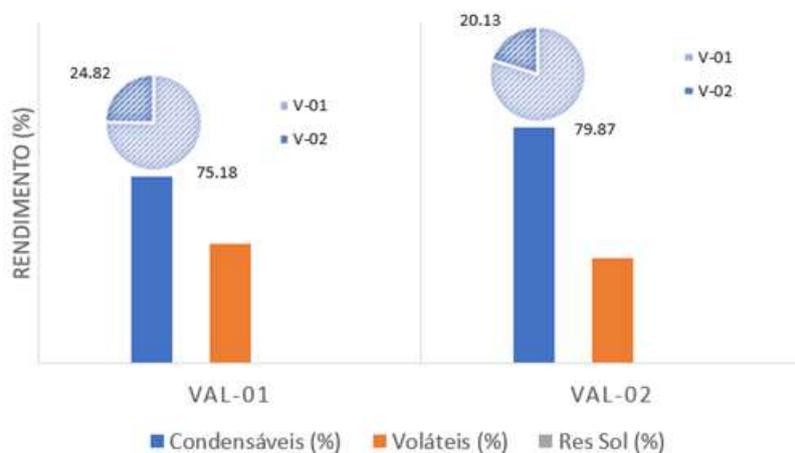


Figura 5.118: Rendimento das frações obtidas em Val1 e Val2.

As Figuras 5.119 e 5.120 mostram os produtos obtidos durante as reações. Como pode-se observar, os materiais têm uma consistência bastante viscosa, indicando que trata-se de um óleo relativamente pesado. A Figura 5.121 mostra a curva de destilação do vaso coletor V-02. É interessante perceber que a amostra apresentou heterogeneidade, então foi feita a análise da alíquota do topo e do fundo. Como esperado, a amostra do fundo mostrou-se mais pesada, com maior temperatura final de ebulição.

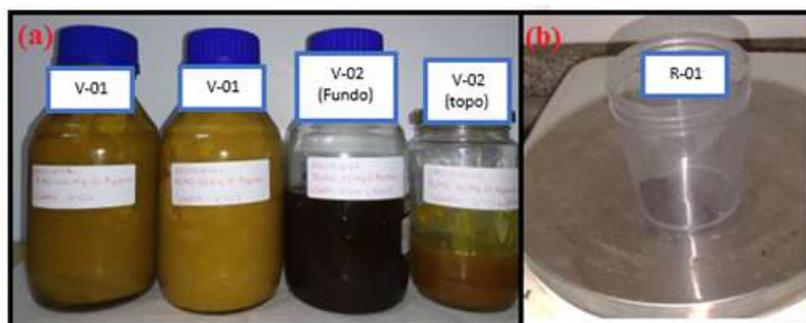


Figura 5.119: Produtos de pirólise térmica de PEAD coletados (a) nos vasos coletores (V-01 e V-02) e (b) resíduo não convertido em R-01 do ensaio Val1.

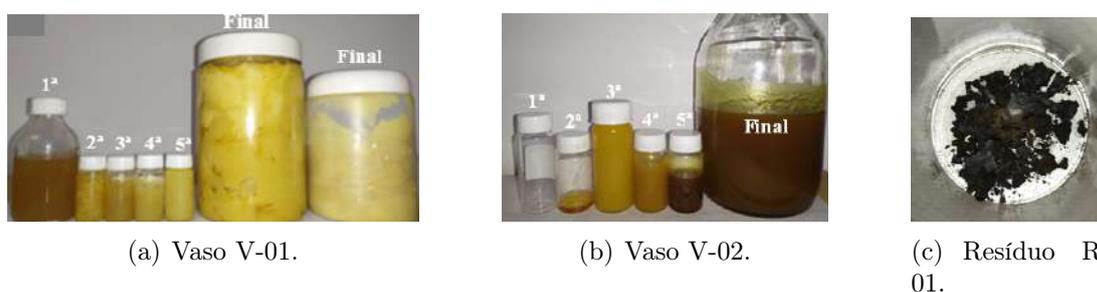


Figura 5.120: Produtos de pirólise térmica de PEAD coletados ao longo do ensaio Val2 em: (a) no vaso coletor V-01, (b) no vaso coletor V-02, e (c) no fundo do reator R-01.

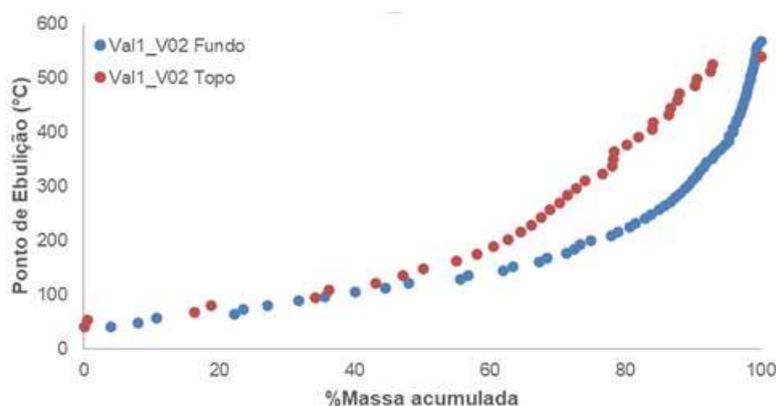


Figura 5.121: Curva de destilação simulada de amostras coletadas no topo e no fundo do vaso V-02. A amostra do vaso V-01 não foi analisada para comparação.

A Figura 5.122 apresenta a distribuição da classificação das amostras condensáveis coletadas nos vasos V-01 e V-02. É possível notar que a natureza dos produtos do vaso V-02 é bastante parecido (topo e fundo), mas a natureza de produtos do primeiro vaso V-01 varia, mesmo se tratando da mesma corrida. A Figura 5.123 mostra a classificação das frações obtidas na reação Val2. É possível notar, que assim como a reação Val1, há uma certa heterogeneidade entre os produtos coletados nos vasos V-01 e V-02, principalmente relacionado à presença de maior quantidade de parafinas no V-01. Este fenômeno pode estar associado ao fato de que no V-01 são

coletadas as frações mais pesadas, quando comparado a V-02, conforme confirmado pela Figura 5.124.

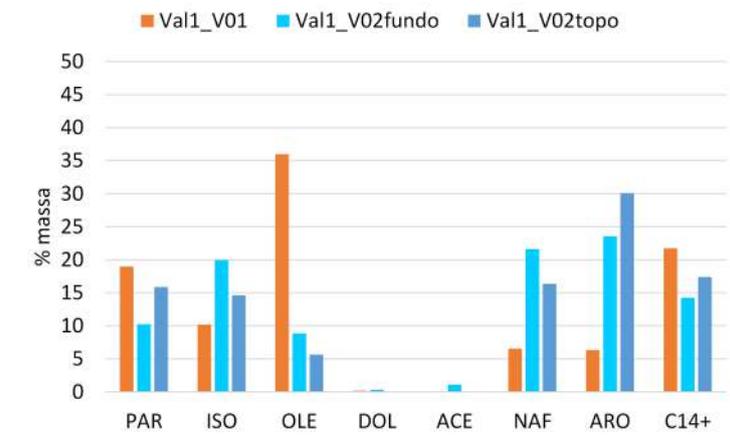


Figura 5.122: Classificação das amostras de condensáveis dos vasos V-01 e V-02 de Val1.

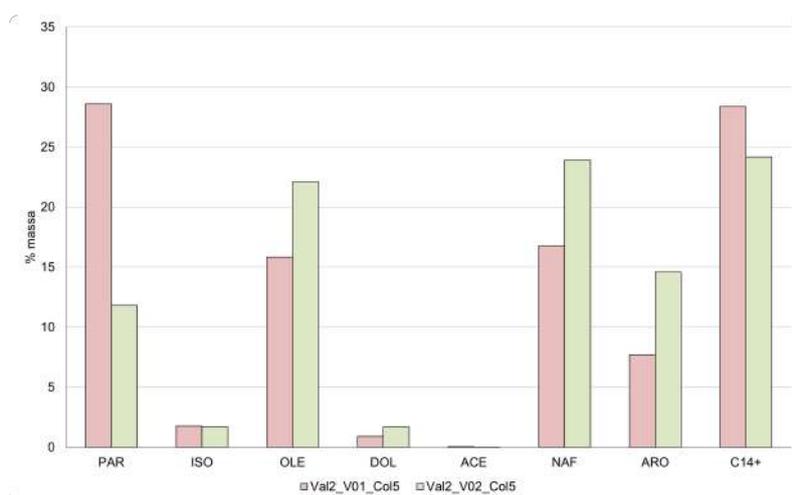


Figura 5.123: Classificação das amostras de condensáveis dos vasos V-01 e V-02 de Val2.

Comparação entre as reações de pirólise térmica Val3 e Val4

Esta etapa teve como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores Cat3 e Cat8 em reações com dois estágios de pirólise (térmica e catalítica em leito fixo) de materiais residuários da Estre (PCR). A Figura 5.125 apresenta os rendimentos das frações obtidas nas reações de pirólise catalítica de PCR. As Figuras 5.126 e 5.127 mostram os produtos obtidos nas duas reações.

Neste cenário de avaliação, não é possível afirmar se o desempenho do catalisador é quem exerce a maior influência no processo catalítico, visto que os testes foram conduzidos com amostras de PCR, conhecidas pela elevada heterogeneidade. Como

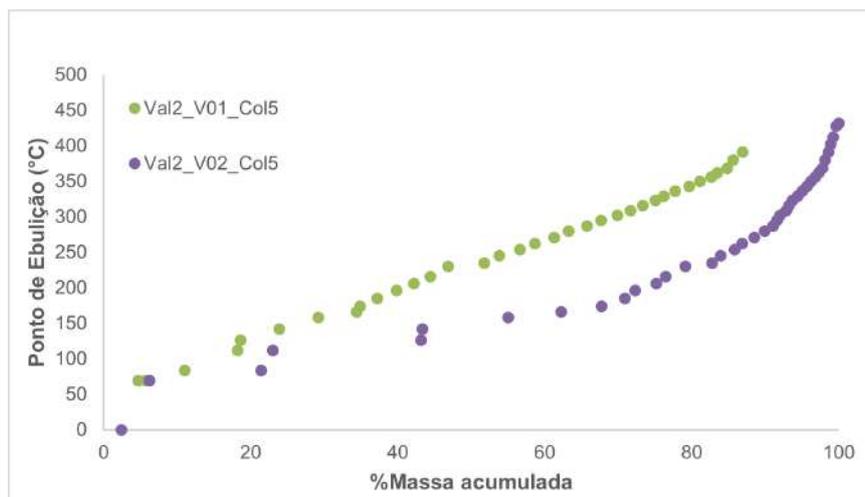


Figura 5.124: Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.

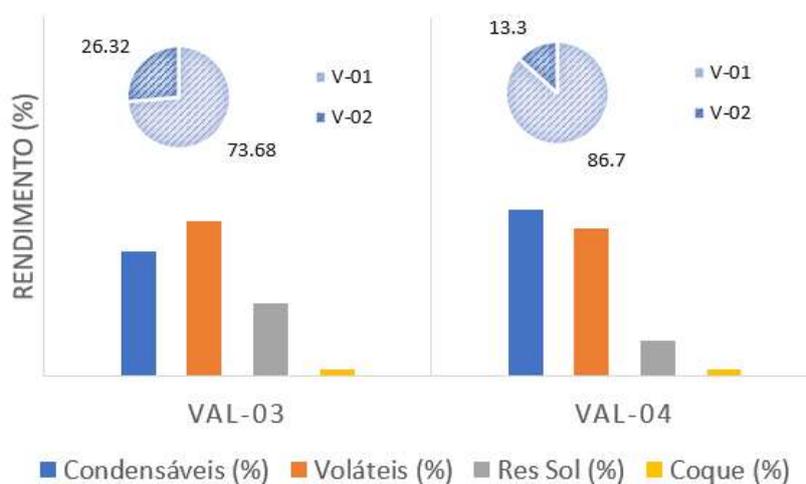
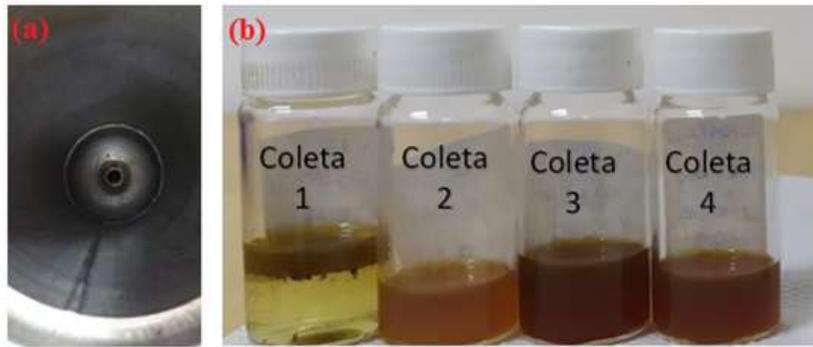


Figura 5.125: Rendimento das frações obtidas em Val3 e Val4.

verificado no balanço de massas, o percentual de resíduos sólidos já pode ser um indício da diferença entre os PCRs, uma vez que os teores de residuo variam de 10 a 20%. No entanto, entre eles, é possível observar que o tipo de catalisador pode levar a mais compostos aromáticos (Cat3) ou isoparafinas (Cat8), como apresentado na Figura 5.128. Além disso, foi possível observar, por meio das curvas de destilação simulada (Figuras 5.129 e 5.130), que os óleos tiveram redução drástica do ponto final de ebulição, minimizando a produção de cera (muito presente nas amostras de pirólise térmica de PEAD, como visto em Val1 e Val2). É um forte indício da atividade dos catalisadores testados.



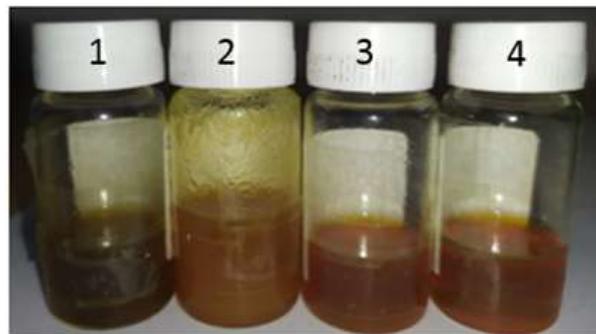
(a) Vaso V-01.



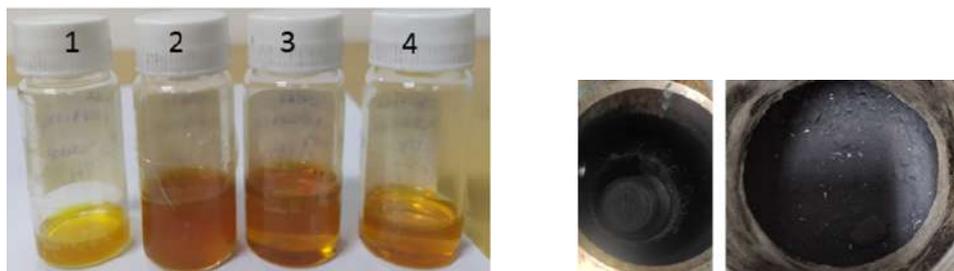
(b) Vaso V-02.

(c) Resíduo R-01.

Figura 5.126: Produtos de pirólise catalítica de PEAD coletados ao longo do ensaio Val3 em: (a) no vaso coletor V-01, (b) no vaso coletor V-02, e (c) no fundo do reator R-01.



(a) Vaso V-01.



(b) Vaso V-02.

(c) Resíduo R-01.

Figura 5.127: Produtos de pirólise catalítica de PEAD coletados ao longo do ensaio Val4 em: (a) no vaso coletor V-01, (b) no vaso coletor V-02, e (c) no fundo do reator R-01.

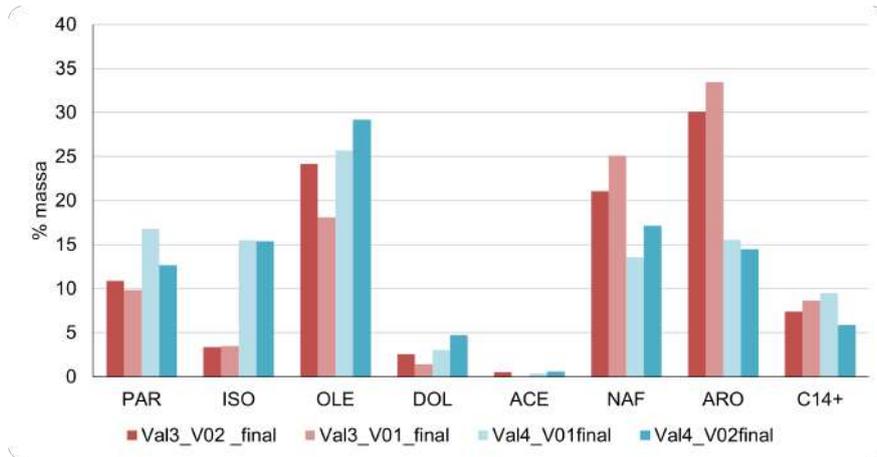


Figura 5.128: Classificação das amostras de condensáveis dos vasos V-01 e V-02 de Val3 e Val4.

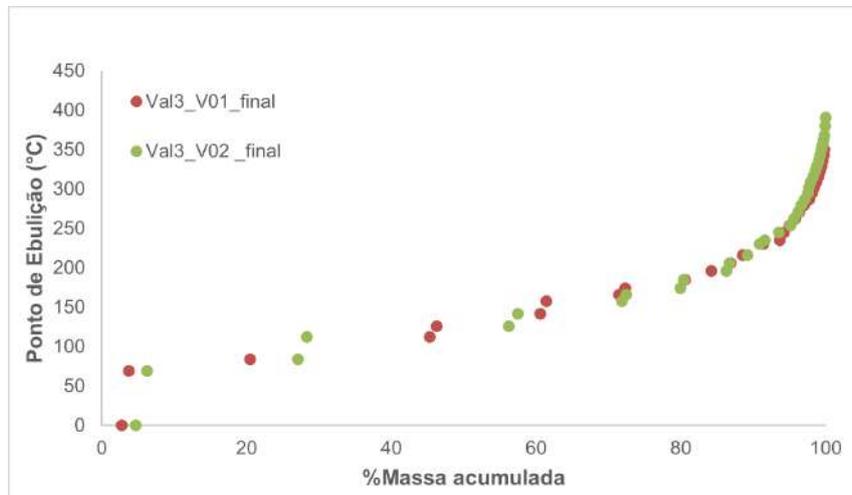


Figura 5.129: Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.

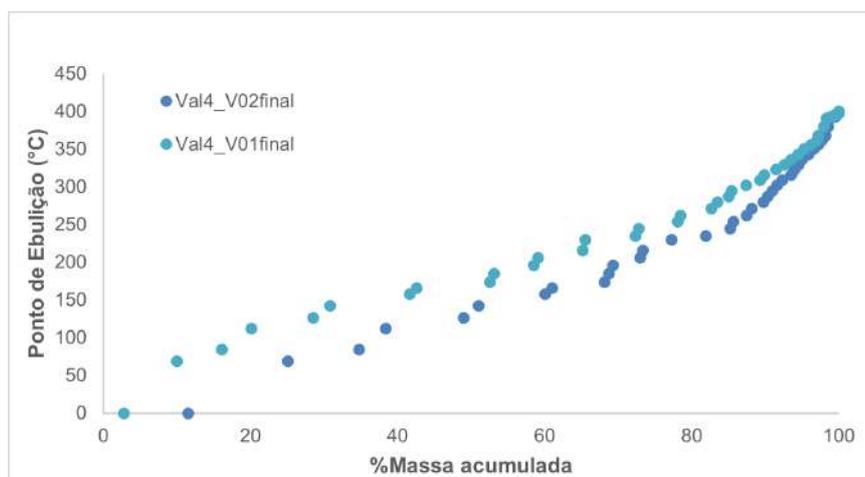


Figura 5.130: Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.

Comparação entre as reações de pirólise térmica Val5, Val6 e Val7

Esta etapa teve como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores Cat3 e Cat8 em reações com dois estágios de pirólise (térmica e catalítica em leito fixo) de polímero virgem (PEAD). As análises dos condensáveis apontam maior produção de parafinas nas amostras de Val6 (Cat3) em comparação às amostras de Val5 (Cat8). Por outro lado, as amostras de Val5 apresentaram teores levemente maiores de naftênicos quando comparado à Val6, conforme Figura 5.131. Tais resultados apontam certa similaridade com as respostas obtidas para Val3 e Val4, quando feita a comparação pelos catalisadores utilizados, sugerindo um perfil de resposta para os mesmos. Sobre as curvas de destilação, os resultados obtidos parecem sugerir a homogeneidade entre as coletas de Val5 assim como para Val6 (Figuras 5.132 e 5.133). As análises de Val7 não puderam ser realizadas.

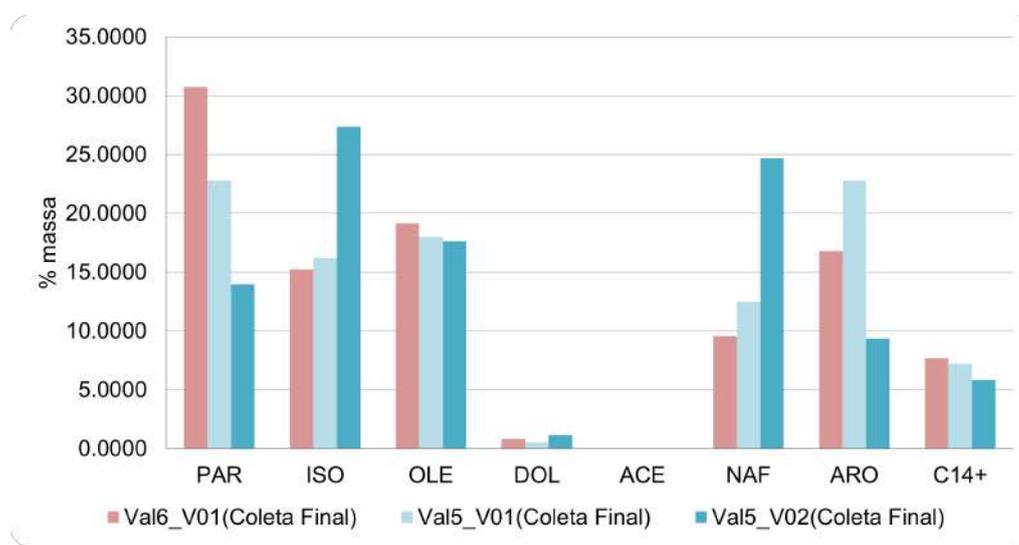


Figura 5.131: Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.

Comparação entre as reações de pirólise catalítica Val3 e Val5

Esta etapa possibilitou avaliar a influência da carga de alimentação (PEAD e PCR) em reações com dois estágios de pirólise com Cat8 em leito fixo. De fato, ao analisar os componentes obtidos nas frações condensáveis, é possível vislumbrar a maior formação de olefinas, naftênicos e aromáticos nas amostras de Val3 (PCR_Cat8), enquanto nas amostras de Val 5 (PEAD_Cat8), as parafinas e isoparafinas apresentaram um considerável aumento. Esse fenômeno pode ser atribuído à natureza das alimentações, uma vez que o PCR é uma amostra heterogênea e não possui apenas o PEAD em sua composição. Um outro ponto de atenção é que amostras residuárias podem levar à maior desativação do leito catalítico, fazendo com que os produtos de reação sejam distintos (MESQUITA, 2023). Ademais, as curvas

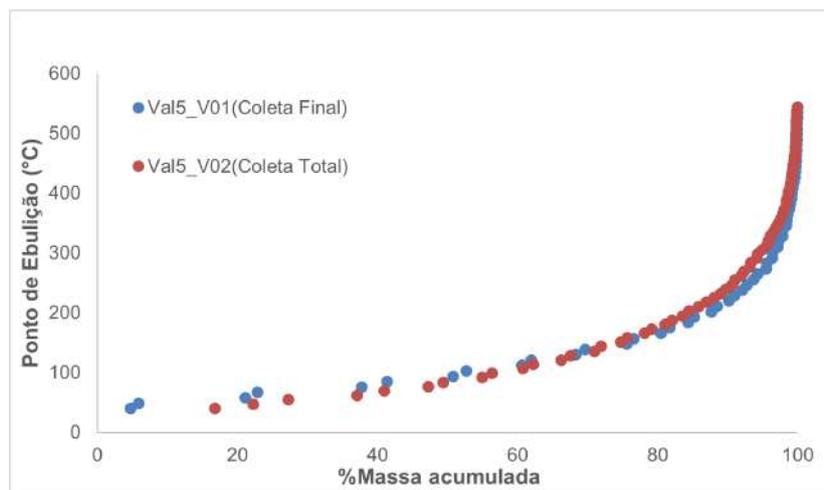


Figura 5.132: Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.

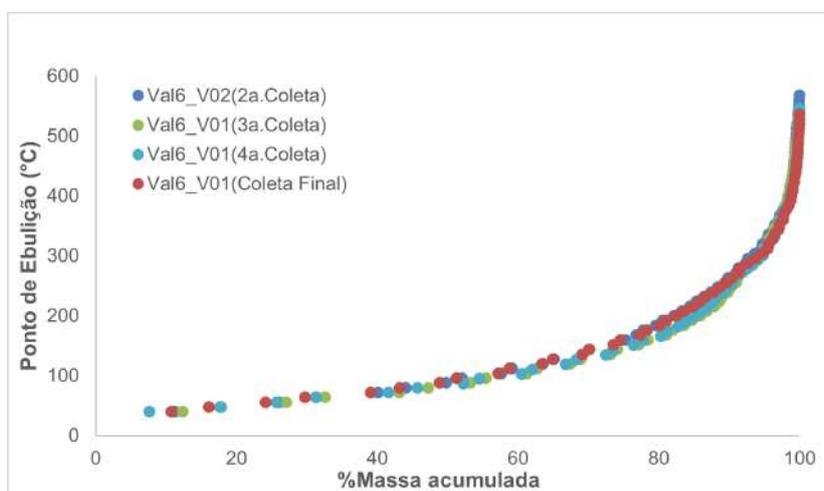


Figura 5.133: Curva de destilação simulada das amostras coletadas nos vasos V-01 e V-02.

de destilação apontam a significativa influência da matéria prima para os perfis de resposta.

Comparação entre as reações de pirólise catalítica Val4 e Val6

Analogamente, os resultados obtidos para os condensáveis apontam novamente a maior formação de olefinas e naftênicos nos testes conduzidos com PCR em comparação ao PEAD, mesmo utilizando o catalisador Cat3. O mesmo acontece para os resultados obtidos para o PEAD que apontam a maior formação de parafinas, tanto com Cat 3 quanto Cat8, em comparação ao PCR.

Comentários finais

Esta etapa possibilitou avaliar o quanto a escala influencia na operabilidade do processo de pirólise térmica e catalítica. Os principais pontos de atenção são listados a seguir:

- A pirólise térmica já apresenta uma grande diferença dos produtos obtidos. Comparando-se a pirólise térmica em escala de bancada e o ensaio Val2, temos:
 - a. Rendimento de condensáveis na escala piloto é inferior à escala de bancada (cerca de 20% de redução) e conseqüente aumento na fração de voláteis. Acredita-se que este fenômeno pode ser atribuído, dentre outros fatores, ao maior tempo de residência e à diferença da taxa de aquecimento na escala piloto. Além disso, deve-se considerar o sistema de condensação dos produtos, que ocorre por dois destiladores, mas o arraste dos gases pode estar a uma vazão muito maior do que a estabelecida na escala de bancada;
 - b. Natureza dos produtos é bastante diferente. A pirólise térmica na escala de bancada produz uma fração condensável enriquecida em parafinas (30%) e olefinas (60%), com mais de 90% de seus componentes com cadeias grandes ($> C_{12}$). Em contrapartida, na escala piloto, foram obtidas duas frações bem diferentes, sendo uma mais pesada (vaso V-01) com quantidade semelhante de parafinas (30%), mas com uma grande redução de olefinas (15%) e que passou a apresentar tanto naftênicos (15%) como compostos aromáticos (7%), até então visto apenas em reações catalisadas; e uma mais leve (vaso V-02), contendo ainda menos parafina (10%) e mais olefinas (23%), naftênicos (25%) e aromáticos (15%).
- Os desempenhos dos catalisadores podem ser comparados aos ensaios Val5 e Val6, assim:
 - a. Rendimento de condensáveis: enquanto Cat3 apresentou um rendimento parecido em ambas as escalas, o Cat8 teve uma redução brusca de condensáveis (cerca de 30%) na escala piloto;
 - b. Natureza dos produtos: em ambos os ensaios de pirólise catalítica na escala de bancada, a fração condensável era enriquecida em parafinas (70%), e a atividade do catalisador foi evidente com o aumento de cadeias menores (60%), uma redução de cerca de 30% quando comparado à térmica. Em contrapartida, na escala piloto, foram obtidas duas frações bem diferentes em termos de composição com quantidade bastante

inferior parafinas (30% para Cat3 x 22% para Cat8), mas com aumento considerável de naftênicos (10%) e aromáticos (20%), mas amostras muito parecidas de óleos, conforme verificado nas curvas de destilação de ambos os vasos.

5.4 Pirólise e a avaliação de ciclo de vida (ACV)

Após realizar um extenso levantamento da literatura acerca dos estudos de ACV envolvendo a pirólise de resíduos plásticos, foram encontrados dados divergentes e foi observado que premissas básicas não eram seguidas pelos autores dos trabalhos. Desse modo, foi proposta uma avaliação crítica considerando-se os principais aspectos que devem ser levados em conta diante de um estudo empregando-se esta ferramenta.

5.4.1 Avaliação de Ciclo de Vida (ACV)

A ACV está contextualizada dentro do Pensamento de Ciclo de Vida (Life Cycle Thinking), que surgiu como uma linha evolutiva natural de pensamento ambiental. Inicialmente, o pensamento ambiental era caracterizado por reação e tratamento com ações que representavam custos e responsabilidades, caracterizados pelas técnicas de diluição dos impactos ambientais gerados pelo sistema produtivo e pelo tratamento *end-of-pipe* (tratamento de fim de tubo). Com o passar dos anos e com a mudanças em toda a forma de pensar da sociedade e das empresas, foi-se evoluindo para a antecipação e prevenção com ações de representam ganhos econômicos e responsabilidade ambiental, caracterizados pelas técnicas de prevenção da poluição e produção mais limpa, até chegar ao pensamento de ciclo de vida (VIGON *et al.*, 1993).

A ACV pode ser definida como uma compilação e avaliação de entradas, saídas e impactos ambientais potenciais de um sistema de produto ao longo do seu ciclo de vida. A ACV consiste em uma metodologia analítica de avaliação quantitativa e qualitativa dos impactos ambientais de um produto, de um serviço ou de um processo ao longo do seu ciclo de vida. Quantifica-se toda a energia, recursos requeridos e poluentes emitidos de um produto ou processo, desde a extração (berço) até a disposição final (túmulo), avaliando os impactos associados (ISO, 2006). Uma das ferramentas mais desenvolvidas para avaliação ambiental e para avaliação do desempenho das tecnologias, a ACV auxilia a identificação de oportunidades para melhorar os aspectos ambientais dos produtos em diferentes pontos do ciclo de vida, auxiliando o processo de tomada de decisões por parte de indústrias, órgãos governamentais e não governamentais e na seleção de indicadores relevantes de desempenho

econômico, entre outros (WOLLNY *et al.*, 2001). A técnica pode ser utilizada para reunir informações ambientais de um produto, para quantificar os impactos ambientais ao longo de ciclo de vida, para avaliar os efeitos sobre a disponibilidade de recursos e técnicas de gestão de resíduos, identificar oportunidades de melhorias dos aspectos ambientais de produtos em vários pontos do ciclo de vida e ajudar o desenvolvimento de políticas de longo prazo em relação ao uso de materiais, conservação de recursos e redução de impactos ambientais durante o ciclo de vida de um produto. Além disso, a ACV pode ser utilizada para comparar produtos funcionalmente equivalentes, auxiliando o processo de tomada de decisões na indústria, governo e ONGs, o planejamento estratégico, a definição de prioridades e o desenvolvimento de projetos de processos e produtos (COSTA, 2017).

A metodologia de ACV foi padronizada pela série ISO 14040:2006, que descreve os princípios e a estrutura para a ACV, incluindo a definição do objetivo e do escopo, o inventário de ciclo de vida (ICV), a avaliação de impacto de ciclo de vida (AICV), a interpretação do ciclo de vida, a elaboração do relatório, a análise crítica da ACV e das limitações da ACV, a relação entre as fases da ACV e as condições de uso das escolhas de valor e dos elementos opcionais. A norma ISO 14040 define os princípios e os cenários da ferramenta de avaliação de ciclo de vida, apresentando como a ferramenta analisa os aspectos econômicos e os potenciais impactos por toda a vida de um produto (isto é, do berço ao túmulo) desde a aquisição da matéria prima até a produção, uso, disposição do produto final e reuso/reciclagem. As categorias gerais ou impactos que devem ser considerados incluem o uso de recursos, os danos à saúde humana e as consequências ecológicas (ISO, 2006).

Uma avaliação de ciclo de vida apresenta uma estrutura dinâmica composta por 4 (quatro) etapas principais:

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

Com os objetivos e escopo bem definidos, inicia-se a fase de Análise do Inventário de Ciclo de Vida. Esta etapa se refere à coleta de dados e procedimentos de cálculos para quantificar entradas de recursos e as saídas (rejeitos materiais e energéticos). A tarefa mais exigente e demorada na execução da fase da análise de inventário (ou de todo o estudo) é a coleta de dados. Os dados devem ser adquiridos para todo o sistema considerado no escopo e devem ser recolhidos em termos de quantidades e

tipos de insumos materiais e de tipos e quantidades de insumos energéticos. A descrição de como e onde o dado foi obtido, além de informações adicionais, também é relevante nesse processo. Parte dos dados é denominada "dados de primeiro plano" e são mais específicos e necessários para modelar o sistema de produto. Esses dados podem ser obtidos por meio de questionários a serem respondidos por funcionários da empresa ou por meio de visitas às instalações. Entretanto, o tempo, os recursos limitados e não disponibilidade dos dados internos de uma empresa, algumas vezes não permitem investigações detalhadas, exigindo uma abordagem mais simples.

Como a AICV consiste em uma etapa iterativa, recomenda-se que as fronteiras sejam revistas, identificando a necessidade de novos refinamentos e dados adicionais. Devem ser realizadas análises de sensibilidade quando necessário e o resultado obtido com o refinamento das fronteiras do sistema deve ser justificado e documentado (ISO, 2006).

5.4.2 Análise crítica sobre o uso de ACV em estudos de reciclagem química

O artigo intitulado “*Critical Evaluation of Life Cycle Assessment Analyses of Plastic Waste Pyrolysis*” (PIRES COSTA *et al.*, 2022), publicado recentemente pelo grupo, aprofundou as discussões acerca dos trabalhos que utilizam a ferramenta de avaliação do ciclo de vida (ACV) para processos pirolíticos. O trabalho está disponível em Appendix A.

Por meio de uma revisão dos estudos previamente publicados no âmbito da reciclagem química via pirólise, e considerando-se as abordagens e limitações propostas pelos autores, os resultados mostraram que os estudos de ACV disponíveis ainda carecem de consistência e representatividade. Figura 5.134 apresenta de maneira resumida os objetivos e a metodologia utilizada no trabalho.

Sabendo-se que:

- Tecnologias de reciclagem química, em particular a pirólise, podem levar à recuperação da grande parte do valor agregado ao plástico, possibilitando a circularidade;
- A ferramenta de ACV é considerada promissora, eficaz e tem se consolidado na literatura, afinal, de maneira simplificada, a ACV permite converter balanços de massa e energia em impactos ambientais, tais como emissões de gases de efeito estufa (GEE), toxicidade do processo para a saúde humana e ecossistemas, além de possibilitar mensurar dados importantes para tomadas de decisão, como permitir a comparação de produtos, serviços ou processos. No

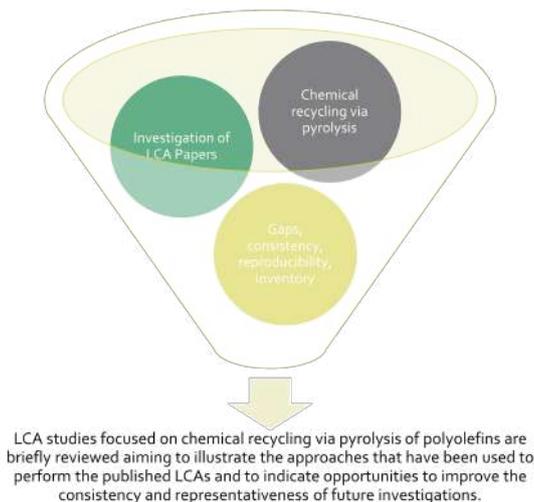


Figura 5.134: Objetivos e metodologia empregada no estudo crítico de ACV aplicado para processos de reciclagem química, via pirólise.

caso da reciclagem, é bastante usual nos depararmos com comparações de estratégias de fim de vida de materiais plásticos (incineração, aterros, reciclagem mecânica) e avaliações frente o uso de matérias-primas fósseis, recicladas e de origem renovável, por exemplo;

- Tecnologias de reciclagem têm se tornado cada vez mais utilizadas como estratégias de *marketing* para empresas, o que pode levar a diversas conclusões errôneas e enganosas sobre sustentabilidade. Nesse contexto, um termo que tem se popularizado é o *greenwashing*, que consiste de uma estratégia empresarial que foca em destacar uma característica sustentável de serviços ou produtos para camuflar práticas socioambientalmente nocivas. O objetivo dessa prática é desviar (propositalmente ou não) a atenção do público aos impactos ambientais que a empresa está causando em outras áreas. Por ser uma avaliação subjetiva, a ACV pode utilizar premissas, que se não forem bem destacadas, pode levar a inúmeras conclusões errôneas ou inapropriadas;
- A falta de dados industriais e conjuntos bem documentados de dados experimentais dificulta a preparação de inventários de ciclo de vida (ICVs) de qualidade e a avaliação dos modelos correspondentes de ACV.

Os autores avaliaram estudos de ACV focados na reciclagem química via pirólise de poliolefinas com o objetivo de ilustrar as abordagens que foram utilizadas para realizar as ACVs publicadas e indicar oportunidades para melhorar a consistência e representatividade de investigações futuras. Seguem as principais observações relacionadas no trabalho.

A Figura 5.135 mostra que a confidencialidade de informações e indisponibilidade de acesso aos inventários dificultam a avaliação crítica das ACVs propostas e

impossibilitam que os estudos sejam replicados.



Figura 5.135: Ponto de atenção 1: confidencialidade e indisponibilidade de ICVs.

A Figura 5.136 aponta que a escala de operação e a extrapolação de dados tornam falha a precisão da comparação de processos e, como foi possível notar, a maioria dos estudos são obtidos em escala de laboratório, o que não é um problema, desde que esses dados sejam usados para comparar com outros estudos gerados na mesma escala, afinal, o processo é demasiado complexo para considerar uma simples extrapolação.

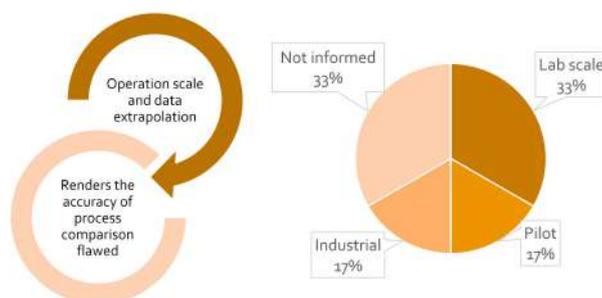


Figura 5.136: Ponto de atenção 2: extrapolação ou omissão de informações sobre escalas de processo.

A Figura 5.137 mostra de maneira resumida os principais fatores que são fundamentais para o entendimento de processos de pirólise. A ausência da descrição sobre tipos de polímeros e/ou materiais alimentados no forno, tipo de reator, condições operacionais (temperatura, pressão, tempo de residência e de reação), se há ou não presença de catalisador (e como o catalisador está sendo empregado), balanços de massa e energia, principais produtos e composições, tipo de energia empregado, dentre outros, pode levar a conclusões errôneas na avaliação final de uma ACV.

As metodologias utilizadas nem sempre são bem descritas, como regem as normas ISO 14040 e 14044. Desse modo, como pode ser observado na Figura 5.138, o uso de modelos atribucionais ou consequenciais são confusos, o que impacta nas determinações de limites do sistema e dos impactos evitados. Cabe ressaltar aqui que não há um consenso sobre o uso de premissas sobre impactos evitados, tornando as análises muito subjetivas, o que podem levar a diferentes interpretações.

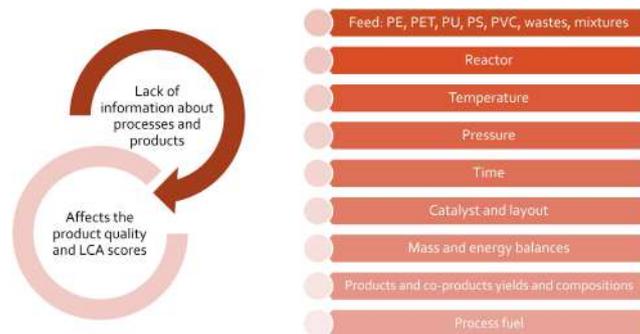


Figura 5.137: Ponto de atenção 3: omissão de informações relevantes para o processo de pirólise.

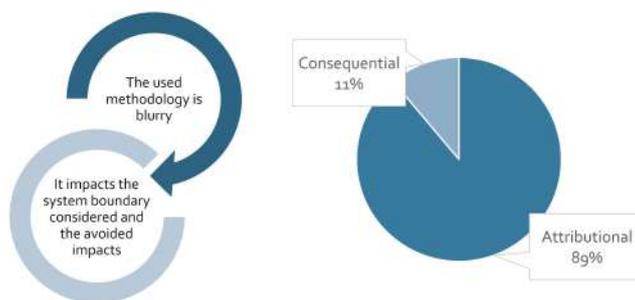


Figura 5.138: Ponto de atenção 4: ausência de descrição detalhada das metodologias empregadas.

Além disso, o fato de profissionais das mais diversas áreas de atuação estarem aptos a realizar um estudo de ACV faz com que as interpretações sobre os processos químicos sejam negligenciadas, tornando cada processo uma “caixa preta”. Isso faz com que informações muito importantes sejam desconsideradas, conforme resumido na Figura 5.139, e torne a interpretação muito superficial. Desse modo, sugere-se fortemente que profissionais das áreas de química e engenharia de processos sejam encorajados a realizar esse tipo de estudo com mais frequência.

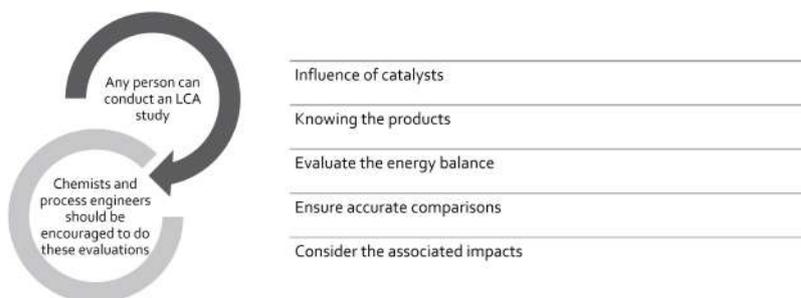


Figura 5.139: Ponto de atenção 5: ausência de profissionais com experiência em processos químicos para realizar os estudos de ACV.

Os termos “sustentabilidade” e “desenvolvimento sustentável” têm sido cada vez mais empregados em diversos setores da sociedade. O *denvolvimento sustentável*

pode ser definido *como uma forma de suprir as necessidades do presente sem afetar a habilidade das gerações futuras de suprirem as próprias necessidades*³. A aplicação das ideias de sustentabilidade devem levar em conta a harmonia entre natureza e a sociedade, considerando os pilares: social, ambiental e econômico. Embora exista a ferramenta própria de ACV social, ela não é amplamente empregada. Nesse contexto, a Figura 5.140 destaca mais um ponto de atenção que está relacionado à negligência aos estudos de impactos sociais, uma vez que a reciclagem está intimamente relacionada às comunidades e a tantos setores da sociedade.



Figura 5.140: Ponto de atenção 6: impactos sociais são negligenciados.

Os autores então propuseram uma série de perguntas que visam orientar uma metodologia para realização de ACV com foco para reciclagem, conforme esquematizado na Figura 5.141.

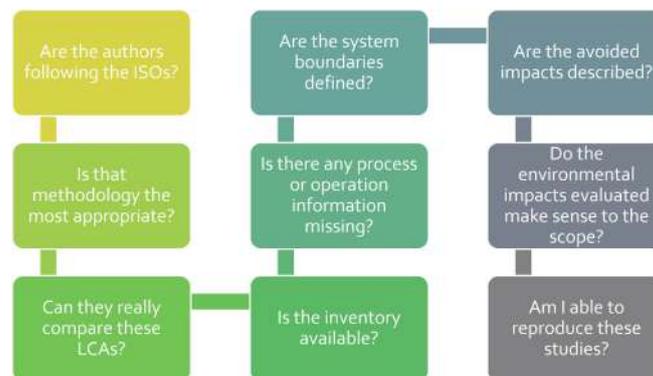


Figura 5.141: Recomendações para orientação de ACV de processos químicos.

Comentários finais

A partir das avaliações da literatura, concluiu-se que estudos de AVCs precisam dos seguintes cuidados:

³definição dada por Gro Harlem Brundtland, ex-primeira-ministra da Noruega e que atuou como presidente de uma comissão da Organização das Nações Unidas. Foi usado pela primeira vez em 1987.

- i. **Representatividade:** estudos de ACV devem focar na representatividade temporal, geográfica e tecnológica;
- ii. **Aumento da eficiência de conversão de carbono:** experimentos de pirólise devem se concentrar em aumentar a eficiência de conversão de carbono e usar fontes de energia renovável em combinação com a abordagem de reciclagem química;
- iii. **Comparar tecnologias de reciclagem química:** as tecnologias de reciclagem química devem ser comparadas entre si. Comparações com reciclagem mecânica não deve ser considerada, uma vez que tratam-se de tecnologias complementares, e não competitivas;
- iv. **Estímulo a profissionais qualificados:** químicos, engenheiros químicos e engenheiros industriais devem ser fortemente encorajados a realizar análises de ACV (ou construir e gerenciar inventários de ACV), pois possuem melhor conhecimento do processo;
- v. **Sempre reportar a falta de dados:** quando dados industriais não estão disponíveis e dados acadêmicos estão dispersos, seria interessante realizar análises de ACV considerando essas diferenças, apresentando os resultados com uma possível margem de erros e enriquecendo as análises propostas, tornando-as mais confiáveis;
- vi. **Usar uma ferramenta de simulação de processos para representar em larga escala (mas com cuidado!):** estimula-se a integração entre as ferramentas de ACV e de simulação de processos para garantir uma representação mais confiável de um processo em larga escala. Desde que feita de maneira transparente e cuidadosa, também pode constituir uma boa prática de ACV quando é almejado um estudo considerando larga escala;
- vii. **Tornar seu estudo reproduzível:** as ACVs devem ser melhor documentadas e o detalhamento em modelos que empregam expansão do sistema deveria ser obrigatório. Assim, o leitor possa reproduzir o estudo de forma independente. Do modo como é feito atualmente, essa prática não é possível.

Com relação ao uso da ferramenta de ACV, por possuir um conceito bastante amplo, pode apresentar diferentes interpretações dependendo da metodologia utilizada. As normas ISO 14040 e ISO 14044 orientam para os princípios, a estrutura, os requisitos e as diretrizes que devem ser seguidas para sua correta elaboração. No entanto, “*não existe um método único para se conduzir uma ACV. As organizações têm a flexibilidade para implementar a ACV como descrito na Norma, de acordo*”

com a aplicação pretendida e com os requisitos de cada organização”. Sendo assim, a comparação dos resultados de diferentes estudos só é possível se os pressupostos e o contexto de cada estudo forem equivalentes. Desse modo, essas premissas devem estar claramente descritas e relatadas, uma vez que a interpretação dos resultados pode ser subjetiva.

Para superar esses desafios, recomenda-se:

- disponibilização dos inventários utilizados, tornando os estudos reprodutíveis;
- maior entendimento do processo que está sendo estudado, com estímulo a profissionais da área;
- cuidados na comparação de tecnologias e escalonamento de dados;
- sempre reportar falta de dados;
- detalhar bem as premissas, seguindo-se as orientações das ISOs 14040 e 14044;
- responsabilidade e ética na publicação de ACVs.

Capítulo 6

Conclusões

O estudo de prospecção tecnológica mostrou que a pirólise tem se destacado como uma solução promissora para o tratamento de resíduos plásticos, permitindo a conversão de uma ampla gama de plásticos mistos de baixa qualidade, incluindo materiais flexíveis. Desafios como a eficiência da etapa de triagem, a presença de contaminantes e a influência significativa destes na qualidade dos plásticos reciclados demandam investigação mais profunda visando o melhor entendimento dos mecanismos que dominam as reações. A pirólise catalítica tem obtido destaque, pois possibilita modificar a qualidade e composição dos produtos obtidos, no entanto, o aprimoramento contínuo do processo e o estudo dos catalisadores são essenciais para tornar a pirólise uma solução cada vez mais eficaz para viabilizar a circularidade de plásticos e auxiliar na gestão desses resíduos.

A partir do estudo de prospecção tecnológica, foi possível obter uma unidade piloto para a realização de estudos de prova de conceito da pirólise. Os resultados mostraram que a escala é um fator que afeta significativamente o processo de pirólise. Mesmo para o craqueamento térmico já foi possível verificar uma grande alteração nos rendimentos e natureza dos produtos. Tanto o catalisador Cat3 como o Cat8 foram ativos durante as reações e promoveram a quebra efetiva dos polímeros avaliados. A unidade mostra-se promissora para alavancar estudos de pirólise de resíduos, minimizando impactos associados à elevada heterogeneidade de amostras residuárias.

A fase experimental permitiu avaliar diferentes materiais poliméricos e residuários, misturas de polímeros virgens, o uso de catalisadores e a influência de contaminantes em reações de pirólise.

A presença de poliamida (PA) na pirólise interfere nos produtos finais devido à sinergia com PEAD e PP, com potenciais efeitos na conversão de olefinas a parafinas. Isso pode aumentar a fração parafínica em produtos condensáveis, porém, pode gerar emissões indesejáveis em petroquímicas.

A peletização não afeta significativamente os rendimentos dos produtos de piró-

lise, exceto pelo PP em pó, com menor quantidade de cadeias pesadas que o PP em pellet. Contudo, essa diferença pode estar relacionada ao tamanho de partícula do material pulverizado. É importante perceber que a contaminação de materiais plásticos se inicia em seu processamento e que ao longo da cadeia a tendência é aumentar a presença de contaminantes devido a sujidades e outros interferentes. Desse modo, compreender a influência de contaminantes em processos de pirólise de resíduos se faz essencial para melhorias da qualidade dos produtos finais e de processamento.

O CatX, um catalisador comercial, teve pouca eficácia no segundo estágio reacional, mantendo rendimento gasoso semelhante à reação sem o catalisador. Ele não promoveu a quebra efetiva dos vapores gerados no primeiro estágio, mantendo alto teor de compostos condensáveis.

A presença de sal não impactou significativamente os rendimentos da reação a 500 °C, mas melhorou a troca térmica, benéfica para o processamento de plásticos. No entanto, sua presença deve ser considerada em projetos de engenharia.

Um catalisador à base de zeólita HZSM-5 favoreceu o craqueamento dos polímeros, gerando mais fração gasosa, especialmente propano, e mostrou-se ativo durante quatro ciclos, embora sua eficiência tenha diminuído ao longo do tempo.

Os processos envolvendo o craqueamento térmico de poliestireno em diferentes temperaturas não alteraram consideravelmente os rendimentos ou os produtos da fração gasosa. A temperatura dentro do intervalo avaliado (500 a 700 °C) não pareceu ser uma variável significativa.

Por fim, as reações de misturas mostraram que pode haver sinergia entre os polímeros degradados, uma vez que os produtos de suas degradações não é necessariamente o produto das reações de mistura. Além disso, foi interessante verificar que o produto da reação de pirólise pode ser um forte indicativo do tipo de polímero alimentado. Acredita-se que esta pode ser uma excelente forma de identificação de materiais poliméricos desconhecidos.

No âmbito da avaliação de impactos ambientais empregando-se a ferramenta de ACV, foram identificadas lacunas, mostrando que há espaço para melhoria nos estudos. Embora não tenha sido possível aplicar a ferramenta neste trabalho, foram propostas instruções que podem ser seguidas para maior robustez dos estudos de avaliação de impactos ambientais do processo de pirólise.

Sugestões para trabalhos futuros

- Gerar um banco de dados que contribua para a criação de um Inventário do Ciclo de Vida (ICV) , que será utilizado para estudos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) ;

- Avaliar os impactos ambientais dos processos estudados aplicando ACV com o auxílio do software SimaPro[®];
- Fazer um estudo comparativo de ACV considerando outras formas de disposição final de resíduos, como incineração e reciclagem energética, e ainda com as mais amplamente empregadas no Brasil, como aterros, lixões e reciclagem mecânica;
- Desenvolver e implementar um modelo de identificação de polímeros a partir das respostas dos produtos de pirólise como "impressão digital";
- Investigar de maneira sistemática os contaminantes que podem estar presentes nas amostras de polímeros pós-consumo e realizar o monitoramento dos mesmos nos produtos de pirólise térmica e catalítica;
- Avaliar os processos e mecanismos de desativação de catalisadores e desenvolver catalisadores específicos para os produtos almejados;
- Aprofundar os estudos envolvendo o escalonamento do processo de pirólise, visando melhorar a compreensão da degradação de resíduos reais;
- Avaliar em escala piloto as variáveis de processo, buscando sua otimização de acordo com os produtos de interesse.

Referências Bibliográficas

- ABIPLAST, 2014. “Perfil 2014”. http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf. Accessed: 2016-01-07.
- ABIPLAST, 2017, *Perfil 2017 - Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico*. Relatório técnico, ABIPLAST.
- ABIPLAST, 2022, *Perfil 2022 - As indústrias de transformação e reciclagem de plástico no Brasil*. Relatório técnico, ABIPLAST.
- ABIPLAST, 2018, *Reciclabilidade de materiais plásticos pós-consumo*. Relatório técnico, ABIPLAST.
- ABNISA, F., DAUD, W. M. A. W., 2014, “A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil”, *Energy Conversion and Management*, v. 87, pp. 71 – 85.
- ABRELPE, 2018, *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017*. Relatório técnico, ABRELPE.
- ABRELPE, 2022, *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil: 2022*. Relatório técnico.
- ABUDAWOOD, R. H., ALOTAIBI, F. M., GARFORTH, A. A., 2011, “Hydroisomerization of n -heptane over Pt-loaded USY zeolites. Effect of steaming, dealumination, and the resulting structure on catalytic properties”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie200456w.
- ACC, 2017, *Plastics don't belong in our oceans*. Relatório técnico, American Chemistry Council.
- ACC, 2018, *Cleaning Up the Oceans: How to Reduce the Impact of Man-Made Trash on the Environment, Wildlife, and Human Health*. Relatório Técnico 202, American Country Council.

- ACC, 2019a, *WHAT ARE PLASTICS TO FUEL TECHNOLOGIES AND HOW SHOULD THEY BE REGULATED ?* Relatório técnico, ACC, American Chemistry Council,, a.
- ACC, 2019b, *ECONOMIC IMPACT OF ADVANCED PLASTICS RECYCLING AND RECOVERY FACILITIES*. Relatório Técnico February, American Chemistry Council, b.
- ACHILIAS, D. S., ANTONAKOU, E. V., 2015, “Chemical and Thermochemical Recycling of Polymers from Waste Electrical and Electronic Equipment”. In: Achilias, D. D. (Ed.), *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*, cap. 3, InTech.
- AGUADO, J., SERRANO, D., 1999, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. RSC Clean Technology Monographs, Royal Society of Chemistry.
- AKOVALI, G., 2007, *Plastics, Rubber and Health*. iSmithers Rapra Publishing.
- AL-SALEM, S. M., LETTIERI, P., BAEYENS, J., 2009, “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review”, *Waste Management*, v. 29, n. 10, pp. 2625–2643. ISSN: 0956053X. doi: 10.1016/j.wasman.2009.06.004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>>.
- AL-SALEM, S. M., ANTELAVA, A., CONSTANTINO, A., et al., 2017. “A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)”. ISSN: 10958630.
- ANDRADY, A., SONS, J. W. ., SERVICE), W. O. L. O., 2003, *Plastics and the Environment*. Wiley. ISBN: 9780471095200. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=KZCNJ8qSWKYC>>.
- BAHAVAR, B. B., PH, D., ANALYST, N., et al., 2015, “A Patent Review on Pyrolysis of Waste Plastic and Scrap Tire into Liquid Fuel and Useful Chemicals”, pp. 1–6.
- BALLICE, L., REIMERT, R., 2002, “Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 41 (4), pp. 289–296. ISSN: 0255-2701. doi: 10.1016/S0255-2701(01)00144-1.

- BARTHOLOMEW, C. H., ARGYLE, M. D., 2015. “Advances in catalyst deactivation and regeneration”. .
- BENAVIDES, P. T., SUN, P., HAN, J., et al., 2017, “Life-cycle analysis of fuels from post-use non-recycled plastics”, *Fuel*, v. 203, pp. 11–22. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2017.04.070. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.070>>.
- BLAZSÓ, M., 2010, “Pyrolysis for recycling waste composites”. In: *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites*, Elsevier, pp. 102–121. ISBN: 9781845694623. doi: 10.1533/9781845697662.2.102. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845694623500054>>.
- BLUMBERG, L. M., 2021, “Chapter 2 - Theory of gas chromatography”. In: Poole, C. F. (Ed.), *Gas Chromatography (Second Edition)*, Handbooks in Separation Science, second edition ed., Elsevier, pp. 19–97, Amsterdam. ISBN: 978-0-12-820675-1. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820675-1.00026-5>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128206751000265>>.
- BOCKHORN, H., HORNUNG, A., HORNUNG, U., et al., 1999, “Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. ISSN: 01652370. doi: 10.1016/S0165-2370(98)00131-4.
- BOND, G. C., 1986, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. 2 ed. New York, Oxford University Press.
- BREBU, M., BHASKAR, T., MURAI, K., et al., 2004, “The individual and cumulative effect of brominated flame retardants and polyvinylchloride (PVC) on thermal degradation of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer”, *Chemosere*, v. 56, pp. 433–440.
- BREBU, M., UCAR, S., VASILE, C., et al., 2010, “Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers”, *Fuel*, v. 89, n. 8, pp. 1911–1918.
- BRENNAN, L. B., ISAAC, D. H., ARNOLD, J. C., 2002, “Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 3, pp. 572–578.
- BRENNAN, M., 2008, *A Practical Approach to Quantitative Metal Analysis of Organic Matrices*. ISBN: 9780470031971.

- BRIDGWATER, A. V., 2012, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, *Biomass and bioenergy*, v. 30, pp. 1–27.
- BUEKENS, A. G., SCHEIRS, J., KAMINSKY, W., 2006, “Introduction to feedstock recycling of plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels”. In: Editor, P. S. S. (Ed.), *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*, Wiley Series.
- BUEKENS, A. G., DE CAEVEL, B., DE VOS, M., 1999, “Waste Plastic as a source of petrochemical base materials”. In: *Research Association For Feedstock Recycling of Plastics Japan*, pp. 91–98.
- CADORE, S., ÉRIKA MATOSO, SANTOS, M. C., 2008, “A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico”, *Química Nova*, v. 31, n. 6, pp. 1533–1542.
- CANEVAROLO, S. V., 2006, *Ciência dos Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Artliber.
- CAPUTO, A., PELAGAGGE, P., 2002, “RDF Production Plants: I Design and Costs”, *Applied Thermal Engineering*, v. 22, pp. 423–437.
- CEAMANOS, J., MASTRAL, J. F., MILLERA, A., et al., 2002, “Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. ISSN: 01652370. doi: 10.1016/S0165-2370(01)00183-8.
- CEMPRE, C. E. C. A. R., 2023, *CICLOSOFT 2023: Panorama da coleta seletiva no Brasil*. Relatório técnico.
- CHEN, D., YIN, L., WANG, H., et al., 2014, “Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review”, *Waste Management*, v. 34, n. 12, pp. 2466 – 2486. ISSN: 0956-053X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14003596>>.
- COMPANY, G., 2017, *Comparison of Plastics-to-Fuel and Petrochemistry Manufacturing Emissions to Common Manufacturing Emissions*. Relatório técnico.
- CONESA, J. A., FONT, R., MARTILLA, A., et al., 1994, “Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor”, *Energy and Fuels*. ISSN: 15205029. doi: 10.1021/ef00048a012.
- CORMA, A., MARTINEZ, A., 1995, “Zeolites and Zeotypes as catalysts”, *Advanced Materials*. ISSN: 15214095. doi: 10.1002/adma.19950070206.

- COSTA, MICHELLI PEREIRA DA; LEITE, F. C. L., 2017, *Repositórios institucionais da América Latina e o acesso aberto*. IBICT.
- COSTA, P., 2006, *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*. Tese de D.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- DALIGAUX, V., RICHARD, R., MANERO, M.-H., 2021, “Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts Used in Pyrolysis of Plastic Wastes—A Process and Analytical Review”, *Catalysts*, v. 11, n. 7. ISSN: 2073-4344. doi: 10.3390/catal11070770. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/11/7/770>>.
- DANTAS, B., BRENDLER, G., ABIPLAST, 2019. “NOTA SOBRE O RELATÓRIO “SOLUCIONAR A POLUIÇÃO PLÁSTICA” (WWF)”. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/noticias/nota-sobre-o-relatorio-solucionar-a-poluicao-plastica-wwf/>>.
- DAYANA, S., SHARUDDIN, A., ABNISA, F., et al., 2016, “A review on pyrolysis of plastic wastes”, *Energy Conversion and Management*, v. 115, pp. 308–326. ISSN: 0196-8904. doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>>.
- DE ANDRADE FERREIRA, A., DE AQUINO NETO, F. R., 2005, “A destilação simulada na indústria do petróleo”, *Química Nova*, v. 28 (6), pp. 478–482. ISSN: 0100-4042. doi: 10.1590/S0100-40422005000300020.
- DE PAOLI, M.-A., 2008, *Degradação e estabilização de polímeros*. 2 ed. São Paulo, Chemkeys.
- DEMENT'EV, K. I., PALANKOEV, T. A., ALEKSEEVA, O. A., et al., 2019, “Thermal depolymerization of polystyrene in highly aromatic hydrocarbon medium”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 142, pp. 104612. ISSN: 0165-2370. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.05.001>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237019300919>>.
- DEMIRBAS, A., 2004, “Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72, n. 1, pp. 97–102. ISSN: 01652370. doi: 10.1016/j.jaap.2004.03.001.

- DIDOVETS, Y., BRELA, M. Z., 2022, “Theoretical Study on the Thermal Degradation Process of Nylon 6 and Polyhydroxybutyrate”, *Physchem*, v. 2 (10), pp. 334–346. ISSN: 2673-7167. doi: 10.3390/physchem2040024.
- DIETZ, W. A., 1967, “Response Factors for Gas Chromatographic Analyses”, *Journal of Chromatographic Science*, v. 5 (2), pp. 68–71. ISSN: 0021-9665. doi: 10.1093/chromsci/5.2.68.
- DUALIBE, A., PINTO, J. C., DELGADO, J. J. S., 2019. ISBN: 978-85-7650-588-4.
- DUFFORT, K. Relatório Técnico Summer 2017.
- ELMER, P., 2011, *Characterization of Polymers Using TGA*. Relatório técnico.
- ESTRE, 2017. “Estre: Soluções para Cidades”. Disponível em: <<https://www.estre.com.br/solucoes-para-cidades/>>. Acesso em Maio de 2022.
- FADILLAH, G., FATIMAH, I., SAHRONI, I., et al., 2021, “Recent Progress in Low-Cost Catalysts for Pyrolysis of Plastic Waste to Fuels”, *Catalysts*, v. 11, n. 7. ISSN: 2073-4344. doi: 10.3390/catal11070837. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/11/7/837>>.
- FAUSSONE, G. C., CECCHI, T., 2022, “Chemical Recycling of Plastic Marine Litter: First Analytical Characterization of The Pyrolysis Oil and of Its Fractions and Comparison with a Commercial Marine Gasoil”, *Sustainability*, v. 14, n. 3. ISSN: 2071-1050. doi: 10.3390/su14031235. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2071-1050/14/3/1235>>.
- FINK, J., 2018, *Polymer Waste Management*. Wiley. ISBN: 9781119536383. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ekRsDwAAQBAJ>>.
- FOLHAPRESS, 2019. “ONU Meio Ambiente aponta lacunas na reciclagem global de plástico”. Disponível em: <<http://noticias.ambientebrasil.com.br/clipping/2019/01/04/149552-onu-meio-ambiente-aponta-lacunas-na-reciclagem-global-de-plastico.html>>. Accessed in March 2019.
- FÉRES, M. R. H., 2007, *Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados*. Tese de D.Sc., Universidad de Alicante, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Alicante, Espanha.

- GAURH, P., PRAMANIK, H., 2018, “A novel approach of solid waste management via aromatization using multiphase catalytic pyrolysis of waste polyethylene”, *Waste Management*, v. 71, pp. 86–96. ISSN: 0956-053X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.053>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17307997>>.
- GEOGRAPHIC, N., 2019, *Is burning plastic waste a good idea?* Relatório técnico, Naional Geographic.
- GERSHAM, B. & B. I., 2015, *The Evolution of Mixed Waste Processing Facilities 1970 - Today*. Relatório Técnico June. Disponível em: <<http://plastics.americanchemistry.com/Education-Resources/Publications/The-Evolution-of-Mixed-Waste-Processing-Facilities.pdf>>.
- HAHLADAKIS, J. N., VELIS, C. A., WEBER, R., et al., 2018, “An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 344, pp. 179–199. ISSN: 0304-3894. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941730763X>>.
- HAMILTON, A., SCHEER, R., STAKES, T., et al., 2019, *SOLUCIONAR A POLUIÇÃO PLÁSTICA : TRANSPARÊNCIA E RESPONSABILIZAÇÃO*. Relatório técnico.
- HIRAYAMA, D., 2015, *Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas*. Tese de D.Sc., EEL/USP, Lorena, SP, Brasil.
- HIRSCHBERG, V., RODRIGUE, D., 2023, “Recycling of polyamides: Processes and conditions”, *Journal of Polymer Science*, v. 61 (9), pp. 1937–1958. ISSN: 2642-4150. doi: 10.1002/pol.20230154.
- HUNDERTMARK, T., MCNALLY, C., SIMONS, T. J., et al., 2018, “No time to waste : What plastics recycling could offer”, *McKinsey & Company*, , n. September, pp. 1–6.
- IPEA. Relatório técnico, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada".

- ISO, 2006, *ISO 14044: Environmental Management, Life Cycle Assessment, Requirements and Guidelines*. Organización Internacional de Normatización. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=1SEkygAACAAJ>>.
- IÑIGUEZ, M., CONESA, J., FULLANA, A., 2017, “Pollutant content in marine debris and characterization by thermal decomposition”, *Marine Pollution Bulletin*, v. 117, n. 1, pp. 359–365. ISSN: 0025-326X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.022>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17301376>>.
- JAKAB, E., BLAZS, M., FAIX, O., 2001, “Thermal decomposition of mixtures of vinyl polymers and lignocellulosic materials”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, pp. 49–62.
- JAMBECK, J. R., GEYER, R., WILCOX, C., et al., 2015, “Plastic waste inputs from land into the ocean.” *Science*, v. 347(6223), pp. 768–771. doi: [doi: 10.1126/science.1260352](https://doi.org/10.1126/science.1260352).
- JUNG, S. H., KIM, S. J., KIM, J. S., 2013, “The influence of reaction parameters on characteristics of pyrolysis oils from waste high impact polystyrene and acrylonitrile-butadiene-styrene using a fluidized bed reactor”, *Fuel Processing Technology*, v. 116, pp. 123–129.
- KANG, H.-Y., SCHOENUNG, J. M., 2005, “Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 45, n. 4, pp. 368–400.
- KATHERINE LE, 2018, *Textile Recycling Technologies, Colouring and Finishing Methods*. Relatório técnico.
- KAZA, S., YAO, L., BHADA-TATA, P., et al., 2018, *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Urban deve ed. Washington, DC, The World Bank. ISBN: 978-1-4648-1329-0. doi: [10.1596/978-1-4648-1329-0](https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0). Disponível em: <<http://elibrary.worldbank.org/doi/book/10.1596/978-1-4648-1329-0>>.
- KIM, S., LEE, N., LEE, J., 2020, “Pyrolysis for Nylon 6 Monomer Recovery from Teabag Waste”, *Polymers*, v. 12 (11), pp. 2695. ISSN: 2073-4360. doi: [10.3390/polym12112695](https://doi.org/10.3390/polym12112695).
- KIRAN, N., EKINCI, E., SNAPE, C. E., 2000, “Recycling of plastic wastes via pyrolysis”, ISSN: 09213449. doi: [10.1016/S0921-3449\(00\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00052-5).

- KUMAR, S., PANDA, A. K., SINGH, R., 2011, “A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, n. 11, pp. 893 – 910.
- KUSCH, P., 2012, “Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Polymeric Materials”. In: Mohd, M. A. (Ed.), *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, cap. 16, InTech.
- KUSENBERG, M., FAUSSONE, G. C., THI, H. D., et al., 2022, “Maximizing olefin production via steam cracking of distilled pyrolysis oils from difficult-to-recycle municipal plastic waste and marine litter”, *Science of The Total Environment*, v. 838, pp. 156092. ISSN: 0048-9697. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156092>.
- KUSENBERG, M., ROOSEN, M., DOKTOR, A., et al., 2023, “Contaminant removal from plastic waste pyrolysis oil via depth filtration and the impact on chemical recycling: A simple solution with significant impact”, *Chemical Engineering Journal*, v. 473, pp. 145259. ISSN: 1385-8947. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145259>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723039906>>.
- LANGE, J.-P., 2021, “Managing Plastic Waste - Sorting, Recycling, Disposal, and Product Redesign”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 47, n. 9, pp. 15722–15738. doi: 10.1021/acssuschemeng.1c05013.
- LAURENT, A., BAKAS, I., CLAVREUL, J., et al., 2014, “Review of LCA studies of solid waste management systems – Part I : Lessons learned and perspectives”, *Waste Management*, v. 34, n. 3, pp. 573–588. ISSN: 0956-053X. doi: 10.1016/j.wasman.2013.10.045. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.045>>.
- LEE, D., NAM, H., WANG, S., et al., 2021, “Characteristics of fractionated drop-in liquid fuel of plastic wastes from a commercial pyrolysis plant”, *Waste Management*, v. 126, pp. 411–422.
- LEVCHIK, S. V., WEIL, E. D., LEWIN, M., 1999, “Thermal decomposition of aliphatic nylons”, *Polymer International*, v. 48 (7), pp. 532–557. ISSN: 0959-8103. doi: 10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R.
- LI, Y., TAO, L., WANG, Q., et al., 2023, “Potential Health Impact of Microplastics: A Review of Environmental Distribution, Human Exposure,

- and Toxic Effects”, *Environment & Health*, v. 1, n. 4, pp. 249–257. doi: 10.1021/envhealth.3c00052. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/envhealth.3c00052>>.
- LIU, W. J., TIAN, K., JIANG, H., et al., 2013, “Preparation of liquid chemical feedstocks by co-pyrolysis of electronic waste and biomass without formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins”, *Bioresource Technology*, v. 128, pp. 1–7.
- LIU, Y., QIAN, J., WANG, J., 2000, “Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction”, *Fuel processing technology*, v. 63, pp. 45–55. ISSN: 03783820. doi: 10.1016/S0378-3820(99)00066-1.
- LOPEZ, G., ARTETXE, M., AMUTIO, M., et al., 2017, “Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, n. October 2016, pp. 346–368. ISSN: 18790690. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.142. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>>.
- LUBONGO, C., ALEXANDRIDIS, P., 2022, “Assessment of Performance and Challenges in Use of Commercial Automated Sorting Technology for Plastic Waste”, *Recycling*, v. 7, n. 2. ISSN: 2313-4321. doi: 10.3390/recycling7020011. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2313-4321/7/2/11>>.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Série Instituto de Macromoléculas. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers. ISBN: 85-87922-25-4.
- LUO, S., XIAO, B., HU, Z., et al., 2010, “Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor”, *International journal of hydrogen energy*, v. 35, n. 1, pp. 93–97.
- MA, C., YU, J., WANG, B., et al., 2017, “Catalytic pyrolysis of flame retarded high impact polystyrene over various solid acid catalysts”, *Fuel Processing Technology*, v. 155, pp. 32–41.
- MANO, E., MENDES, L., 1999, *Introdução a Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher.

- MASTRAL, J., BERRUECO, C., GEA, M., et al., 2006, “Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 12, pp. 3330–3338.
- MESQUITA, K. D. J., 2023, *Avaliação do desempenho e resistência à desativação de catalisadores na pirólise de polietileno e de resíduo poliolefínico pós-consumo*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, Brasil.
- MIANDAD, R., BARAKAT, M., ABURIAZAIZA, A. S., et al., 2016, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review”, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, pp. 822–838. ISSN: 0957-5820. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>.
- MIANDAD, R., BARAKAT, M., ABURIAZAIZA, A. S., et al., 2017, “Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 119, pp. 239–252. ISSN: 0964-8305. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096483051630419X>>. Environmental Biotechnologies for Sustainable Development (EBSuD).
- MISKOLCZI, N., BARTHA, L., DEÁK, G., et al., 2004, “Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, n. 2, pp. 357 – 366.
- MKS, 2023. “MultiGas™ 2030 FTIR Gas Analyzers”. Disponível em: <<https://www.mks.com/f/multigas-2030g-ftir-gas-analyzer>>. Acesso em Julho de 2023.
- MONTEIRO, A. D. R. D., 2018, *CONTRIBUIÇÃO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MUHAMMAD, C., ONWUDILI, J. A., WILLIAMS, P. T., 2015, “Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, pp. 332–339.
- OECD, 2022, “Plastic waste by end-of-life fate - projections”, doi: <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/3f85b1c2-en>. Disponível em: <<https://www.oecd-ilibrary.org/content/data/3f85b1c2-en>>.
- OKAN, M., AYDIN, H. M., BARSBAY, M., 2019, “Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review”, *Journal of Chemical*

Technology and Biotechnology, v. 94, n. 1, pp. 8–21. ISSN: 10974660. doi: 10.1002/jctb.5778.

- OYEDUN, A. O., GEBREEGZIABHER, T., HUI, C. W., 2013, “Co-pyrolysis of biomass and plastics waste: A modelling approach”, *Chemical Engineering Transactions*, v. 35, pp. 883–888.
- PADAKI, N. V., ALAGIRUSAMY, R., DEOPURA, B. L., et al., 2008, “Compression and permeability properties of multiaxial warp-knit preforms”, *Journal of the Textile Institute*, v. 99 (7), pp. 287–294. ISSN: 0040-5000. doi: 10.1080/00405000701414733.
- PANDA, A. K., SINGH, R. K., MISHRA, D., 2010, “Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, pp. 233–248.
- PARADELA, F., 2007, *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*. Tese de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- PARK, D. W., HWANG, E. Y., KIM, J. R., et al., 1999, “Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts”, *Polymer Degradation and Stability*. ISSN: 01413910. doi: 10.1016/S0141-3910(99)00004-X.
- PINTO, J., MAGRINI, A., MELO, C., et al., 2012, *Impactos ambientais causados pelos plásticos – Uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos*. 2 ed. Rio de Janeiro, E-papers.
- PIRES COSTA, L., VAZ DE MIRANDA, D. M., PINTO, J. C., 2022, “Critical Evaluation of Life Cycle Assessment Analyses of Plastic Waste Pyrolysis”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 10, n. 12, pp. 3799–3807. doi: 10.1021/acssuschemeng.2c00265.
- PLASTICS EUROPE, 2015, *Plastics - The facts 2015*. Relatório técnico.
- PLASTICS EUROPE, 2018, *Plastics – the Facts*. Relatório técnico, Plastics Europe.
- PLASTICS EUROPE, 2023, *Plastics – the Facts 2023*. Relatório técnico, Plastics Europe.
- POUTSMA, M. L., 2000, “Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 54, n. 1, pp. 5–35.

- PRAGMA, I., 2023, *Anuário da Reciclagem 2023*. Relatório técnico.
- PUCKET, J., BAN, B. A. N., 2015, *Exporting deception: the disturbing trend of waste trade denial*. Relatório técnico.
- RAGAERT, K., DELVA, L., VAN GEEM, K., 2017, “Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste”, *Waste Management*, v. 69, pp. 24–58. ISSN: 18792456. doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>>.
- RTI, I., 2012, *Environmental and Economic Analysis of Emerging Plastics Conversion Technologies Final Project Report Prepared for American Chemistry Council 700 2*. Relatório Técnico 0212876.
- RUDOLPH, N., KIESEL, R., AUMNATE, C., 2017, *Understanding Plastics Recycling*. München, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. ISBN: 978-1-56990-676-7. doi: 10.3139/9781569906774. Disponível em: <<http://www.hanser-elibrary.com/doi/10.3139/9781569906774.fmhttp://www.hanser-elibrary.com/doi/book/10.3139/9781569906774>>.
- SAJDAK, M., MUZYKA, R., 2014, “Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass. Part I: The effect of the addition of plastic waste on the process and products”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, pp. 267–275.
- SAVAGE, P. E., 2000, “Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 54, n. 1, pp. 109–126.
- SCHEIRS, J., KAMINSKY, W., 2006, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics : Wiley Series in Polymer Science Series Editor*. ISBN: 9780470021521.
- SCHLUEP, M., HAGELUEKEN, C., KUEHR, R., et al., 2009, *RECYCLING-FROM E-WASTE TO RESOURCES*. Relatório técnico.
- SCHWEIGHUBER, A., FISCHER, J., BUCHBERGER, W., 2021, “Differentiation of Polyamide 6, 6.6, and 12 Contaminations in Polyolefin-Recyclates Using HPLC Coupled to Drift-Tube Ion-Mobility Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry”, *Polymers*, v. 13 (6), pp. 2032. ISSN: 2073-4360. doi: 10.3390/polym13122032.
- SEO, Y.-H., LEE, K.-H., SHIN, D.-H., 2003, “Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, n. 2, pp. 383–398.

- SEREDA, L., FLORES-SAHAGUN, T., 2023, “Panorama of the Brazilian Plastic Packaging Sector and Global Technological Trends: the Role of Developed and Developing Countries in Achieving Environmental Sustainability and a Better Quality of Life Worldwide”, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 13, pp. 16. ISSN: 2069-583766. doi: <https://doi.org/10.33263/BRIAC133.244>.
- SHADANGI, K. P., MOHANTY, K., 2015, “Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel”, *Fuel*, v. 153, pp. 492–498.
- SHAKER, MOHAMED, K. V. S. C. M., RABNAWAZ, M., 2023, “Revolutionizing Plastics Chemical Recycling with Table Salt”, *Advanced Sustainable Systems*, v. n/a, n. n/a, pp. 2300306. doi: 10.1002/adsu.202300306.
- SHARRATT, P. N., LIN, Y. H., GARFORTH, A. A., et al., 1997, “Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-Density Polyethylene over a HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie970348b.
- SILVA, A. S., 2014, *Catalisadores à base de estanha sulfatada para tratamento dos vapores de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar*. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, S. P., 2017, *A ORGANIZAÇÃO COLETIVA DE CATADORES DE MATERIAL RECICLÁVEL NO BRASIL: DILEMAS E POTENCIALIDADES SOB A ÓTICA DA ECONOMIA SOLIDÁRIA*. Relatório técnico.
- SOLIS, M., 2018, “Potential of chemical recycling to improve the recycling of plastic waste Master of Science Thesis”, .
- SONG, C., YAN, Z., 2004, “Characterization and cracking performance of the modified USY zeolites with mixed organic acid”. In: *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*.
- SONG, H.-S., LEE, J. S., HYUN, J. C., 2002, “A kinetic model for polystyrene (PS) pyrolysis reaction”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 19, pp. 949–953.
- SPRENKELS, K., 2018, *Plastic waste recycling and valorisation via dedicated pyrolysis approaches*. Relatório técnico.
- SUL JUNG, J., PYO, S., PARK, Y., et al., 2021, “Effect of desilication of HZSM-5 on the catalytic pyrolysis of polystyrene”, *Materials Letters*, v. 300,

pp. 130107. ISSN: 0167-577X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130107>.

TAKASHI, Y., 2009, *Current Recycling Technologies for Plastic Waste in Japan*. Relatório técnico.

TALL, S., 2000, *Recycling of mixed plastic waste - is separation worthwhile?* Department of Polymer Technology.

TEXTILE EXCHANGE, 2022, *Preferred Fiber And Materials Market Report - 2021*. Relatório técnico.

TONSI, G., MAESANI, C., ALINI, S., et al., 2023, “Nylon Recycling Processes: a Brief Overview”, *Chemical Engineering Transactions*, v. 100 (Jun.), pp. 727–732. doi: 10.3303/CET23100122.

UNEP, 2009, *CONVERTING WASTE PLASTICS INTO A RESOURCE*. Relatório técnico, United Nations Environmental Programme, Osaka/Shiga, Japan.

UNEP, RUCEVSKA, I., NELLEMAN, C., et al., 2015, *Waste Crime – Waste Risks: Gaps in Meeting the Global Waste Challenge*. Relatório técnico.

USA, R., 2017, *The Closed Loop Foundation Film Recycling Investment Report*. Relatório técnico. Disponível em: <<https://www.karger.com/Article/FullText/129695http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18577877>>.

VAN DONK, S., JANSSEN, A. H., BITTER, J. H., et al., 2003. “Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts”. ISSN: 01614940.

VAN GRIEKEN, R., SERRANO, D., AGUADO, J., et al., 2001, “Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58, pp. 127–142.

VAZ DE MIRANDA, D. M., 2016, *Degradação Térmica E Catalítica Dos Polímeros Poli(Acrilonitrila-Co-Butadieno-Co-Estireno) (ABS) e Poliestireno De Alto Impacto (HIPA) Oriundos De Resíduos Eletroeletrônicos*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

VIGON, B. W., TOOLE, D. A., CORNABY, B. W., et al., 1993, “Life-Cycle Assesment: Inventory Guidelines and Principles”, .

- WILLIAMS, P. T., WILLIAMS, E. A., 1999, “Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis”, *Energy and Fuels*. ISSN: 08870624. doi: 10.1021/ef980163x.
- WOLLNY, V., DEHOUST, G., FRITSCHÉ, U. R., et al., 2001, “Comparison of plastic packaging waste management options: feedstock recycling versus energy recovery in Germany”, *Journal of Industrial Ecology*, v. 5, n. 3, pp. 49–63.
- XUE, Y., ZHOU, S., BROWN, R. C., et al., 2015, “Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor”, *Fuel*, v. 156, n. April, pp. 40–46.
- XUE, Y., JOHNSTON, P., BAI, X., 2017, “Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics”, *Energy Conversion and Management*, v. 142, pp. 441–451.
- YANG, X., SUN, L., XIANG, J., et al., 2013, “Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review”, *Waste Management*, v. 33, pp. 462–473.
- ZELLER, M., NETSCH, N., RICHTER, F., et al., 2021, “Chemical recycling of mixed plastic wastes by pyrolysis—pilot scale investigations”, *Chemie Ingenieur Technik*, v. 93, n. 11, pp. 1763–1770.
- ÖZGE ÇEPELIOĞULLAR, PÜTÜN, A. E., 2014, “Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass-plastic mixtures in a fixed-bed reactor”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, pp. 363–374. ISSN: 0165-2370. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.002>.

Apêndice A

Análise crítica de ACV aplicada à reciclagem química

Critical Evaluation of Life Cycle Assessment Analyses of Plastic Waste Pyrolysis

Laura Pires Costa, Débora Micheline Vaz de Miranda, and José Carlos Pinto*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00265>

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Pyrolysis is a chemical recycling technology that is experiencing fast development, is complementary to mechanical recycling, and is used to avoid incorrect disposal of postconsumer plastics (mainly polyolefins) and decrease environmental impacts related to the production of virgin plastic. However, although it has been widely accepted that pyrolysis can constitute an essential technology for the present and the future, discussions regarding the increase of scale, process sustainability, and other aspects needed for the circular economy must be carried out more thoroughly. For this reason, in this work, life cycle assessments (LCAs) of pyrolytic processes are discussed, showing that available LCA studies still lack holistic consistency and representativeness, based on a short review of previously published studies and proposed approaches and limitations.

KEYWORDS: Polyolefins, Chemical recycling, Expansion, Greenhouse gas, Landfill, Incineration, Life cycle assessment, Pyrolysis



INTRODUCTION

Due to the recent increase of media attention to plastic waste, plastic recycling became an easily marketable business.^{1–4} For this reason, most companies (and particularly those that have always used enormous amounts of plastic and have historically neglected the responsibility for the generated plastic wastes) now are in the position to propose and claim “plastic recycling policies”.⁵ This certainly helps to educate consumers about the plastic issue but does not necessarily mean that effective measures are being taken.

It is important to note that 83% of plastic materials used nowadays cannot be replaced by other materials,⁶ implying that recycling technologies must be improved and implemented to avoid the social–environment burdens caused by improperly discarded postconsumer plastic materials. When possible, mechanical recycling normally constitutes the first option; however, due to some intrinsic limitations, chemical recycling constitutes the only viable recycling alternative in many situations.^{7–9} Based on this scenario, statements that commonly define plastics as enemies of modern society or chemical recycling as unsustainable because of the high energy demands¹⁰ only lead to misconceptions about the plastic waste scenario and delay the development of sustainable solutions for the plastic recycling problem.

Although it is true that plastic recycling rates are still very insufficient, it is also true that new companies and technologies are emerging in this field and helping to increase recycling rates.^{10,11} For instance, chemical recycling technologies (and pyrolysis, in particular) can allow the recovery of most of the chemical value of plastic, which is the main characteristic of the

circular economy. Several high-standard review articles have been published in recent years, highlighting the importance and advantages of pyrolysis to recycle postconsumer plastic waste in relation to other end-of-life technologies.^{9–39} Nevertheless, some technologies used commercially can be very different from the ones commonly used to perform scientific investigations, which can delay technological development.

Commercial pyrolytic units in operation are usually based on large scales. For instance, some technologies are based on the screw (or auger) reactor technology, such as the one developed by Agilyx, which can process 50 tons per day (TPD) in continuous mode, while other technologies are based on stirred tank reactors (STRs) operated in semibatch mode (Plastic Energy, 20 TPD), rotary kiln (VadXX, 60 TPD), melting vessel (Nexus, 50 TPD), or fluidized bed (Recycling Technologies, 20 TPD);^{30,36,40} Meanwhile most scientific research studies are based on bench scale reactors, usually operated in batch and semibatch modes, and make use of thermogravimetric analysis (TGA), micropyrolysis, fluidized bed reactors, and closed stirred tank batch reactors.^{11,38}

Simultaneously, important effects associated with the huge variety of distinct plastic wastes (due to spatio-regional–

Received: January 13, 2022

Revised: March 6, 2022

seasonal variations of municipal solid waste), impurities eventually present in the residues (which could be dangerous, corrosive to the pyrolysis process or cracker, or toxic to the human health), reactor design and performance (due to the inherent poor heat and mass transfer rates of plastic mixtures and the presence of water and other impurities), use of carrier gases, and operation pressures, among many other relevant operation variables, have been mostly overlooked. Furthermore, discussions regarding the phenomenological description of polymer degradation and the consequential integration with representative mathematical mechanistic models have been relatively scarce, making the development and implementation of optimization and control tasks more difficult.^{41–43}

It is, therefore, understandable (although not acceptable) that recycling technologies can be simultaneously marketable (a company may claim recycling activities without sharing yields, conditions, and environmental impacts, so that one is not able to evaluate the sustainability of the initiatives independently) and misleading (based solely on a small collection of fundamental studies one may equivocally claim that the technology is either unsustainable or sustainable, overlooking the holistic effects of recycling technologies on the chemical chain and neglecting the available degrees of freedom that can significantly affect the environmental impacts of actual large scale activities, as recommended by consistent circular strategies).

In order to evaluate the process sustainability, exergy (or entropy) analysis is a key tool for energy-intensive production processes.^{44,45} Few articles have been published focusing on postconsumer plastic pyrolysis and should, surely, be encouraged.^{46,47} Another option is life cycle assessments (LCAs), which are certainly among the best and consolidated methodological procedures.⁴⁸ Particularly, LCA analyses can quantitatively translate mass and heat balances into greenhouse gas (GHG) emissions, process toxicity to human health and ecosystems, relative advantages of using either recycled or virgin raw materials, such as naphtha or liquified natural gas, and benefits of using renewable hydrocarbon feed streams (including ethanol or succinic acid), among other valuable information.^{48–50}

Nonetheless, the lack of industrial data and well-documented sets of experimental data makes the preparation of good lifecycle inventories and the evaluation of the corresponding LCA models very difficult.^{51,52} With inadequate information, the obtained results can be inconsistent, dubious, or unsatisfactory. In fact, pyrolysis results can be highly dependent on the available experimental apparatus, which can wrongly suggest the existence of reproducibility problems and can explain the apparent scatter of experimental data provided by scientific studies.^{9,53} Consequently, when the LCA user does not know the recycling process well, due to the current dispersion of available data and large number of degrees of freedom, the user will likely use the available data inappropriately.

For instance, when the researcher uses reference pyrolysis data collected at 700 °C, as common in many scientific studies, although this condition is far from usual reference temperatures used industrially (400–500 °C), the impacts of the recycling process will certainly be influenced by the unnecessarily higher energy consumption and provide misleading results. Furthermore, when the researcher does not consider that the pyrolysis process depends on many process variables that can simultaneously and synergistically

affect product yields,^{9,53} the user will likely obtain a biased LCA inventory, making use of LCA analyses to support misconceptions about the effects of plastic recycling technologies. Moreover, due to very different scales and conditions practiced industrially and in most academic studies, some important issues remain unclear. For example, if a carrier gas, usually nitrogen (highly used experimentally, but not industrially, to determine intrinsic rate coefficients for the pyrolysis network, reducing the effects of heat and mass transfers), is accounted as a consumable during the process, much higher environmental impacts will be predicted, due to the necessary manufacture, purification, and recycling of the carrier gas. On the other hand, the effects of the carrier gas, and hence residence time, on rates of heat and mass transfer and vaporization of products have been largely overlooked.^{11,15,54} As a matter of fact, there is no consensus opinion about the best conditions and reactor designs for plastic pyrolysis.^{27,53} Nevertheless, while this can be considered tolerable due to the high process sensitivity to process variables and feed compositions (real plastic wastes are certainly heterogeneous), better practices are needed to report plastic pyrolysis data and to carry out LCA analyses in this field.

One must also consider that, in typical LCA studies regarding chemical recycling processes, comparisons are usually made among performances of landfill disposal, plastic incineration, and mechanical recycling. While these constitute legitimate strategies to recycle plastic, mechanical recycling is complementary to chemical recycling and should not be regarded as technological competitor exactly. Furthermore, landfill disposal and incineration should not be considered in the vast majority of the fundamental studies, as it has been known for some time that these strategies can be highly harmful to the environment and do not add value to postconsumer plastic, as demanded by circular approaches. Therefore, inclusion of landfill disposal and incineration strategies many times will only lead to biased positive conclusions about the analyzed technological competitor, almost always much better than these two technological routes.⁵⁵

In order to highlight some of the previously discussed points, LCA studies focused on chemical recycling via pyrolysis of polyolefins are briefly reviewed in the following section. The main objective pursued here is to illustrate the approaches that have been used most often to perform the published LCA analyses and to indicate opportunities to improve the consistency and representativeness of future investigations.

■ LCA ANALYSES OF POLYOLEFIN PYROLYSIS

Table 1 briefly reviews previously published LCA studies about chemical polyolefin recycling focused on pyrolysis. Other chemical recycling technologies such as microwave pyrolysis, gasification, and hydrogenation were considered out of scope because of their technical limitations or low technology readiness level in relation to pyrolysis.^{32–34,37} Solvolysis or enzymatic degradation were also not considered because they are not suitable for polyolefins (polyethylene, polypropylene).^{56,57} Nevertheless, these processes would also benefit from LCAs, and this should be encouraged.

Out of the 18 studies presented in Table 1, 5 of them claimed the use of confidential information,^{58–62} making the independent critical evaluation of the proposed LCA analyses difficult. Other studies are based on available laboratory-scale data,^{63–66} with no evident connection to actual large-scale

Table 1. LCA Studies Regarding Polyolefin Pyrolysis^a

year	data	type of ACV	comparison	impact categories ^b	feed	reactor	T (°C)	P	time	carrier gas	cat.	product	coproducts	process fuel	circular economy
2005 ⁷²	c	attributitional with system expansion	landfill, incineration, mechanical recycling, pyrolysis, hydrocracking	WC, GW, energy and crude oil consumption, organic compound air emission, waste production	PE, PET	fluidized bed (BP cracking technology)	c	c	c	no	c	45% wax, 26.5% naphtha	14.7% gases (C ₃ -C ₄); 7.6% sand and coke; 5.7% CaO/CaCl ₂	0.212 MJ/t feed (electricity), 0.131 MJ/t feed (naphtha)	no
2012 ⁷⁵	fixed bed (5 g)	attributitional	fossil-based gas, gasoline, and diesel products, incineration, landfilling	CED, ADP, AP, EP, GWP, OOP, POFP	PE	c	450	c	c	c	no	1 kg gasoline, 0.09 kg diesel, 1.50 kg gas fraction	0.03 kg char	0.17 kWh/2.94 kg PE, 17.52 MJ/2.94 kg PE	no
2014 ⁸⁸	pilot (50 kg/h)	attributitional with system expansion	incineration, landfill, hydrogenation	GWP, AP, POCP, EP	PE + PP (83%), PVC (2%), PS (15%)	fluidized bed (BP cracking technology)	500	c	c	no	no	45% wax, 26.5% naphtha	14.7% gases (C ₃ -C ₄); 4% CaO, 1.7% CaCl ₂	0.212 MJ/ton feed (electricity), 0.131 MJ/t feed (naphtha)	yes
2017 ⁸⁹	industrial (24–265 t/day)	attributitional (without system expansion)	conventional ULSD fuel	fossil energy consumption, WCP, GWP	LDPE (33%), HDPE (25%), PP (42%)	c	c	c	c	no	no	67% condensable liquid (80% diesel, 20% naphtha)	21% gases (used for electricity/heat); 12% char (land-filled)	13% natural gas, 87% electricity	no
2018 ⁸⁰	laboratory (recycling technology)	attributitional with system expansion	incineration, landfill, naphtha-based (BAU), crude-oil (refinery-feed)	GWP, ADP, fossil FAETP	generic, plastic waste	fluidized bed	c	c	c	N ₂	c	Plaxx	gas product (used as heat generator)	c	no
2019 ⁷⁶	c	attributitional with system expansion	landfill, incineration	AP, CCP, POP, EP	PE, PP, PS, PU, and PET	c	600	c	c	no	c	c	c	1.9 MJ natural gas per kg waste; 0.49 MJ syngas/kg for mixed plastic	no
2019 ⁷⁷	c	attributitional (without system expansion)	incineration, mechanical recycling, gasification, landfill	CC, TA, and particulate matter formation	40% PE, 17% PVC, 12% PP, 4% PS, 4.8% PET, and 22.2% others	c	c	c	c	no	c	65% Diesel	6.5% Solid waste	18.3 MJ natural gas/ton of mixed plastic waste; 106 MJ electricity/t of mixed plastic waste	no
2019 ⁷⁸	c	consequential	mechanical recycling	GWP, human toxicity, POFP, TA, ET	PP (<2% PVC)	c	c	c	c	no	no	77% pyrolysis oil	12% gas ("steam", used as heat production); 8% solid waste	40 kWh/858 kg PP (electricity mix); 12/78 MJ/858 kg PP (natural gas)	yes
2019 ⁷⁹	laboratory (0.4–0.6 mg) (extrapolated)	attributitional (without system expansion)	fossil-based ethylene, propylene, and aromatics	GWP	HDPE	fluidized bed	650	c	c	helium (1 kg/h)	c	4.3% methane, 20.1% ethylene, 13.4% propylene,	52.6% low molecular weight hydrocarbons, 5.2% high mo-	electricity, 333 kWh/ton; HDPE; natural gas, 2.20 GJ/t	yes

C

Table 1. continued

year	data	type of ACV	comparison	impact categories ^b	feed	reactor	T (°C)	P	time	carrier gas	cat.	product	coproducts	process fuel	circular economy
2020 ⁶⁰	using Aspen Hysys	attributional with system expansion	mechanical recycling, incineration, energy recovery in cement kilns, refinery feedstock, fuel production, monomer production	GWP, ADP, fossil	HDPE, LDPE, PP, PS, PET	flash gas pyrolyzer	°C	°C	°C	no	°C	3.7% aromatics	lecular weight hydrocarbons	HDPE; self-sustained methane (purge combustion); 3.10 GJ/ton HDPE	yes
2020 ⁶⁵	laboratory (0.3 mg)	attributional with system expansion	naphtha-based (BAU), incineration, and landfill	CC, TA, WC, FE, ME, FRE	PE	flash gas pyrolyzer	1000	1 bar	20 s	He	no	0.846 kg ethylene/kg HDPE; 0.828 kg ethylene/kg LDPE; 0.846 kg propylene/kg PP	waste residues (0.1 kg/kg HDPE; 0.1 kg/kg LDPE; 0.1 kg/kg PP)	2.3–2.8 MJ/kg plastic	yes
2020 ⁶¹	industrial (7.5 kt/a pyrolysis oil) (BASF)	attributional with system expansion	incineration, mechanical recycling, naphtha-based (BAU)	GWP, AP, EP, HOF, ADP, fossil, human toxicity (BASF method)	mixed plastic waste (33% PP, 51% PE, 16% PS)	°C	°C	°C	°C	°C	°C	70% pyrolysis oil	gas (used for internal energy recovery); char	27.8 MW	yes
2020 ⁷	pilot	attributional with system expansion	incineration, gasification, hydro-pyrolysis	CC	mixed plastics	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C
2020 ⁸¹	laboratory (extrapolated using Aspen)	attributional without system expansion	landfilling, incineration, mechanical recycling, gasification	CC, ODP, TA, FEITP, ME, HT, POFP, PMFP, TEITP, METP, IRP, etc (ReCIPE method)	PP	°C	500	1 atm	°C	N ₂	no	15.7 wt % gases, 82.8 wt % oil	1.6 wt % ash	°C	yes
2021 ⁶²	industrial (5000 t/y) (Plastic Energy)	attributional with system expansion	incineration, mechanical recycling, naphtha-based (BAU)	GWP, AP, EP, HOF, ADP, fossil, human toxicity (BASF method)	mixed plastic waste	semibatch reactor	°C	°C	°C	no	°C	71% pyrolysis oil	7.8% char (ignite substitute); impurities (incinerated); HVR (fossil HVR substitute)	10 kg/ton pyrolysis oil (natural gas); 3260 MJ/t Pyrolysis oil (electricity)	yes
2021 ⁶⁶	laboratory (2 g) (extrapolated using Aspen)	consequential	effect on market dynamics	GWP, ADP, fossil, etc.	HDPE	fluidized bed	600	1 bar	°C	N ₂	HZSMS	naphtha, aromatics, gasoline, diesel	ethylene, propylene, propane, 1-butene, i-butane, butane	high temperature heating energy provided by natural gas	yes
2021 ⁷⁴	°C	attributional with system expansion	polymers, incineration, gasification, mechanical recycling, dissolution, hydrolysis	LOP, CC, HT, ME, ODP, PMFP, POP, TA, TEITP, WC	PP, PE, PET, PS, etc.	°C	700	°C	°C	°C	°C	50% paraffin, 10% lubricating oil, 40% gases/char	°C	°C	yes

D

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00265>
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 1. continued

year	data	type of ACV	comparison	impact categories ^b	feed	reactor	T (°C)	P	time	carrier gas	cat.	product	coproducts	process fuel	circular economy
2021 ⁷¹	pilot (PS, 50 kt; polyolefins: 120 kton)	attributional with system expansion	mechanical recycling incineration	resource consumption, global warming impact	PE, PP, PS	c	350	c	c	c	c	naphtha, slack wax, styrene	c	c	yes

^aAbbreviations: ULSD, ultralow sulfur diesel; PE, polyethylene; PET, poly(ethylene terephthalate); PP, polypropylene; PVC, poly(vinyl chloride); PS, polystyrene; LDPE, low-density polyethylene; HDPE, high-density polyethylene; PU, polyurethane; HVR, heavy vacuum residue. ^bDefinitions of abbreviations provided in the Supporting Information, Table S2. ^cInformation not reported.

industrial performance, making it difficult to ensure that the published data would eventually be useful to represent actual large-scale chemical recycling operations. Some studies have extrapolated the data using process simulators but representing the pyrolysis unit as conversion, yield, or stoichiometric reactors, which still rely on the experimental data and have no kinetic model. In addition, one can notice in Table 1 that important pieces of information regarding pyrolysis conditions are missing in the reported studies. While most studies reported pyrolysis oil as the main product, the yields varied from 65 to 85 wt %. These significant yield variations and unreported operation conditions make it very difficult to compare the results. For instance, to assess the inputs, outputs, and related impacts, the studies should report at least the reactor type, temperature, and residence time (although this can be correlated with the amount of plastic that remained in the reactor afterward) as these are the most important parameters,²⁸ and whether the process is purely thermolysis or also catalytic (or has a catalytic upgrading of pyrolysis products). The pressure is often atmospheric unless stated otherwise but that can influence the kinetic rates and vapor–liquid equilibria.

Additionally, sometimes the underlying assumptions of the proposed methodological procedures are not evident. For example Zhao and You⁶⁶ (2021) used experimental data collected through pyrolysis experiments performed with 2 g of high-density polyethylene (HDPE) and considered that the results would remain the same for reactors of 2 t/h, although it is not well-known how product yields and compositions in small scale reactors would change in large scale ones due to mass and heat transfer effects and possible modifications of the reactor configuration. Furthermore, it is also known that upstream and downstream processes also affect the product quality and LCA scores.^{24,67–70} For instance, heating a plastic material in an extruder can be less energetically demanding and can remove hydrochloric acid. Or the use of catalysts in a secondary reactor can crack further the pyrolysis products, changing product specifications. However, many studies do not discuss or consider these steps, as one can see in the extended version of Table 1 available as Supporting Information.

Regarding the type of LCA, the large majority of the studies used an approach based on attributes and system expansion.⁴⁸ While this methodology is useful to compare technologies, most of them are used to compare chemical recycling strategies with mechanical recycling or incineration or to consider “avoided impacts” (including the avoided use of fossil fuels). However, to truly understand the social–environmental impacts of pyrolysis in a region, the impact categories should also be regionalized, which has been rare in this field. The underlying hidden assumption is that the recycling scenarios are similar everywhere, which is not correct.⁷¹ Further, as already said, credits to avoid incineration and landfill disposal may not make any sense at all if one considers that incineration and landfill disposal should always be avoided (as these strategies are not circular), except for incredibly hard to recycle materials. Even knowing the importance of determining the methodology used (consequential or attributional, with or without expansion of the system), many authors mention that they followed the ISOs but do not indicate the method used in their study.^{64,71–74}

Additionally, to make chemical recycling commercially viable today, mass balance has been often sacrificed due to suboptimal process conditions, resulting in high molecular

mass plastic left in the reactor, and not valuing the gaseous product fraction, which is often burned to provide heat to the process, but another “chemically less-valuable” energy source could be used. Reducing the environmental impacts and enhancing the circular character of plastic pyrolysis can be achieved by a higher overall carbon mass balance, increasing the yield of useful products (including naphtha, monomers, and fuel gases, among others). Table 1, for instance, indicates that several studies have also used some of the byproducts for internal energy recovery, but comparisons with processes that make use of combined renewable energy sources, such as solar energy, are lacking. These studies would be very important to analyze the impacts of reducing greenhouse gas emissions and would also be in harmony with the new trends for electricity-based crackers.⁸² Moreover, a study has already shown that instead of burning the gas, the gaseous stream could be further processed into high value chemicals (HVCs). If this is done, the carbon emitted as CO₂ could be below 5% of the total, which would achieve very low emissions to the atmosphere of around 0.2 t of CO₂ per ton of plastics instead of the 2.3 t of CO₂ from fresh fossil feedstock.⁸³

Nonetheless, although every screened study has assessed the impact of greenhouse gases emissions, other impacts are also important to track and mitigate environmental burdens.⁶² For instance, even for simpler “systemic material flow analysis”,⁸³ analysts involved with the development of chemical recycling technologies should quantitatively determine if it is worth using a catalyst to modify the blend of products and the rates of reaction and if a carrier gas can be used advantageously to reduce mass and heat transfer constraints, among other relevant technological points. As these questions have not been addressed by the published materials, it is very doubtful that the available numbers can indeed represent actual large-scale industrial operations.

Finally, to the best of our knowledge, LCA studies performed so far have not been integrated with the social aspects of the operations, including impact on quality of life for poor communities and activities of waste collectors. This is indispensable as most of the true social impacts of dumping ground, landfill, or toxic emissions from incinerators have been discussed very discretely. Additionally, assessment of end-of-life (EOL) consumer responsibility (e.g., separation and correct disposal of plastic materials), community engagement, local employment and development, and supplier relationships between value chain actors (e.g., recyclers, refineries, and plastic manufactures) are also key points when it comes to plastic EOL-related policies to lower environmental burden. Although there is not a consensus for social lifecycle assessments (S-LCAs), some preliminary studies^{84–89} and guidelines should be a good starting point.^{90–93}

CONCLUDING REMARKS AND RECOMMENDATIONS

LCA studies focused on chemical recycling via polyolefin pyrolysis were reviewed, and omissions and opportunities in this field were noticed. Regarding the pyrolysis of plastics specifically, LCA studies should focus on representativeness (temporal, geographical, technological), while pyrolysis experiments should focus on increasing the carbon conversion efficiency and using renewable energy sources in combination with the chemical recycling approach.

It is important to compare distinct chemical recycling strategies among themselves, instead of comparing with

dubious technological competitors that include mechanical recycling, landfill disposal, and incineration. Then, results of attributive LCA analyses should be compared to each other (preferably, without expansion), considering the plastic production based on recycled plastic streams, fossil raw materials, and renewable raw materials.

Additionally, it may be important to discuss the chemical recycling business model based on LCAs. For example, would it be better to build several small pyrolysis units in a region (avoiding the transportation of plastic waste) and then transport products to a postprocessing unit or to transport the plastic wastes to a large site and do the entire plastic transformation in a single place (remembering that plastic wastes present characteristic very low apparent densities and therefore occupy large volumes)?

Regarding good LCA practices, chemists, chemical engineers, and industrial engineers should be strongly encouraged to perform LCA analyses (or build and manage LCA inventories) as they have better knowledge of the process. When industrial data are not available (common when the technology is still under development and has a low technology readiness level (TRL)) and academic data are dispersed or also when too many variables affect the process simultaneously, it would be very interesting to carry out LCA analyses considering these differences, presenting the results with a possible margin (accounting for sensitivity or uncertainty), enriching the proposed analyses and making them more reliable.

Integrating LCA analysis to a process simulator tool to ensure a more reliable representation of a large-scale process can also constitute a good LCA practice, but it should be carefully taken into account that pyrolysis reactors give very different results depending on the process parameters and configuration.

Also LCAs should be better documented, particularly when system expansion is performed, so that the reader can reproduce the study independently and without considering the “avoided impacts”, in order to evaluate the process performance in more absolute terms and to optimize the chemical processes. As shown before, at the present stage, it is very difficult (or even impossible) to verify the published material independently and to compare the results provided by different authors.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.2c00265>.

Detailed version of Table 1 and definitions of impact abbreviations (XLSX)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

José Carlos Pinto – Programa de Engenharia Química/COPPE, Centro de Tecnologia, Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 68502, Brazil; orcid.org/0000-0003-2631-1811; Phone: +55 21 3938-8709; Email: pinto@peq.coppe.ufrj.br

Authors

Laura Pires Costa – Programa de Engenharia Química/COPPE, Centro de Tecnologia, Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 68502, Brazil; orcid.org/0000-0002-3663-3008

Débora Micheline Vaz de Miranda – Programa de Engenharia Química/COPPE, Centro de Tecnologia, Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 68502, Brazil; SENAI Innovation Institute for Biosynthetics and Fibers, SENAI CETIQT, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 21941-857, Brazil

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acssuschemeng.2c00265>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for financial support and scholarships.

REFERENCES

- (1) Liang, Y.; Tan, Q.; Song, Q.; Li, J. An analysis of the plastic waste trade and management in Asia. *Waste Management* **2021**, *119*, 242–253.
- (2) Dauvergne, P. Why is the global governance of plastic failing the oceans? *Global Environmental Change* **2018**, *51*, 22–31.
- (3) Browning, S.; Beymer-Farris, B.; Seay, J. R. Addressing the challenges associated with plastic waste disposal and management in developing countries. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2021**, *32*, 100682.
- (4) Brooks, A. L.; Wang, S.; Jambeck, J. R. The Chinese import ban and its impact on global plastic waste trade. *Science Advances* **2018**, *4*, No. eaat0131.
- (5) Alliance to End Plastic Waste targets plastic in the environment. *Recycling Today*. 2019, <https://www.recyclingtoday.com/article/alliance-to-end-plastic-waste-targets-plastic-in-environment/>, accessed 2021-02-11.
- (6) *Breaking the Plastic Wave: A Comprehensive Assessment of Pathways Towards Stopping Ocean Plastic Pollution*; Pew Charitable Trusts, 2020.
- (7) *Exploration chemical recycling - Extended summary*. CE Delft, 2020; https://cedelft.eu/wp-content/uploads/sites/2/2021/03/CE_Delft_2P22_Exploration_chemical_recycling_Extended_summary.pdf, accessed 2021-08-24.
- (8) Vogt, B. D.; Stokes, K. K.; Kumar, S. K. Why is recycling of postconsumer plastics so challenging? *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, *3*, 4325–4346.
- (9) Dogu, O.; Pelucchi, M.; Van de Vijver, R.; Van Steenberge, P. H.; D'hooge, D. R.; Cuoci, A.; Mehl, M.; Frassoldati, A.; Faravelli, T.; Van Geem, K. M. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, *84*, 100901.
- (10) Solis, M.; Silveira, S. Technologies for chemical recycling of household plastics—A technical review and TRL assessment. *Waste Management* **2020**, *105*, 128–138.
- (11) Al-Salem, S.; Antelava, A.; Constantinou, A.; Manos, G.; Dutta, A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management* **2017**, *197*, 177–198.
- (12) Butler, E.; Devlin, G.; McDonnell, K. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste and biomass valorization* **2011**, *2*, 227–255.
- (13) Chen, D.; Yin, L.; Wang, H.; He, P. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review. *Waste management* **2014**, *34*, 2466–2486.
- (14) Almeida, D.; Marques, M. d. F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros* **2016**, *26*, 44–51.
- (15) Anuar Sharuddin, S. D.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy conversion and management* **2016**, *115*, 308–326.
- (16) Miandad, R.; Barakat, M.; Aburizaiza, A. S.; Rehan, M.; Nizami, A. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection* **2016**, *102*, 822–838.
- (17) Hong, M.; Chen, E. Y.-X. Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3692–3706.
- (18) Lopez, G.; Artetxe, M.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *73*, 346–368.
- (19) Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste management* **2017**, *69*, 24–58.
- (20) Rahimi, A.; García, J. M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 1–11.
- (21) Singh, N.; Hui, D.; Singh, R.; Ahuja, I.; Feo, L.; Fraternali, F. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering* **2017**, *115*, 409–422.
- (22) Horodytska, O.; Valdés, F. J.; Fullana, A. Plastic flexible films waste management—A state of art review. *Waste management* **2018**, *77*, 413–425.
- (23) Vijayakumar, A.; Sebastian, J. Pyrolysis process to produce fuel from different types of plastic—a review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018**, *396*, 012062.
- (24) da Silva, D. J.; Wiebeck, H. Current options for characterizing, sorting, and recycling polymeric waste. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* **2020**, *36*, 284–303.
- (25) Kumar Jha, K.; Kannan, T.T.M. Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis—a review. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *37*, 3718–3720.
- (26) Kosloski-Oh, S. C.; Wood, Z. A.; Manjarrez, Y.; de los Rios, J. P.; Fieser, M. E. Catalytic methods for chemical recycling or upcycling of commercial polymers. *Materials Horizons* **2021**, *8*, 1084–1129.
- (27) Kumagai, S.; Nakatani, J.; Saito, Y.; Fukushima, Y.; Yoshioka, T. Latest trends and challenges in feedstock recycling of polyolefinic plastics. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2020**, *63*, 345–364.
- (28) Murthy, K.; Shetty, R. J.; Shiva, K. Plastic waste conversion to fuel: a review on pyrolysis process and influence of operating parameters. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2020**, 1–21.
- (29) Nanda, S.; Berruti, F. Thermochemical conversion of plastic waste to fuels: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2021**, *19*, 123.
- (30) Qureshi, M. S.; Oasmaa, A.; Pihkola, H.; Deviatkin, I.; Tenhunen, A.; Mannila, J.; Minkkinen, H.; Pohjakallio, M.; Laine-Ylijoki, J. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2020**, *152*, 104804.
- (31) Pohjakallio, M.; Vuorinen, T.; Oasmaa, A. *Plastic Waste and Recycling*; Elsevier, 2020; pp 359–384, DOI: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00013-X.
- (32) Thiounn, T.; Smith, R. C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 1347–1364.
- (33) Vollmer, I.; Jenks, M. J.; Roelands, M. C.; White, R. J.; van Harmelen, T.; de Wild, P.; van Der Laan, G. P.; Meirer, F.; Keurentjes, J. T.; Weckhuysen, B. M. Beyond mechanical recycling: Giving new life to plastic waste. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 15402–15423.
- (34) Lee, J.; Kwon, E. E.; Lam, S. S.; Chen, W.-H.; Rinklebe, J.; Park, Y.-K. Chemical recycling of plastic waste via thermocatalytic routes. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *321*, 128989.

- (35) Maafa, I. M. Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review. *Polymers* **2021**, *13*, 225.
- (36) Soni, V. K.; Singh, G.; Vijayan, B. K.; Chopra, A.; Kapur, G. S.; Ramakumar, S. Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 12763–12808.
- (37) Spreafico, C.; Russo, D.; Spreafico, M. Investigating the evolution of pyrolysis technologies through bibliometric analysis of patents and papers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2021**, *159*, 105021.
- (38) Zhang, F.; Zhao, Y.; Wang, D.; Yan, M.; Zhang, J.; Zhang, P.; Ding, T.; Chen, L.; Chen, C. Current technologies for plastic waste treatment: A review. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *282*, 124523.
- (39) Huang, J.; Veksha, A.; Chan, W. P.; Giannis, A.; Lisak, G. Chemical recycling of plastic waste for sustainable material management: A prospective review on catalysts and processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *154*, 111866.
- (40) Baytekin, B.; Baytekin, H. T.; Grzybowski, B. A. Retrieving and converting energy from polymers: deployable technologies and emerging concepts. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3467–3482.
- (41) De Smit, K.; Marien, Y. W.; Van Geem, K. M.; Van Steenberge, P. H.; D'hooge, D. R. Connecting polymer synthesis and chemical recycling on a chain-by-chain basis: a unified matrix-based kinetic Monte Carlo strategy. *Reaction Chemistry & Engineering* **2020**, *5*, 1909–1928.
- (42) Dogu, O.; Plehiers, P. P.; Van de Vijver, R.; D'hooge, D. R.; Van Steenberge, P. H.; Van Geem, K. M. Distribution Changes during Thermal Degradation of Poly (styrene peroxide) by Pairing Tree-Based Kinetic Monte Carlo and Artificial Intelligence Tools. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 3334–3353.
- (43) Harmon, R. E.; SriBala, G.; Broadbelt, L. J.; Burnham, A. K. Insight into polyethylene and polypropylene pyrolysis: Global and mechanistic models. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 6765–6775.
- (44) Luis, P. Exergy as a tool for measuring process intensification in chemical engineering. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 1951–1958.
- (45) Luis, P.; Van der Bruggen, B. Exergy analysis of energy-intensive production processes: advancing towards a sustainable chemical industry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 1288–1303.
- (46) Zhang, Y.; Ji, G.; Ma, D.; Chen, C.; Wang, Y.; Wang, W.; Li, A. Exergy and energy analysis of pyrolysis of plastic wastes in rotary kiln with heat carrier. *Process Safety and Environmental Protection* **2020**, *142*, 203–211.
- (47) Nimmegeers, P.; Parchomenko, A.; De Meulenaere, P.; D'hooge, D. R.; Van Steenberge, P. H.; Rechberger, H.; Billen, P. Extending multilevel statistical entropy analysis towards plastic recyclability prediction. *Sustainability* **2021**, *13*, 3553.
- (48) Klöpffer, W. *Background and future prospects in life cycle assessment*; Springer Science & Business Media, 2014.
- (49) Patel, M. K.; Bechu, A.; Villegas, J. D.; Bergez-Lacoste, M.; Yeung, K.; Murphy, R.; Woods, J.; Mwabonje, O. N.; Ni, Y.; Patel, A. D.; Gallagher, J.; Bryant, D. Second-generation bio-based plastics are becoming a reality—Non-renewable energy and greenhouse gas (GHG) balance of succinic acid-based plastic end products made from lignocellulosic biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2018**, *12*, 426–441.
- (50) Bishop, G.; Styles, D.; Lens, P. N. Environmental performance comparison of bioplastics and petrochemical plastics: A review of life cycle assessment (LCA) methodological decisions. *Resources, Conservation and Recycling* **2021**, *168*, 105451.
- (51) Reap, J.; Roman, F.; Duncan, S.; Bras, B. A survey of unresolved problems in life cycle assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2008**, *13*, 374–388.
- (52) Agostini, A.; Giuntoli, J.; Marelli, L.; Amaducci, S. Flaws in the interpretation phase of bioenergy LCA fuel the debate and mislead policymakers. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2020**, *25*, 17–35.
- (53) Hasan, M.; Rasul, M.; Khan, M.; Ashwath, N.; Jahirul, M. Energy recovery from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *145*, 111073.
- (54) Papari, S.; Bamdad, H.; Berruti, F. Pyrolytic conversion of plastic waste to value-added products and fuels: A Review. *Materials* **2021**, *14*, 2586.
- (55) Alhazmi, H.; Almansour, F. H.; Aldhfeeri, Z. Plastic Waste Management: A Review of Existing Life Cycle Assessment Studies. *Sustainability* **2021**, *13*, 5340.
- (56) Chen, C.-C.; Dai, L.; Ma, L.; Guo, R.-T. Enzymatic degradation of plant biomass and synthetic polymers. *Nature Reviews Chemistry* **2020**, *4*, 114–126.
- (57) Ügdüler, S.; Van Geem, K. M.; Roosen, M.; Delbeke, E. I.; De Meester, S. Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling. *Waste Management* **2020**, *104*, 148–182.
- (58) Al-Salem, S.; Evangelisti, S.; Lettieri, P. Life cycle assessment of alternative technologies for municipal solid waste and plastic solid waste management in the Greater London area. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *244*, 391–402.
- (59) Benavides, P. T.; Sun, P.; Han, J.; Dunn, J. B.; Wang, M. Life-cycle analysis of fuels from post-use non-recycled plastics. *Fuel* **2017**, *203*, 11–22.
- (60) Gear, M.; Sadhukhan, J.; Thorpe, R.; Clift, R.; Seville, J.; Keast, M. A life cycle assessment data analysis toolkit for the design of novel processes—A case study for a thermal cracking process for mixed plastic waste. *Journal of cleaner production* **2018**, *180*, 735–747.
- (61) *Life cycle assessment (LCA) for ChemCycling*. BASF. <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling/lca-for-chemcycling.html>, accessed 2021-08-24.
- (62) Jeswani, H.; Krüger, C.; Russ, M.; Horlacher, M.; Antony, F.; Hann, S.; Azapagic, A. Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery. *Science of The Total Environment* **2021**, *769*, 144483.
- (63) *Preliminary assessment of plastic waste valorization via sequential pyrolysis and catalytic reforming. System Analyses of High-Value Chemicals and Fuels from a Waste High-Density Polyethylene Refinery. Part 2: Carbon Footprint Analysis and Regional Electricity Effects, and Waste Polypropylene Plastic Recycling toward Climate Change Mitigation and Circular Economy: Energy, Environmental, and Techno-economic Perspectives*.
- (64) Ahamed, A.; Veksha, A.; Yin, K.; Weerachanchai, P.; Giannis, A.; Lisak, G. Environmental impact assessment of converting flexible packaging plastic waste to pyrolysis oil and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials* **2020**, *390*, 121449.
- (65) Somoza-Tornos, A.; Gonzalez-Garay, A.; Pozo, C.; Graells, M.; Espuña, A.; Guillén-Gosálbez, G. Realizing the potential high benefits of circular economy in the chemical industry: ethylene monomer recovery via polyethylene pyrolysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 3561–3572.
- (66) Zhao, X.; You, F. Consequential Life Cycle Assessment and Optimization of High-Density Polyethylene Plastic Waste Chemical Recycling. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 12167–12184.
- (67) Heydariaraghi, M.; Ghorbanian, S.; Hallajisani, A.; Salehpour, A. Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly-used polymers: Effect of fractionating column. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *121*, 307–317.
- (68) Jiang, G.; Sanchez Monsalve, D.; Clough, P.; Jiang, Y.; Leeke, G. A. Understanding the Dechlorination of Chlorinated Hydrocarbons in the Pyrolysis of Mixed Plastics. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 1576–1589.
- (69) Kol, R.; Roosen, M.; Ügdüler, S.; Van Geem, K. M.; Ragaert, K.; Achilias, D. S.; De Meester, S. Recent Advances in Pre-Treatment of Plastic Packaging Waste. *Curr. Top. Recycling* **2021**, DOI: 10.5772/intechopen.99385.
- (70) Kusenbergh, M.; Zayoud, A.; Roosen, M.; Thi, H. D.; Abbas-Abadi, M. S.; Eschenbacher, A.; Kresovic, U.; De Meester, S.; Van Geem, K. M. A comprehensive experimental investigation of plastic

waste pyrolysis oil quality and its dependence on the plastic waste composition. *Fuel Process. Technol.* **2022**, *227*, 107090.

(71) Civancik-Uslu, D.; Nhu, T. T.; Van Gorp, B.; Kresovic, U.; Larrain, M.; Billen, P.; Ragaert, K.; De Meester, S.; Dewulf, J.; Huysveld, S. Moving from linear to circular household plastic packaging in Belgium: Prospective life cycle assessment of mechanical and thermochemical recycling. *Resources, Conservation and Recycling* **2021**, *171*, 105633.

(72) Perugini, F.; Mastellone, M. L.; Arena, U. A life cycle assessment of mechanical and feedstock recycling options for management of plastic packaging wastes. *Environmental Progress* **2005**, *24*, 137–154.

(73) Veksha, A.; Ahamed, A.; Wu, X. Y.; Liang, L.; Chan, W. P.; Giannis, A.; Lisak, G. Technical and environmental assessment of laboratory scale approach for sustainable management of marine plastic litter. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *421*, 126717.

(74) Schwarz, A.E.; Ligthart, T.N.; Godoi Bizarro, D.; De Wild, P.; Vreugdenhil, B.; van Harmelen, T. Plastic recycling in a circular economy; determining environmental performance through an LCA matrix model approach. *Waste Management* **2021**, *121*, 331–342.

(75) Iribarren, D.; Dufour, J.; Serrano, D. P. Preliminary assessment of plastic waste valorization via sequential pyrolysis and catalytic reforming. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **2012**, *14*, 301–307.

(76) Demetriou, A.; Crossin, E. Life cycle assessment of paper and plastic packaging waste in landfill, incineration, and gasification-pyrolysis. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **2019**, *21*, 850–860.

(77) Khoo, H. H. LCA of plastic waste recovery into recycled materials, energy and fuels in Singapore. *Resources, Conservation and Recycling* **2019**, *145*, 67–77.

(78) Faraca, G.; Martinez-Sanchez, V.; Astrup, T. F. Environmental life cycle cost assessment: Recycling of hard plastic waste collected at Danish recycling centres. *Resources, Conservation and Recycling* **2019**, *143*, 299–309.

(79) Gracida-Alvarez, U. R.; Winjobi, O.; Sacramento-Rivero, J. C.; Shonnard, D. R. System analyses of high-value chemicals and fuels from a waste high-density polyethylene refinery. Part 2: carbon footprint analysis and regional electricity effects. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 18267–18278.

(80) Meys, R.; Frick, F.; Westhues, S.; Sternberg, A.; Klankermayer, J.; Bardow, A. Towards a circular economy for plastic packaging wastes—the environmental potential of chemical recycling. *Resources, Conservation and Recycling* **2020**, *162*, 105010.

(81) Bora, R. R.; Wang, R.; You, F. Waste polypropylene plastic recycling toward climate change mitigation and circular economy: energy, environmental, and technoeconomic perspectives. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16350–16363.

(82) Pires da Mata Costa, L.; Micheline Vaz de Miranda, D.; Couto de Oliveira, A. C.; Falcon, L.; Stella Silva Pimenta, M.; Guilherme Bessa, I.; Juarez Wouters, S.; Andrade, M. H. S.; Pinto, J. C. Capture and Reuse of Carbon Dioxide (CO₂) for a Plastics Circular Economy: A Review. *Processes* **2021**, *9*, 759.

(83) Industrial Transformation 2050 - Pathways to Net-Zero Emissions from EU Heavy Industry. *Material Economics*. 2019; <https://materialeconomics.com/publications/industrial-transformation-2050>, accessed 2021-08-24.

(84) Reinales, D.; Zambrana-Vasquez, D.; Saez-De-Guinoa, A. Social Life Cycle Assessment of Product Value Chains Under a Circular Economy Approach: A Case Study in the Plastic Packaging Sector. *Sustainability* **2020**, *12*, 6671.

(85) Ekener-Petersen, E.; Finnveden, G. Potential hotspots identified by social LCA—part 1: a case study of a laptop computer. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2013**, *18*, 127–143.

(86) Spierling, S.; Knüpfper, E.; Behnsen, H.; Mudersbach, M.; Krieg, H.; Springer, S.; Albrecht, S.; Herrmann, C.; Endres, H.-J. Bio-based plastics—A review of environmental, social and economic impact assessments. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *185*, 476–491.

(87) Arena, U.; Ardolino, F.; Di Gregorio, F. Technological, environmental and social aspects of a recycling process of post-consumer absorbent hygiene products. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *127*, 289–301.

(88) Valente, C.; Brekke, A.; Modahl, I. S. Testing environmental and social indicators for biorefineries: bioethanol and biochemical production. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2018**, *23*, 581–596.

(89) Ibáñez-Forés, V.; Bovea, M. D.; Coutinho-Nóbrega, C.; de Medeiros, H. R. Assessing the social performance of municipal solid waste management systems in developing countries: Proposal of indicators and a case study. *Ecological indicators* **2019**, *98*, 164–178.

(90) Ramos Huarachi, D. A.; Piekarski, C. M.; Puglieri, F. N.; de Francisco, A. C. Past and future of Social Life Cycle Assessment: Historical evolution and research trends. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *264*, 121506.

(91) Kühnen, M.; Hahn, R. Indicators in social life cycle assessment: a review of frameworks, theories, and empirical experience. *Journal of Industrial Ecology* **2017**, *21*, 1547–1565.

(92) Petti, L.; Serreli, M.; Di Cesare, S. Systematic literature review in social life cycle assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2018**, *23*, 422–431.

(93) Bonilla-Alicea, R. J.; Fu, K. Evaluation of a challenge-derived social life cycle assessment (S-LCA) framework. *International Journal of Sustainable Engineering* **2021**, *14*, 1680.

Apêndice B

Descrição das patentes investigadas

1. Methodology

The literature investigation regarding the chemical recycling of plastic waste via pyrolysis proved to be very extensive. As an example, the search employing the keywords *((pyrolysis AND ("plastic\$" OR "polymer*" OR "plastic\$ waste") AND recyc*))* using Web of Science as database, resulted in 864 documents from 1991 to march 2019, as shown in Figure 1.

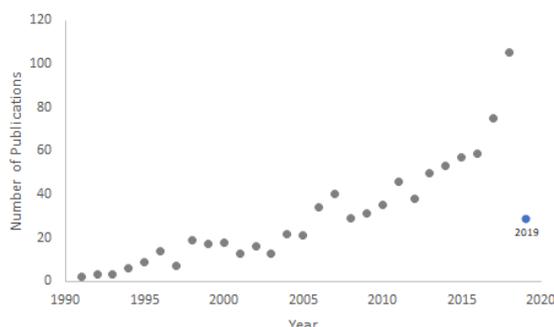


Figure 1: Published documents about pyrolysis of waste plastic by year (1991-Mar/2019) (Source: Web of Science Database – Accessed in March 12th 2019).

Faced with this vast number of documents found, a search strategy encompassing the main studies involving this subject was proposed. The approach was composed for two phases, the investigation about the players who are active in this area and a technological analysis evolving the search for patents.

The first phase was constituted by the investigation of the main players acting in this area. To this phase, 37 players (listed in Table 1) were found and their activities, acting field/sector and patents published were reported in a table containing all the relevant information presented in Table 2. The collected topics about their patents are presented in Table 3.

Table 1: Investigated players.

Assignee and Players	Country	Sector
Agilyx	USA	Recycling and waste
Akzo Nobel Chemicals BV	Netherlands	Chemical Industry
Alphakat	Germany	Recycling and waste
AZ ECO Energy	Not found	Not found
Balboa	USA	Recycling and waste
BASF	Germany	Chemical Industry
Beston	China	Recycling and waste
BP Chemicals	United Kingdom	Chemical Industry
Cassandra Oil	Sweden	Recycling and waste
CFP Group/Recycling Energy CO	Japan	Recycling and waste
Cynar Plt	United Kingdom	Recycling and waste
ExxonMobil	USA	Energy/Oil and Gas
Future Energy Investments Pty	Australia	Recycling and waste
GreenMantra	Canada	Recycling and waste
Henan Doing	China	Recycling and waste
Huayin Group	China	Recycling and waste

Table 1 continued from previous page

Assignee and Players	Country	Sector
Klean Industries	Canada	Recycling and waste
NiuTech	China	Recycling and waste
NKT	Denmark	Power cables and photonics
Oil from Waste Ltd	Not found	Not found
PARC	USA	Recycling and waste
Plastic Energy	Spain	Recycling and waste
Plastic2Oil	USA	Recycling and waste
Pyrolyse Kraftanlagen PKA	Not found	Not found
Pyrolyx AG	Germany	Recycling and waste
Recenso	Germany	Recycling and waste
Recyc Tech Ltd	United Kingdom	Recycling and waste
Renewlogy	USA	Recycling and waste
RES Polyflow	USA	Recycling and waste
Resynergy	Not found	Recycling and waste
Sabic	Saudi Arabia	Chemical Industry
Suez UK	French	Recycling and waste
Tellus Technology	USA	Recycling and waste
Toshiba	Japan	Multistage
Vadxx	USA	Recycling and waste
Ze-gen	USA	Recycling and waste

Table 2: Collected information about the main investigated players.

Player	Foundation
Web Site	Keywords Search
Country	Number of results
Activities	Search Date
Sector	Logo

Table 3: Collected information about the investigated published patents.

Player	Status
Code	Title
Author	Abstract
Applicant	Downloaded
Priority year	Claims

The study was based on determination of the main focus of the patents and in download the documents. The patents were classified as presented in Table 4.

The search results regarding the technological prospection were obtained between November of 2018 and February 23th of 2019. This report only summarizes the acquired data.

The second phase of this project was constituted by a technological analysis. As observed in the literature research, the number of patents evolving pyrolysis of plastic waste was huge.

Table 4: Description of the patents' classification.

Code	Classification	Description
0	Repeated patent	Some patents are presented with more than 1 code, so the repeated patents were identified.
1	Pyrolysis Process	Patents related to the pyrolysis process of plastics.
1.1	Process/Layout	Patents related to the layout of pyrolysis process.
1.2	Process/Other equipments	Patents related to the other equipments used in pyrolysis process.
1.3	Process/NOT PLASTIC	Patents related to the pyrolysis process of other materials (e.g., biomass).
1.4	Process/Other plastics	Patents related to the pyrolysis process of out of scope plastics (e.g., PET, PVC).
2	Catalyst	Patents related to the catalyst.
2.1	Catalyst/Synthesis	Patents related to the catalyst synthesis.
2.2	Catalyst/Using	Patents related to the catalyst use.
2.3	Catalyst/Regeneration	Patents related to the catalyst regeneration.
2.4	Catalyst/Limitation	Patents related to the catalyst limitation.
3	Other Process	Patents related to other process related to plastic recycling, excluding pyrolysis (e.g., Gasification, etc).
4	Unrelated subject	Patents unrelated with chemical recycling.
5	GP Translated/Not Available	Not available patents (e.g., recent patents) or translated patents by Google Patents.

To this step, the search was conducted using Google Patents as platform. The keyword sets employed were (*"pyrolysis" AND ("plastic" OR "plastic waste")*) AND *Assignant*, using the "player's name".

2. Data

In order to organize and compare the information, tables containing all relevant data of the reviews, discriminated in Section 1, and patents identified as important for the bibliometric analysis were created.

2.1. Patents

The complete report present a table with deep specified data related to patents.

Table 5: Patents Country Codes.

CC	Country	CC	Country
AU	Australia	EP	European Patent Office
BE	Belgium	ES	Spain
BR	Brazil	GB	United Kingdom
CA	Canada	JP	Japan
CH	Switzerland	KR	Korea (South)
CN	China	RU	Russian Federation
DE	Germany	US	United States of America
DK	Denmark	WO	WIPO ¹
EA	Eurasian Patent Organization		

¹WIPO - World Intellectual Property Organization

3. Players and Patents

Table 6 shows the total number of patents detected to each player analyzed, representing 595 patents. The huge number was detected, however it could be necessary to give more attention to these data as the search often return some patents with different country codes containing the same subject and idea. Due to short time attributed to this particular project, we decided to deep our efforts to study the main players selected, but the last column represents the number of patents after a brief filtering carried out over the "Classification" step, summarized graphically in Figure 2.

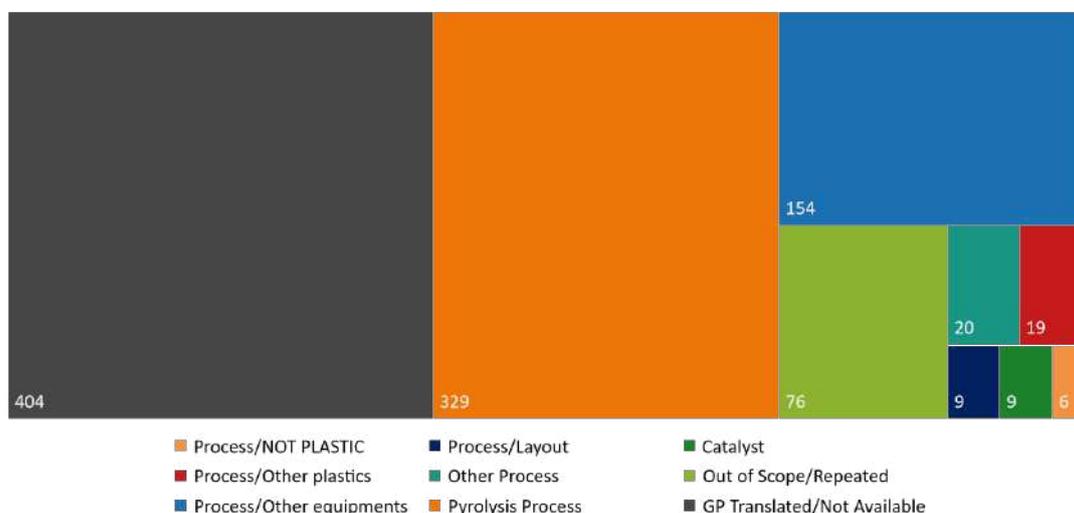


Figure 2: Published patents about pyrolysis and their classification according to Table 4.

The vast majority of the patents identified had been published in non-English languages (neither Portuguese or Spanish), being available mainly in the German, Chinese, Korean or Japanese languages, which limited the reading and in-depth understanding of patents. However, even with this limitation it was possible to understand the main ideas transmitted by patents, which did not compromise the study.

It is impressive the vast number of players acting in this field, aiming the plastic recycling. It is also important to report that the goal of this project was strictly related to pyrolysis techniques applied to flexible plastics films, such as PE and PP, considering the influence of some possible contaminants, as PVC. Still, the presented Tables contain pyrolysis of other plastics, such as tyres waste, because we think that the mechanism and the apparatus could be similar and could serves as a basis for discussion and the pyrolysis apparatus could be adapted, considering their interest for flexible plastics, mainly.

Table 6: Number of patents for each player investigated.

Assignee & Players	Country	Sector	# Patents ^a	# Patents ^b
1 Toshiba	Japan	Multistage	243	219
2 Henan Doing	China	Recycling & waste	126	117
3 NiuTech	China	Recycling & waste	44	44
4 Sabic	Saudi Arabia	Chemical Industry	37	19
5 ExxonMobil	USA	Energy/Oil & Gas	26	9
6 BP Chemicals	United Kingdom	Chemical Industry	18	3
7 BASF	Germany	Chemical Industry	16	6
8 RES Polyflow	USA	Recycling & waste	9	3
9 AZ ECO Energy	Not found	Not found	7	2
10 Beston	China	Recycling & waste	7	7
11 Agilyx	USA	Recycling & waste	6	6
12 Alphakat	Germany	Recycling & waste	6	5
13 Cynar Plt	United Kingdom	Recycling & waste	5	3
14 Plastic Energy	Spain	Recycling & waste	5	1
15 Cassandra Oil	Sweden	Recycling & waste	4	0
16 CFP Group/Recycling Energy CO	Japan	Recycling & waste	4	4
17 RECYC TECH Ltd	United Kingdom	Recycling & waste	4	4
18 Future Energy Investments Pty	Australia	Recycling & waste	3	2
19 NKT	Denmark	Other ^c	3	1
20 PARC	USA	Recycling & waste	3	3
21 PYROLYSE KRAFTANLAGEN PKA	Not found	Not found	3	2
22 Vadxx	USA	Recycling & waste	3	3
23 SUEZ UK	French	Recycling & waste	2	2
24 AKZO NOBEL CHEMICALS BV	Netherlands	Chemical Industry	1	1
25 Balboa	USA	Recycling & waste	1	1
26 GreenMantra	Canada	Recycling & waste	1	1
28 Huayin Group	China	Recycling & waste	1	1
29 Klean Industries	Canada	Recycling & waste	1	1
30 OIL FROM WASTE Ltd	Not found	Not found	1	1
31 Plastic2Oil	USA	Recycling & waste	1	1
32 Pyrolyx AG	Germany	Recycling & waste	1	1
33 Renewlogy	USA	Recycling & waste	1	1
34 Tellus Technology	USA	Recycling & waste	1	1
35 Recenso	Germany	Recycling & waste	0	0
36 Resynergy	Not found	Recycling & waste	0	0
37 Ze-gen	USA	Recycling & waste	0	0
Total number of patents			594	475

^a Total number of patents (without analysis); ^b Total number of patents after the classification process (considering mainly pyrolysis process); ^cPower cables and photonics.

Figure 3 shows the number of patents published by the selected players since 1967. The diagram shows that the interest for this subject is recurrent, specially from 90's onwards. In addition, the huge number of published patents recently, may be an indicative of the increasing interest about plastic waste pyrolysis. It could be closely related to the constant plastic pollution concerns and by the great possibility to ban the plastic materials, mainly those applied to single-use.

Figure 4 shows the number of patents published by the selected players. The diagram shows

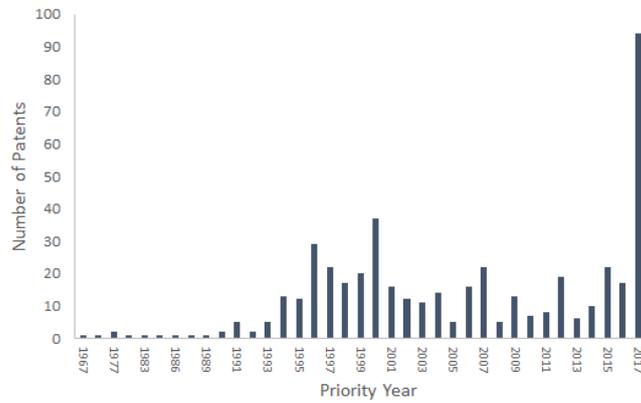


Figure 3: Published patents about pyrolysis of waste plastic by year related to the 37 players selected (1967 to Feb/2019).

that different actors are interested in this subject and many of them act as funders, such as Toshiba, one of the investors of the Sapporo's unit in Japan.

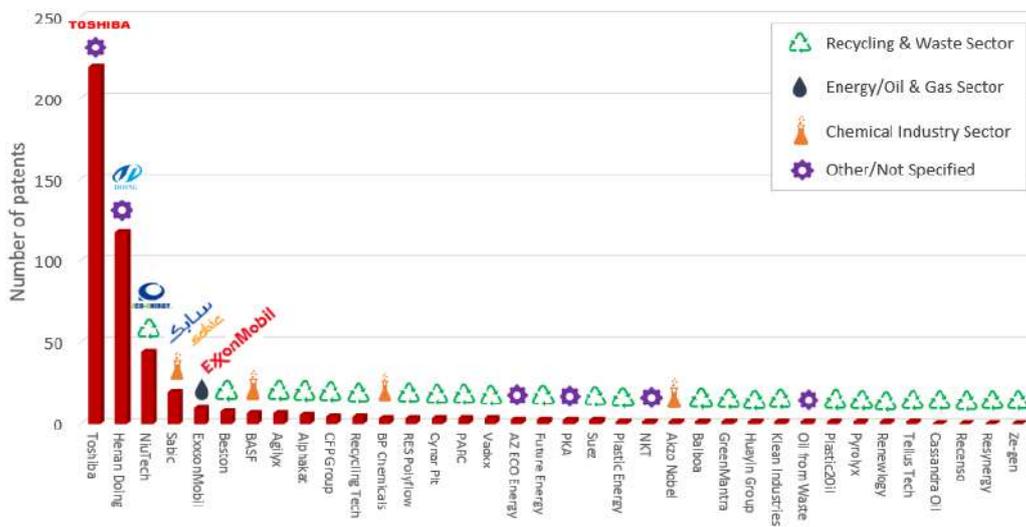


Figure 4: Published patents about pyrolysis of waste plastic by the players selected.

4. Patents Monitoring

"New patent activity indicates several efforts are underway to convert recycled plastics into oil products through pyrolysis technologies." - ?

4.1. Patents: An overview

In this section some patents found in the will be reported. The main aspects are summarized as follow.

The most recent published patents by Sabic and Solvay companies, in 2018 and 2019 respectively.

- **Patent US20190002664A1 (2019)** - *Process for producing waxes and liquid fuels from waste plastic*

The patent assigned by Solvay S.A. registers a process for producing waxes and liquid fuels from waste plastic in two ways, showed in the embodiment presented in Figures 5 and 6 with a deep description.

Figure 5 shows that the mixed plastic feed 1 is introduced in the pretreatment 2 where the plastic pieces are shrunked, part of the foreign material 3 is removed by elutriation and optionally at least part of the free water 4 is removed. Air 5 is optionally used for these operations. The mixed product leaving the pretreatment 6 is introduced in the melting device 8. An auxiliary liquid 7 is added. The product is liquefied by heating to a predefined temperature. The gases produced by the increase of temperature and/or by the decomposition of some components of the plastic and/or by the reaction of decomposition products are vented by 9. The air introduced with the mixed plastic feed is also vented. The foreign impurities not soluble are separated by decantation and optionally filtration giving low density 10 and high density 11 impurities. The liquefied product 12 is sent to the reaction chamber 14 with the hot catalyst 13 coming from the regenerator. An auxiliary gas 12a is introduced in the reaction chamber in order to purge the condensed matter flux 16 produced in the reaction chamber. The vapor flux 15 is sent to the condensation area not shown in the present figure. The condensed matter flux 16 is sent to the regenerator 19 where air 17 is injected. The regeneration increases the temperature of the catalyst 13 which is recycled to the reaction chamber. The gases produced by the reaction and the ashes 18 are extracted and sent to the effluent gas treatment not shown in the figure.

In a second embodiment the process is operated as in Figure 6. The mixed plastic feed 21 is introduced in the pretreatment 22 where the plastic pieces are shrunked, part of the foreign material 23 are removed by elutriation using air 23a. The shrunked mixed plastic flow 24 is introduced in the dryer 25 where at least part of the free water 26 is removed. Air 26a is optionally used for these operations. The mixed product leaving the pretreatment 27 is introduced in the melting device 28. An auxiliary liquid 27a is added. The product is liquefied by heating to a predefined temperature. The gases produced by the increase of temperature and/or by the decomposition of some components of the

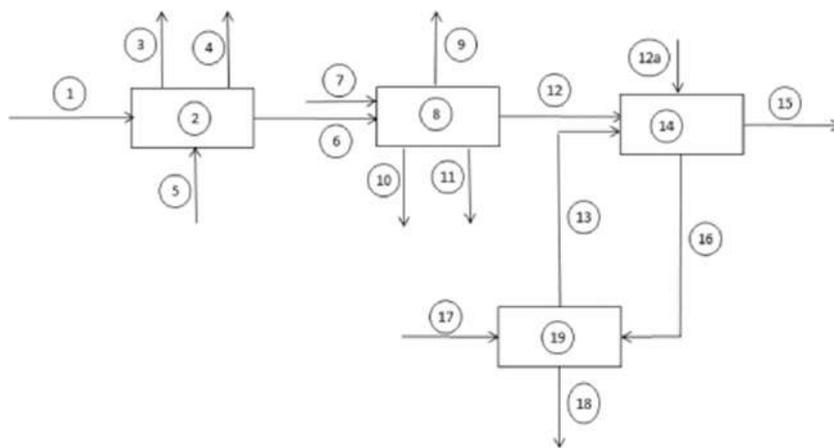


Figure 5: Part 1 - Apparatus registered by Solvay S.A. - Patent US20190002664A1 (2019).

plastic and/or by the reaction of decomposition products are vented by 29. The air introduced with the mixed plastic feed is also vented. The foreign impurities not soluble are separated by decantation and optionally filtration giving low density 30 and high density 31 impurities. The liquefied product 32 is sent to the reaction chamber 34 with the hot catalyst 33 coming from the regenerator. And auxiliary gas 32a is introduced in the reaction chamber in order to purge the condensed matter flux 36 produced in the reaction.

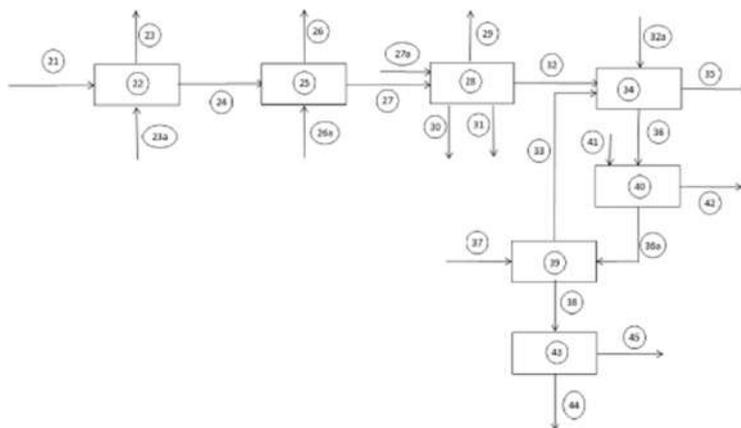


Figure 6: Part 2 - Apparatus registered by Solvay S.A. - Patent US20190002664A1 (2019).

Plastics suitable in the process of the present invention are for example polyolefins and polystyrene, such as high density polyethylene, low density polyethylene, polypropylene and polystyrene. Mixed plastics mostly constituted of polyolefin and polystyrene are preferred. In this context “mostly constituted ” is to be understood such that the

concentration of the polyolefin and the polystyrene in the mixed plastic is above 50% by weight, more preferably above 75% by weight, each based on the total weight of the dry mixed plastic. The mixed plastic may be constituted of polyolefin and polystyrene. Preferably, the mixed plastic contains less than 99.5% by weight, more preferably less than 99% by weight of polyolefin and polystyrene, based on the total weight of the dry mixed plastic. Other plastics, such as polyvinylchloride, polyvinylidene chloride, polyethylene terephthalate, polyurethane (PU), acrylonitrile - butadiene - styrene (ABS), nylon and fluorinated polymers are less desirable. If present in the waste plastic, they are preferably present in a minor amount of less than 50% by weight, preferably less than 30% by weight, more preferably less than 20% by weight, even more preferably less than 10% by weight of the total weight of the dry waste plastic. Preferably, the individual content of any less desirable plastic is less than 5% by weight, more preferably less than 2% by weight based on the total weight of the dry waste plastic.

In a preferred embodiment the solid comprising the catalyst is circulated between the cracking reactor and the regenerator. Most preferably, the temperature and flow of the circulating catalyst are adjusted to obtain a pre-selected temperature in the cracking reactor. The temperature obtained in the reactor in case of adiabatic operation is the result of balance between the hot catalyst (flow and temperature) and the cold fluxes (plastic mix heating, cracking and vaporization of the products). The overall cracking reaction is endothermic and its extent results from the kinetic mainly influence by the catalyst nature, catalyst amount (catalyst/plastic ratio) and the temperature. The catalyst nature influence the selectivity and activity of the cracking (in term of gaseous, gasoline, diesel, kerosene, wax and coke and unconverted plastic fractions) the catalyst amount and the temperature. For example the plastic mix is introduced at a defined temperature and flow in a reaction chamber operating adiabatically. A hot catalyst stream is introduced in the reaction chamber at a relative flow rate versus the plastic mix in such a way to obtain the fixed temperature. The catalyst, the coke and the unconverted material are sent to a regenerator where air is introduced and the coke and unconverted material are burnt rising the temperature of the catalyst. The temperature in the regenerator usually is from 600 to 1000 °C., preferably from 650 to 800 °C. The pressure in the regenerator may slightly exceed the pressure in the reaction chamber. Flue gas is separated from particles entrained from the fluidized bed in a cyclone. The catalyst usually contains at least a FCC (fluid catalytic cracking) catalyst. Preferred are equilibrated FCC catalysts. Other catalysts such as SiO_2 , $SiO_2Al_2O_3$, zeolite, etc. may be added to modulate the cracking activity and adjust the waxes to fuel ratio. The hot catalyst recovered at the regenerator is preferably recycled to the reaction chamber. The catalyst recovered at the regenerator may include unburnt material. Unburnt material includes the mineral impurities introduced with the plastic material. It also includes the products of the reaction of those impurities with the impurities produced by the cracking reaction or in the regeneration reaction. Examples of impurities produced by the cracking reaction are HCl , HBr , HF , SO_2 , H_2S , CO_2 , etc.

- **Patent WO2018069794A1 (2018)** - *Maximizing high-value chemicals from mixed plastic using different steam-cracker configurations*

The patent assigned by Sabic Global Technologies registers a process for producing

The register also reports the importance of using hydrogen in the pyrolysis unit: "The use of hydrogen in the pyrolysis unit 10 can have beneficial effects of i) reducing the coke as a result of cracking, ii) keeping the catalyst used (if any) in the process in an active condition, iii) improving removal of chloride from stream 11 such that the hydrocarbon product stream 12 from pyrolysis unit 10 is substantially dechlorinated with respect to mixed plastics stream 11, which minimizes the chloride removal requirement in units downstream of the pyrolysis unit 10, iv) hydrogenating of olefins, v) reducing diolefins in hydrocarbon product stream 12, vi) helping operate the pyrolysis unit 10 at reduced temperatures for same levels of conversion of mixed plastics stream 11 in the pyrolysis unit 10, or combinations of i) -vi)."

The operational conditions are also reported: "The pyrolysis processes in the pyrolysis unit 10 may be low severity or high severity. Low severity pyrolysis processes may occur at a temperature of 250 °C to 450 °C, alternatively 275 °C to 425 °C, or alternatively 300 °C to 400 °C, may produce pyrolysis oils rich in mono- and di-olefins as well as a significant amount of aromatics, and may include chloride compounds. High severity pyrolysis processes may occur at a temperature of 450 °C to 750 °C, alternatively 500 °C to 700 °C, or alternatively 550 °C to 650 °C, may produce pyrolysis oils rich in aromatics, and may include chloride compounds".

Another important consideration presented by this particular patent, is related to the pyrolysis results considering the catalytic steam cracker, employing two arrangements: 80% spent FCC catalyst + 20% ZSM-5 zeolite catalyst and 65% spent FCC catalyst + 35% ZSM-5 zeolite catalyst and there contents and their respectively results.

- **Patent US9493713 (2016)** - *Systems and methods for conditioning synthetic crude oil*

The patent registers systems and methods for conditioning synthetic crude oils are provided herein. The systems and methods described herein subject the synthetic crude to one or more process solutions to provide conditioned synthetic crude exhibiting (see in Figure 8).

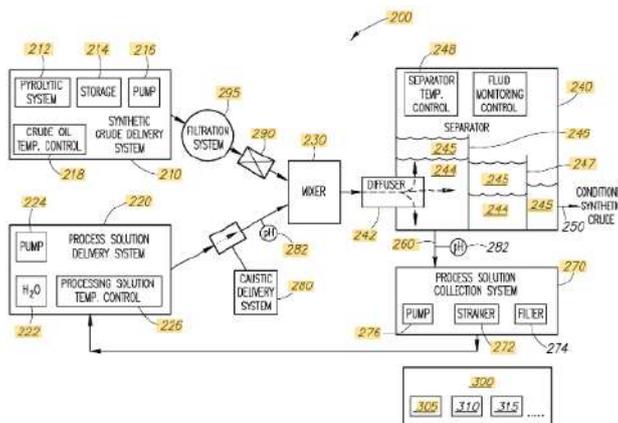


Figure 8: Apparatus registered by Agilyx - Patent US9493713.

Agilyx Inc., Beaverton, Oregon, is building the company’s first production facility to convert polystyrene (PS) foam cups, packaging materials and Styrofoam into styrene monomer. The 10-ton-per-day plant will be near Portland, Oregon. The company also has patented a method to convert mixed plastic scrap to an intermediate crude oil feedstock where hydrocarbon gases generated from plastic scrap are transferred to a proprietary back-end system and condensed to liquid. Agilyx is working with waste service providers, municipalities, refiners and private and public enterprises to develop closed-loop industrial solutions for mixed plastic scrap.

- **Patent US9365775 (2016)** - *Waste recycling system*

YAGS LLC of Evanston, Illinois, has developed a portable reactor system for pyrolysis of waste plastic materials. The recycling system consists of two reactor sections with a connecting conduit (see Figure 9). The company says the equipment can be operated directly where scrap plastics are generated or collected and can be scaled up quickly. Methods converting the plastic materials into fuel and other useful materials are also provided.

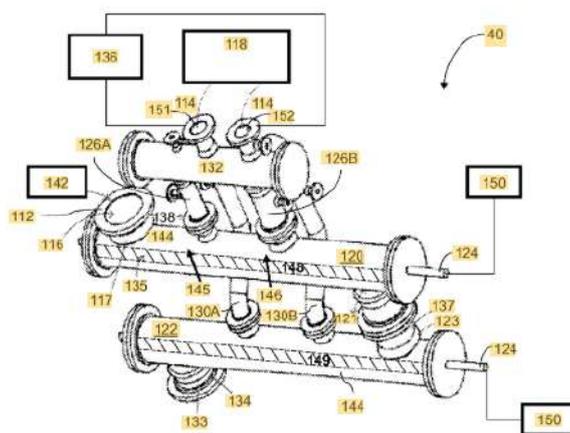


Figure 9: Apparatus registered by Yags - Patent US9365775.

- **Patent EP3079877A1 (2016)** - *A Process to Recycle Expandable Plastic Materials and an Expandable or Expanded Plastic Material Obtainable Thereby*

It is about the developing of a mechanical system for recycling expandable plastics, such as PS, is the subject of a patent application published by Sulzer Chemtech AG, Winterthur, Switzerland. It includes an extruder, a mixer/heat exchanger and a melt pump. The expansion agent is “substantially contained” and reused, the application states. The system is designed for reprocessing off-spec material and upgrading expandable PS.

- **Patent US20170008194A9 (2017)** - *Process and device for introducing additive materials in a receptacle at the area of highest pressure*

Erema Engineering Recycling Maschinen und Anlagen GmbH, Ansfelden, Austria, has developed a new way to add highly viscous additives to scrap plastic flakes (see Figure 10).

The system includes a receiving receptacle with a mixing tool and a feeding mechanism. The feeding mechanism introduces the additives into the bottom of the receptacle.

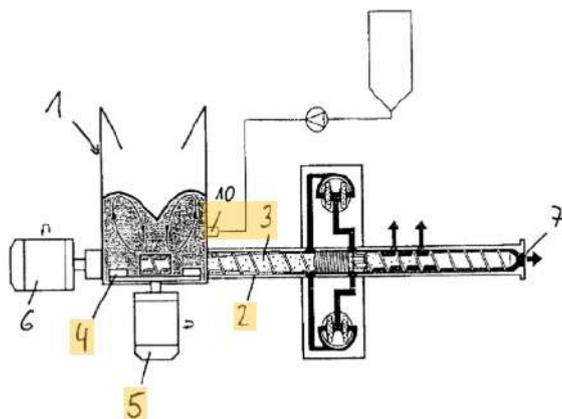


Figure 10: Apparatus registered by Erema - Patent US9493713.

- **Patent US20170080603 (2017)** - *Method and Apparatus for Recycling Packaging Material*

Saperatec GmbH of Bielefeld, Germany, has developed a system for recycling multilayer plastic packaging containing at least one layer of metal. Scrap material is placed in a vat that contains a separation fluid composed of at least one swelling agent and carboxylic acid. A sieving/filtration device removes the metal and plastic from the fluid.

- **Patent US8344195 (2013)** - *Process for producing fuel from plastic waste material by using dolomite catalyst*

J. Srinakruang (Thailand, Individual Inventor) developed a way to pyrolysis (330-400 °C) plastic waste (PE, PP, PS). The resulting liquid is first subjected to a semi-batch catalytic cracking reaction over a dolomite catalyst to obtain high quality oil for fuel (mainly light and heavy naphtha).

- **Patent US2012261247 (2012)** - *Conversion of waste plastics material to fuel*

Cynar Plastics Recycling Ltd. developed the mechanism to pyrolysis in an oxygen-free atmosphere (240-280 °C) to provide pyrolysis gases followed by conversion to diesel and kerosene.

- **Patent US5414169 (1995)** - *Method of obtaining hydrocarbon oil from waste plastic material or waste rubber material and apparatus for carrying out the method*

Mazda Motor Corp. has developed a thermal cracking of waste plastic/rubber followed by acid catalysis.

- **Patent WO1992004423A3 (1990)** - *Monomeric recovery from polymeric materials*

Akzo Nobel provided a plastic recovery process that converts mixed plastic wastes into monomer feedstock with minimal, if any, amounts of solid carbon (char) and

non-monomeric liquid products. The primary product from the process is ethylene based on the composition of typical polymeric plastic wastes. A product gas containing about 50 volume percent ethylene has been produced from a mixed polymer feedstock. The product gas can be fed to an ethylene purification plant to produce the high purity feedstock for polymerization or other uses using known technology. More particularly, the process is characterized by high heating rates and short residence times.

Other relevant patents follow in the next tables, from Table 7 to Table 10.

Table 7: Relevant patents in the field of pyrolysis to waste recycling.

Player	Code	Priority date	Title
Sabic Global Technologies, B.V.	WO2018127812A1	05/01/2017	Conversion of waste plastic through pyrolysis to high value products like benzene and xylenes
Sabic Global Technologies, B.V.	WO2018025104A1	01/08/2016	A catalytic process of simultaneous pyrolysis of mixed plastics and dechlorination of the pyrolysis oil
Sabic Global Technologies, B.V.	US20160362609A1	25/02/2014	Process for converting mixed waste plastic (mwp) into valuable petrochemicals
Sabic Global Technologies, B.V.	US20180002609A1	29/06/2016	Plastic Pyrolysis
Sabic Global Technologies, B.V.	WO2018127813A1	05/01/2017	Conversion of waste plastic to propylene and cumene
Sabic Global Technologies, B.V.	WO2018025103A1	01/08/2016	Dechlorination of mixed plastics pyrolysis oils using devolatilization extrusion and chloride scavengers
Sabic Global Technologies, B.V.	WO2018055555A1	22/09/2016	An integrated process configuration involving the steps of pyrolysis, hydrocracking, hydrodealkylation and steam cracking

Table 8: Relevant patents in the field of pyrolysis to waste recycling.

Player	Code	Priority date	Title
RECYCLING TECHNOLOGIES Ltd	US1009386082	20/02/2013	Process and apparatus for treating waste comprising mixed plastic waste
BASF	US5731483A	20/07/1993	Recycling of plastics in a steam cracker
BASF	GB1575053A	25/05/1976	Low temperature pyrolysis of polyolefins to give liquid and gaseous hydrocarbons
EXXON	US3449458A	01/11/1967	Oxidative dehydrogenation and cracking in molten beds

Table 9: Relevant patents in the field of pyrolysis to waste recycling.

Player	Code	Priority date	Title
OIL FROM WASTE Ltd	GB2502126A	01/11/1967	Thermal decomposition of waste plastic/Processing waste
OIL FROM WASTE Ltd	WO2013171510A1	01/11/1967	polymeric material
Plastic Advanced Recycling Corp	US5811606A	23/11/1995	Process and equipment for treatment of waste plastics
Plastic Advanced Recycling Corp	US5700751A	23/11/1995	Catalyst for treatment of waste plastics and method of manufacturing the same
GREENMANTRA RECYCLING TECH Ltd	US8664458B2	15/07/2010	Method for producing waxes and grease base stocks through catalytic depolymerisation of waste plastics
AKZO NOBEL CHEMICALS BV	WO1992004423A3	23/08/1990	Monomeric recovery from polymeric materials

4.2. Plastic to Fuel Market: An overview

Another important reference used as a base of this project and to build this report was made by ?. This document brings up the main facilities and their operational conditions. The total number of locations with environmental approvals were 87, the earliest Facility had 17 years

Table 10: Relevant patents in the field of pyrolysis to waste recycling.

Player	Code	Priority date	Title
BP Chemicals Ltd	US5821395A	16/06/1994	Waste processing
BP Chemicals Ltd	US5364995A	05/03/1991	Polymer cracking
BP Chemicals Ltd	WO2005061673A1	22/12/2003	Process for cracking polymers
NKT AS	US4578184A	23/12/1981	Process for non-destructive separation of mixtures containing plastics scrap
PKA	WO1991005834A1	10/10/1989	A method for disposal of waste substances
PKA	US5170725A	17/04/1991	Method and system of pyroprocessing waste products, particularly scrap metal, adulterated by organic components
PKA	US4557204A	18/05/1983	Process and apparatus for treating waste materials

(in 2017), the average tonnes ter day (TPD) was 80 and the average metres from residential areas found was 504. The companies evaluated and their main information follow summarized in Table 11.

As can be seen, the information regarding the plastic to fuel market using pyrolysis as technology is obscure and strongly limited. Most of relevant data, such as maturity and plant capacity, are omitted. Data related to the products and their quality, processes hindrances and the main influences of the catalysts employed are also unclear.

Table 11: Plastic to fuel market overview. Source: ?

Facility	Location	Foundation	Scale	Feedstock	Capacity	Products	Amount
Aglyx	Oregon, US	2004	Demonstration scale plant	Waste plastic	3,000 tonnes per year	Synthetic Crude Oil	16,000 barrels
Recycling Technologies	Swindon, UK	NS*	Demonstration scale plant: RT7000 Intend to upscale: 7,000 tpa	Waste plastic (from MRFs)	NS*	Plaxx™	NS*
Cynar	Almeria, SP Seville, SP Avonmouth, UK Portlaoise, UK	NS*	Operational plants	Waste plastic	6,000 tpa	Fuel	5.7 million litres per year
GB Energy	45 plants across the world	2005	Operational plants	Waste streams	10 tonnes per day	Liquid fuel Gas Solid/char	700-900 litresb 50-100 kgb 30-50 kgb
GGI	Japan	NS*	NS*	Plastics	NS*	NS*	NS*
Global Renewables	New York, US	NS*	Commercial plant	Plastics	NS*	Light crude oil	1.5-3 million gallons per year
Klean Industries	Japan Germany Canada	2000 NS* NS*	Commercial plant Demonstration scale plant Demonstration scale plant	Mixed waste	15,000 tpa	High liquid fuel Energy Solid residue	8.75 million litres 4MWe 3,000 tpa
PARC	Jiangsu Province, CN	NS*	2 Operational plants	NS*	10,000 tpa	NS*	NS*
Plastic2Oil (JBI)	US	NS*	3 operational plants	Waste Plastic	NS*	NS*	NS*
Pyrocrat Systems	20 plants worldwide	NS*	Operational plants	Waste Plastic	3 to 48 tpd	NS*	NS*
Vadxx	Ohio, US	2015	Operational plant	Waste Plastic	25,000 tpa	NS*	NS*
Cassandra Oil	Sweden Jerez, SP	NS*	Pilot scale Commercial plant	NS*	NS*	NS*	NS*

Table 11 continued from previous page

Facility	Location	Foundation	Scale	Feedstock	Capacity	Products	Amount
MK Aromatics	India	NS*	Pilot scale	NS*	NS*	NS*	NS*
PK Clean	Utah, US	NS*	Operational plant	NS*	NS*	NS*	NS*
RES Polyflow	US	NS*	Pilot scale Intend to upscale: 100,000 tpa	NS*	NS*	NS*	NS*

*Not Specified

4.3. Main Pyrolysis Technologies

Figure 11 illustrates the main known pyrolysis technologies. Their inputs, outputs capacities and types of reactor are also informed some times. Most of information could not be update because the data are strongly limited. Siemens and ConTherm not work anymore.

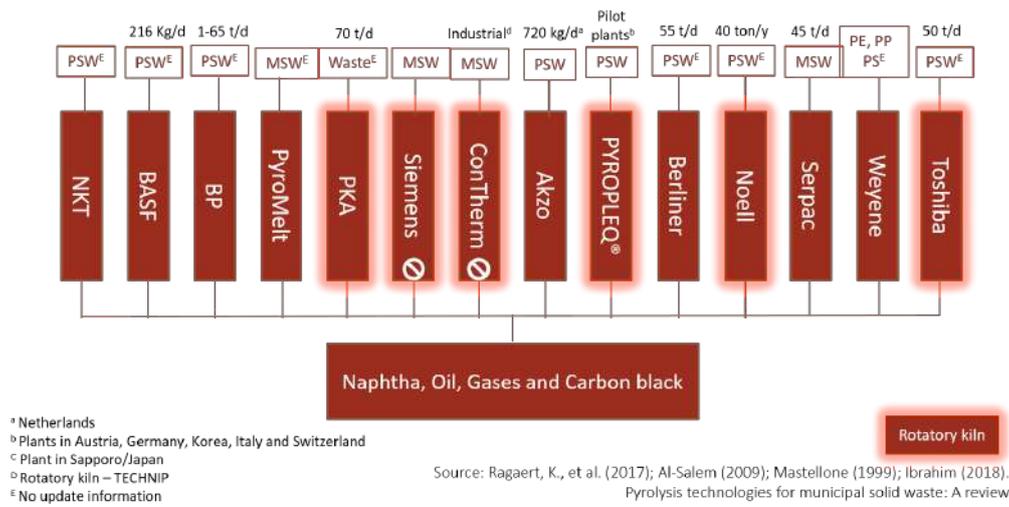


Figure 11: Main known pyrolysis technologies and specifications.

Table 12 present the specifications of KEU, Wayene, Toshiba, Berliner and Noell processes.

Table 12: Pyrolysis technologies and specifications. Source:?

Technology name	Operating conditions	Notes	Reference
PYROPLEQ®	Top = 450–500 °C Input: PSW (post consumer mixtures)	Pyrolysis in an externally heated rotary drum and gas combustion at 1200 °C Plants in Austria, Germany, Korea, Italy and Switzerland	-
Akzo	Input: PSW (rich in PVC) Outputs: HCl, CO, H ₂ , CH ₄ , other hydrocarbons (depending on the feedstock) and fly ash	Fast pyrolysis based on a circulating fluidized bed system (two reactors) with subsequent combustion. Capacity: 30 Kg/h Plants in Netherlands	Tukker et al. (1999)
ConTherm®	Top = 500–550 °C Input: MSW and automotive shredder residues (ASR) and up to 50% PSW	Rotary kilns supplied by TECHNIP Combusts the gas directly in a pulverized coal (PC)-fired Boiler Capacity: 100 kt/year	Malkow (2004)
NRC	Input: PVC waste Output: purified calcium chloride (instead of HCl)	Pyrolysis with subsequent metal extraction technology	-

Table 13 present the specifications of PKA and PyroMelt processes.

Figure 12 present the scheme of BP Chemicals process. This plant is located in Scotland since 1997 and its capacity is unknown, but can vary between 400 (?) to 25,000 (?) tonnes/year.

Table 13: Pyrolysis technologies and specifications. Source:?

Technology name	Operating conditions	Notes	Reference
PKA	Top = 500–550 °C (45-60 min). Input: waste Outputs: CO/H ₂ rich fuel gas; char containing minerals and metals are used as a fuel, a sorbent (i.e. activated carbon) or a raw material in brick production	The pyrolysis occurs in an externally heated rotary kiln.	PKA (2002) Malkow (2004)
PyroMelt	Input: MSW, hazardous waste, ASR and post-consumer plastic waste Top=500-600 °C	Combines pyrolysis and slagging combustion Developed by ML Entsorgungs und Energieanlagen GmbH	Juniper (2005)

The specifications of this process follow below:

- Size reduction is required;
- Reactor: fluidized bed;
- Absence of air;
- Operational Temperature: 500 °C;
- HCl (from PVC) is neutralized with solid lime adsorbent;
- Products: 85% liquid and 15% gas (C1, C2, C3).
- The input specifications are presented in Table 14

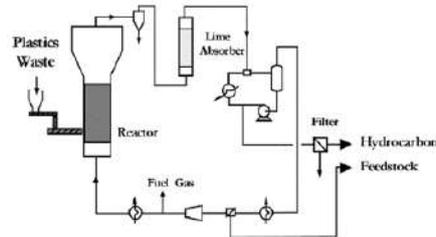
Table 14: BP polymer cracking process input specifications.

Material	Unit	Normal	Maximum limit
Polyolefins	wt%	80	Minimum 70
PS	wt%	15	Maximum 30
PET	wt%	3	Maximum 5
PVC	wt%	2	Maximum 4
Total plastic content	wt%	92	Minimum 90
Ash	wt%	2	Maximum 5
Moisture	wt%	0.5	Maximum 1
Metal pieces	wt%	–	Maximum 1
Size	mm	1–20	
Bulk density	kg m ⁻³	400	300

Figure 13 present the scheme of BASF process. This plant is located in Ludwigshafen, Germany since 1994 and its capacity is 15,000 tonnes/year. Is classified as pilot plant.

The specifications of this process follow below:

Figure 12: BP pyrolysis technology. Source:?



- Mixed PSW is grinded, and separated from metals and agglomerated materials;
- Multi-stage melting and reduction process;
- HCl separated out in this process is absorbed and processed in the hydrochloric acid production plant.
- Major part of the chlorine present in the input (e.g. from PVC) is converted into saleable HCl. Minor amounts come available as $NaCl$ or $CaCl_2$ effluent.

Figure 13: BASF pyrolysis process.

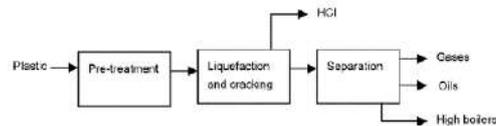


Figure 14 present the scheme of NKT process and their specifications follow below:

- Input: PSW (especially for the case of PVC cable waste);
- Operational Temperature=375 °C; Pop=2-3 bars
- Outputs: Free dioxins, chlorine, metals, plasticizers and liquid waste streams (all streams are recycled within the system); small volume of carbon dioxide;
- Initial pretreatment step involves separating light plastics (PP, PE, etc.) and other materials (e.g. wood, metals);
- Mixed PVC building waste containing metals, sand, soil, PE, PP, wood and rubber waste have been successfully treated.

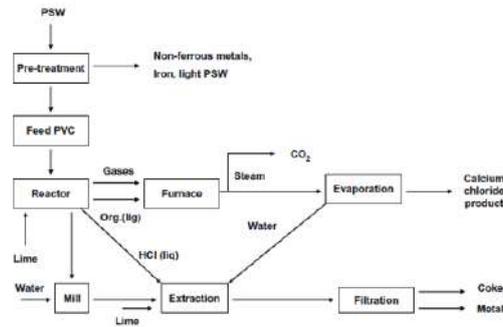


Figure 14: NKT pyrolysis process diagram.

Table 15: Examples of commercial and semi-commercial pyrolysis system. Source: R E Hester, R M Harrison (2013 – Waste as a resource).

Company	Location	Capacity	Reactor Type	Feedstock	Output
Pacific Pyrolysis	Sydney, Australia	10 ton/d	Rotary kiln	Biomass and wastes	Biochar
Splainex Ltd	Netherlands	20 ton/d	Rotary kiln	Tyres	Tyre-oil and gas
Kouei Industries	Vancouver, Canada	16 ton/d	Fixed bed/batch	Tyres	Tyre-oil, char and gas
Toshiba	Sapporo, Japan	38 ton/d	Rotary kiln	Mixed plastics	Pyrolysis oil
MCC Ltd	Yukaki, Japan	1-2 ton/d	Fixed bed/batch	Mixed plastics	Pyrolysis oil
Mogami-Kiko Co. Ltd.	Yamagata, Japan	1-2 ton/d	Fixed bed/batch	Mixed plastics	Pyrolysis oil

4.4. Commercial and semi-commercial system

As informed before, complete data about pyrolysis system facilities are not available, but literature provides us good information, such as informed in Table 15.

Figure 15 illustrates the scheme of Mogami-Kiko plant and their specifications. The same representation may be find in Figure 16, the SPR system, previously presented in this report.

Another data (Table 16), presented by ? shows 4 new facilities with some specifications (although the data are very limited), Royco, Altis, Gossler Evitec, Changing World Techniques.

Table 17 presents some pyrolysis processes and their specifications, such as operational temperature, inputs and outputs.

Table 18 presents some catalytic pyrolysis processes and their specifications, such as operational temperature, catalysts used, inputs and outputs.

Table 17: Industrial facilities for plastic thermal degradation. Source: ?.

Process	Temperature, °C	Feedstock, %	Yield
PYROPLEQ	450-500	PW, MSW	energy
Akzo Nobel	700-900	PVC rich PW	HCl, CO, H ₂ , CH ₄
PKA-Kiener	450-500	PW, MSW	Gas, energy
Siemens - KWU	450-500	PE, PP, PS	65% gas, 35% solid residue
DBA process	450-500	PW	energy
Kobe Steel	450-500	PW	oil and gas
Ebara	unknown	PW	energy
Mogami-Kiko	unknown	PP (67), PE (33)	79% oil, 12% gas
Hitacho-Zosen	unknown	PE (55), PP (28), PS (17)	84% oil, 10% gas, 6% solid residue
Royco Beijing	unknown	PE, PP, PS, waste oils	87% oil, 10% gas, 3% solid residue
Chiyoda process	unknown	PW	50% oil, 16% gas, 34% solid residue

Table 18: Industrial facilities for plastic catalytic cracking. Source: ?.

Process	Temperature, °C	Catalyst	Feedstock	Yield
Zadgaonkar	350	unknown	PE, PP, PS, PVC, PET	75% oil, 20% gas, 5% coke
Smuda	350	Ni-silicate, Fe-silicate	PE, PP, PS, PVC, PET	95% oil
T-technology	390-420	unknown	PE, PP, PS	78% oil
Fuji	390	HZSM5	PE, PP, PS	75% oil
Amoco	490-580	unknown	PE, PP, PS	oil, gas
Mazda	200-450	Al ₂ O ₃ , ZrCl ₄	ASR, PE, PP, PS, PU, ABS	60% oil
Nikko	200-250	Metal catalyst	PW	80% oil
Reentech	350-400	Al-silicate	PE, PP, PS, PVC	75% oil, 15% gas, 10% solid residue
NanoFuel	270-370	HY	PP, PE, biomass	94% oil
Thermofuel/Cynar	350-425	Metal catalyst	PE, PP, PS	oil, gas, coke
Fuji process	400	HZSM5	PE, PP, PS, PET, PC	85% oil

tonnes per year.

4.5. Players acting in the pyrolysis to waste recycling field

4.5.1. Plastic2Oil®



Country: USA

Is a clean energy company that offers technology to recycle waste plastic into liquid fuels,

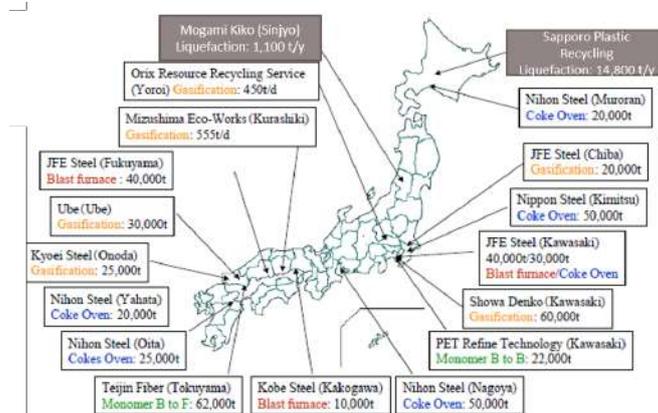


Figure 17: Large Scaled Chemical Recycling Facilities in Japan.

and dirty fuel into clean diesel⁴. Has 3 small operational facilities in the USA.

Characteristics

- The P2O processor accepts **unwashed, unsorted waste plastics**;
- Optimal feedstock includes **polyethylene and polypropylene**;
- **4,000 lbs/h of plastic feedstock** per machine at the Company's Niagara Falls, NY (around 1.8 Kg/h);
- Conversion ratio for waste plastic into fuel: **around 86%**;
- 1 gallon of fuel is extracted from 8.3 lbs. of plastic (around 3.8 Kg);
- The processor uses its own off-gases as fuel (approximately 10-12% of process output); **minimal energy is required** to run the machine;
- 2-4% is Petcoke (Carbon Black): a **high BTU fuel**;
- The process operates at **atmospheric pressure**;
- The reusable catalyst is produced economically;
- The **fuel produced is refined and separated** without the high cost of a distillation tower;
- **Fuel is ready for sale** (without the need for further refinement);
- Can produce a range of fuel products, without further refining (Figure 18):
 - i) No. 2 Fuel: Diesel, Petroleum Distillate;
 - ii) No. 6 Fuel: heavy fuel;

- iii) Naphtha: light fuel;
- iv) Petcoke (Carbon Black);
- v) Off-Gases: butane, propane and hydrogen (to be used in the P2O process).



Figure 18: Range of fuel products of P2O process. Source: <http://www.plastic2oil.com/site/fuel-products>.

Figure 19 shows the reactors and the processor used in the Plastic2Oil® facility.



Figure 19: Pictures of the P2O facility. Source: <http://www.plastic2oil.com/site/news-releases-master/2013/06/13/jbi-inc-announces-completion-of-its-third-plastic2oil-processor>.

Patents related

- **US20170073584A1 (2011) - System and process for converting plastics to petroleum products**

The patent registers a system and process for converting plastics and other heavy hydrocarbon solids into retail petroleum products are provided. The plastics are processed by melting, pyrolysis, vapourization, and selective condensation, whereby final in-spec petroleum products are produced. The system provides a reactor for subjecting the plastics to pyrolysis and cracking hydrocarbons in the plastics to produce a plastics vapour comprising hydrocarbon substituents; one or more separation vessels for separating the plastics vapour into hydrocarbon substituents based on boiling points of the hydrocarbon substituents; one or more condensers for condensing the hydrocarbon substituents into one or more petroleum products; and means for collecting the one or more petroleum products. Fuels generated during the process can be recycled for use upstream in the process. The apparatus proposed is presented in Figure 20.

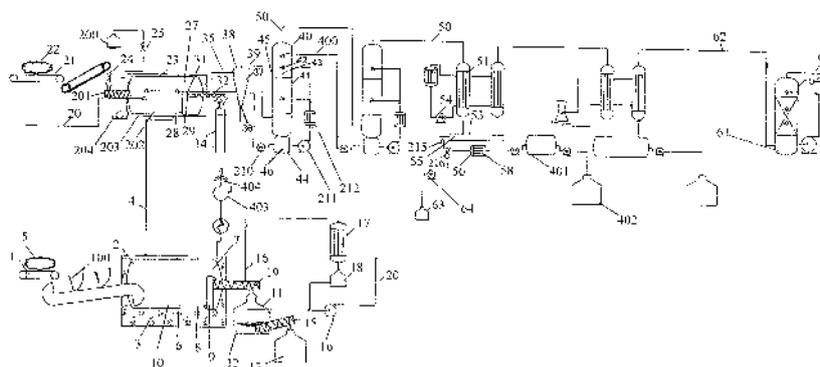


Figure 20: Apparatus registered by Plastic2Oil Inc. - Patent US20170073584A1.

This technology processes solid waste plastics by melting (250-340 °C), pyrolysis (340-445 °C), vaporization, and selective condensation, whereby final in-spec petroleum products are reproduced (diesel, gasoline, furnace fuel, kerosene, propane, butane, ethane or methane).

4.5.2. CFP Group & Recycle Energy Co., LTD.



Country: Japan

Developed a equipment to recycle waste plastics into fuel and industrial naphtha effectively².

²<https://recycle-corp.com/english/philosophy.php>

Characteristics

- Capacity: **8000 kg/d** of waste plastics can be converted into 8000 L of the cracked oil;
- Feedstock: **PE/PP/PS plastics** (PVC and PET are unsuitable; PE is among the best material for converting into diesel rich oil) and multi-layer plastic of such PE/PA/PP/PS;
- The cracked oil from waste plastics can be utilized as a fuel for power generator;
- **CFP's patent technology**: the cracked oil does not solidify even at low temperature;
- **Continuous and batch feeding** are possible;
- **No requirement of external utility source**: the cracked oil can be utilized for and cover all the burner fuel of the reactor and the power source of facilities by generating electricity with it. The off-gas can be utilized as gas burner fuel for reactor.
- **Diesel power generator**: 1 L of cracked oil generates approximately 4 - 5kW of electricity.

Figure 21 illustrates the process and the products of CFP Group.



Figure 21: Products and process of CFP Group. Source: <https://recycle-corp.com/english/img/2018english.pdf>.

Figures 22 to 24 present the Waste Plastic-to-Oil Conversion and Power generation Plant of CFP Group in Japan, South Africa and Malaysia, respectively, and their specifications.



Facility	Waste Plastic-to-Oil Conversion and Power generation Plant
Pre-treatment	Hand sorting conveyer, Washer, Rubbing Drying machine, Extruder
Oil conversion plant	4 ton / day Generator: 2 units of 535KW diesel power generator
Location	Ranzan-cho, Hiki-gun, Saitama, Japan
Feed Stock	Mainly dirty film plastic(PE/PP/PS) from food factory
Usage of the cracked oil	Oil Burner fuel, Generator fuel
Usage of off gas	Gas Burner fuel

Figure 22: Waste Plastic-to-Oil Conversion and Power generation Plant in Japan. Source: http://www.cfp-eco.com/e/group/waste_div_ranzan.php.



Project	Funded by JICA (Japan International Cooperation Agency)
Facility	Waste Plastic-to-Oil Conversion and Power generation Plant
Pre-treatment	Washer, Crusher, Extruder
Oil conversion plant	500kg/day pilot plant
Generator	150kva diesel power generator
Location	Cape Town, Republic of South Africa The Kraaifontein Waste management facility

Figure 23: Waste Plastic-to-Oil Conversion and Power generation Plant in South Africa. Source: http://www.cfp-eco.com/e/group/waste_div_capetown.php



Facility	Waste Plastic-to-Oil Conversion Plant
Pre-treatment	Extruder
Oil conversion plant	4000kg / day Generator: 500KW(under planning)
Location	Johor, Malaysia
Feed Stock	Crushed PE
Usage of the cracked oil	Fuel for Generator, Reactor Oil Burner, Forklift and trial to other diesel engine
Usage of the off-gas	Fuel for Reactor Gas Burner

Figure 24: Waste Plastic-to-Oil Conversion and Power generation Plant in Malaysia. Source: http://www.cfp-eco.com/e/group/waste_div_johor.php

Patents related

Two patents may be cited in this section:

- **JP2012188663A (2011) - Apparatus and method for catalytically cracking and liquefying plastic**

The patent registers an apparatus and method for catalytically cracking and liquefying plastics, which is simple in process and can achieve high energy efficiency. SOLUTION: In the apparatus for catalytically cracking and liquefying plastics which catalytically cracks plastics to produce oil such as low-boiling oil, a heat-insulating gate, which includes a heat-insulating plate for blocking heat transfer from a reaction vessel to a raw material charging column, is disposed so as to be openable and closable at a predetermined position in the middle of a raw material flow path from a raw material charging port of the raw material charging column to the reaction vessel. There is also provided the method for cracking and liquefying plastics using the apparatus for catalytically cracking and liquefying plastics. Thus, raw material plastics charged from the raw material charging port can be reliably prevented from melting in the process of being charged into the reaction vessel and from adhering to the inner wall surface of the raw material flow path, and the catalytic cracking and liquefaction of plastics can be thereby achieved with high efficiency.

- **JP2016060800A (2014) - Waste plastic liquefaction processing apparatus**

The patent provide a waste plastic liquefaction processing apparatus in which the amount of molten waste plastic in the thermal decomposition kettle is maintained within a predetermined range, and the thermal decomposition of the molten waste plastic is carried out efficiently.

The apparatus includes a thermal decomposition kettle for thermally decomposing a waste plastic and producing a decomposition gas, and a condenser for cooling and liquefying the decomposition gas obtained by the thermal decomposition kettle to produce a regeneration oil. To the thermal decomposition kettle, a molten waste plastic is fed and there is provided therein a liquid level measurement unit for controlling the liquid level of the molten waste plastic in the thermal decomposition kettle, and the liquid level measurement unit has a plurality of thermometers as well as having the positions of the temperature measurement part of said thermometers each placed in a different position in respect of the height direction. The liquid level position of the molten waste plastic in the thermal decomposition kettle is maintained within a predetermined range by grasping the position of the liquid level by the change in the temperature of the respective thermometers and controlling the feed of the molten waste plastic.

4.5.3. Oil from Waste Ltd

It was not found relevant information about Oil from Waste Ltd, but we found one patent related to the pyrolysis process, such as further described bellow.

Patents related

- **Patent WO2013171510A1 (1967)** - *Thermal decomposition of waste plastic/Processing waste polymeric material*

A method and apparatus are described in which waste polymeric material is processed to produce liquid hydrocarbon. Waste polymeric material is fed to a twin screw reactor, where the waste polymeric material is heated to a temperature at which the waste polymeric material is thermally decomposed. Liquid hydrocarbon obtained from the thermal decomposition of the waste polymeric material is collected, suitably by condensation.

- Input: Waste polymeric material (thermoplastics, thermosets, elastomers and synthetic fibers.)
- Pyrolysis system: Continuous
- Pre-treatment: PVC have to be eliminated, solid inorganic Impurities may be removed
- Fed technology: pre-melt metered feed similar to a screw extruder
- Layout: comprises a twin-screw (the twin-screw reactor comprises at least two conveying screws placed side by side with their longitudinal or conveying axes generally parallel to one another, optionally contained within a reactor body, comprising a longitudinally extending channel, the longitudinal axis of which is generally parallel to the axes of the screws. In certain embodiments, either or each conveying screw comprises multi-zoned mixing elements, optionally comprising a longitudinally extending geometrically profiled twin bore channel with staged independently temperature-controlled zones.), reactor, a feeder for feeding waste polymeric material to the twin-screw reactor, a heater for heating the waste polymeric material in the twin-screw reactor to a temperature at which the waste polymeric material is thermally decomposed, and a collector for collecting liquid hydrocarbon obtained from the thermal decomposition of the waste polymeric material.
- Heat source: Electric heater
- Reactor configuration: twin screw reactor
- Conversion: Waste polymer to liquid hydrocarbon
- Gas: Vacuum or inert gas (N₂)
- Pressure: 1 atm or vacuum
- Operational temperature: 450 - 650 °C
- Catalyst: Pd-ZSM-5 and Cu-ZSM-5, ZFM-11 and ZFM-48
- Catalyst Layout: Physics Mixture
- Products: Liquid (pentane, hexane, heptane, octane, nonane, decane, undecane, dodecane, methanol, ethanol, isopropanol, butanol, formaldehyde and styrene.)

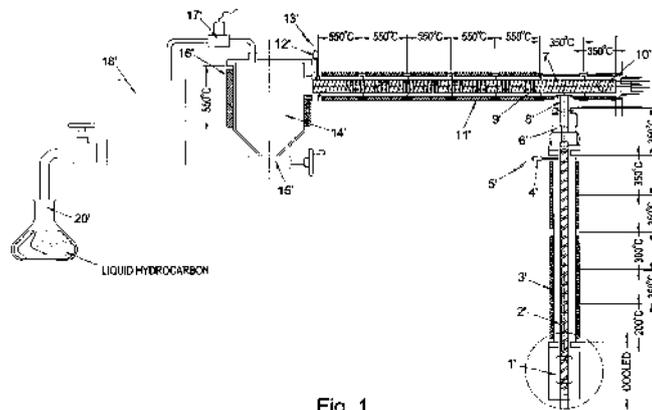


Fig. 1

Figure 25: Apparatus registered in Patent WO2013171510A1 (1967).

- Complementary Information: The catalyst is recovered by filtration in the liquid product.

The readable³ ones were deeply studied and the information listed in Table ?? was collected.

All the found information related to the process (feedstock/input, process, contaminants, pre-treatment, feed technology, technology, process/layout description and heat source), operational conditions (gas, pressure, temperature, heat rate and residence time), specific facts about catalysts (name/type, catalyst layout, ratio cat:fed, lifetime, coke generation, inhibition causes and limitants) and outputs (products, by-products, quantity). Also, additional information relevant to this study was mentioned.

4.5.4. Agilyx



Country: USA

Is the first company to convert polystyrene (PS) foam cups, packaging materials and Styrofoam into styrene monomer. Figure 26 illustrates the facility located in Portland, Oregon with a capacity of 10 ton/d.

³The patents written in English, Portuguese or Spanish languages. Some patents were registered in non-English language (unreadable), such as Korean, Japanese, German and Chinese. The translation offered by GOOGLE TRANSLATOR was extremely limited, which prejudiced the understanding of them. In these cases, we were not able to register all the information and the analysis was restricted to comprehensive data only.

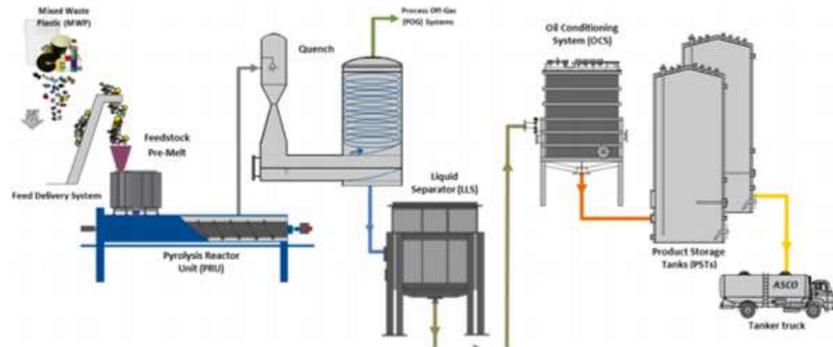


Figure 26: Scheme of Agilyx facility.

Patents related

- **US4919686A (1986)** - *Process for the pyrolytic production of synthetic gas*
 - Input: selected segregated post-consumed waste materials
 - Pyrolysis system: Continuous
 - Contaminants: Paper is possible
 - Layout: A method for the pyrolytic production of synthetic gas from components of solid materials, including selected segregated post-consumed waste materials, within a pyrolytic gasifier operably heated by an associated furnace, which includes the steps of: preparing the materials for use as furnace fuel; preparing the materials for use as pyrolytically decomposable gassifier fuel by material preparation means; conveying the materials from the material preparation means to material segregation means by material conveying means operably associated therebetween; segregating the materials into selected segregated components of the gassifier fuel by the material segregation means; delivering the components of gasifier fuel into a desired gasifier fuel formula component ratio by gasifier fuel delivery means so as to comprise a gasifier fuel formula mixture; and compacting the gasifier fuel mixture by compacting means operably connected to gasifier fuel delivery means, so as to substantially eliminate entrapped oxygen and nitrogen within the gasifier fuel mixture which prevents the potential for oxygenated combustion thereof, and assists in producing a clean product of synthetic gas.
 - Heat source: Combustion
 - Capacity: 100 tons/h
 - Reactor Configuration: combined furnace-pyrolytic gasifier
 - Conversion: Mixed plastic to crude oil
 - Reaction: Depolymerization
 - Inert gas: Nitrogen
 - Pressure: atmospheric

- Operational temperature:: 400 to 530 °C
- Product: synthetic gas
- No complementary information. Pre-treatment, fed Technology, limitants/disadvantages, maturity/scale, heat rate, residence time, catalyst information, amount of products and by-products were not available or were not specified.

• **Patent US7758729 (2010) - System for recycling plastics**

Agilyx Corp. and Plas2Fuel Corp. developed a system where the plastic material is placed in a treatment chamber and heated to 270-375 °C that results in pyrolytic cracking in absence of oxygen. A vacuum removes vapor (pyrolyzed inorganic species and gaseous organic species) from the chamber. The vapor is contacted with a pH buffered aqueous media resulting in condensation of gaseous organic species contained within the vapor. Chlorine and bromine are separated from the oil end-product (see Figure 27).

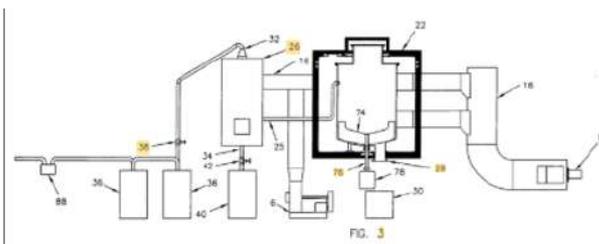


Figure 27: Apparatus registered by Plas2Fuel Corp - Patent US7758729.

As observed in Figure 28, three variables may affect the plastic material 54 inside reaction chamber 22, namely, temperature, pressure and dwell time. Referring again to the system as shown, after the water vapor has left the system 10, the processing profile may be changed to a second set of predetermined conditions in which the predetermined temperature may be, for example, in a range of 270 to 330°C., such as a temperature of 300° C., with the pressure unchanged. At this temperature and pressure set point, chlorine in the polyvinylchloride (PVC) polymer chain will dehydro-dechlorinate, and chlorine gas and hydrochloric acid vapor will be released from reactor 22. These species will encounter vapor treatment vessel 26 and will, at this point in the processing profile, remain in the gas phase and continue as vapor until reaching fume scrubber 36. After the vapor enters fume scrubber 36 the species will be absorbed.

After the water vapor has left the system 10, the processing profile may be changed to a second set of predetermined conditions in which the predetermined temperature may be, for example, in a range of 270 to 330°C., such as a temperature of 300° C., with the pressure unchanged. At this temperature and pressure setpoint, chlorine in the polyvinylchloride (PVC) polymer chain will dehydro-dechlorinate, and chlorine gas and hydrochloric acid vapor will be released from reactor 22. These species will encounter vapor treatment vessel 26 and will, at this point in the processing profile, remain in the gas phase and continue as vapor until reaching fume scrubber 36. After the vapor enters fume scrubber 36 the species will be absorbed.

longer exposure times, resulting in the formation of fewer undesirable hydrocarbons like aromatic species. This change in the temperature and time parameters also provides the system with the ability to crack plastic wastes only to the point that the resulting heavy oil may be further refined and/or modified using standard refinery technology, with no need for elaborate condensation systems. Moreover, the low temperatures and pressures utilized allow for a great deal of enhanced flexibility, because the oil produced may be further refined on-site or may be sold/transported to an offsite Small-scale refining operation. The system provides a method of recycling mixed-waste and single source plastics 54 into immediately usable products. The system provides a method of isolating and removing volatile contaminants, such as chlorine, from the plastic feedstock before rendering the cracked plastics into usable products. The system provides a programmable system/method that adjusts to various blends or single.

Sources of feedstock so as to optimize the process and the resultant products, such as processing polystyrene to styrene monomer. Moreover, the use of a vacuum pulled on reactor 22 allows for complete elimination of separated vaporized components from the reactor prior to the next component being vaporized and removed from reactor.

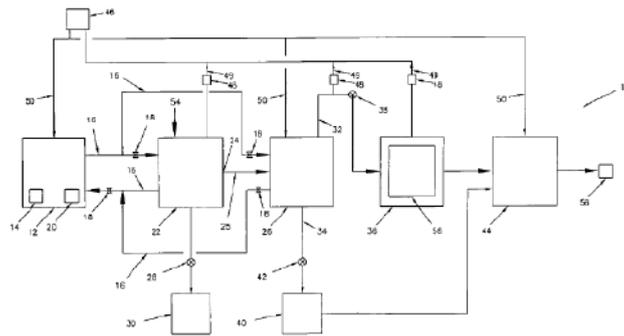


Figure 28: Apparatus registered by Plas2Fuel Corp - Patent US7758729.

- Input: Waste/Mixed plastic
- Pyrolysis system: Batch
- Contaminants: may include trace levels of water, food stuffs, paper or cellulose waste, chemical or biological wastes, and the like. Contaminants may also include specific molecules present in the polymer Such as chlorine in the case of polyvinylchloride plastic, or bromine in the case of flame retardant materials embedded in the plastic.
- Layout: The system provides a method of recycling mixed-waste and single source plastics 54 into immediately usable products. The system provides a method of isolating and removing volatile contaminants, such as chlorine, from the plastic feedstock before rendering the cracked plastics into usable products. The system provides a programmable system/method that adjusts to various blends or single sources of feedstock so as to optimize the process and the resultant products, such as processing polystyrene to styrene monomer. Moreover, the use of a vacuum pulled on reactor 22 allows for complete elimination of separated vaporized components

from the reactor prior to the next component being vaporized and removed from reactor 22

- Heat source: Includes a recirculating energy system that may include a gas manifold/burner system Not Specified
- Capacity: Not Specified
- Reactor Configuration: Mixing Reactor
- Conversion: Mixed plastic to crude oil/heavy oil/by-products
- Reaction: Depolymerization
- Gas: Inert Gas (such as N₂)
- Pressure: Vacuum
- Operational temperature: Various (suggests different temperatures programmed)
- Heat rate: Slow pyrolysis
- Residence time: High
- Product: Crude oil/Hevy oil (C₅-C₂₆). The crude oil may be relatively waxy and solid at room temperature. Accordingly, it may be desirable to maintain the crude oil in a liquid form to facilitate separation of the solution.
- By-product: Some of the individual by-products removed by the present system include chlorine (found in polyvinylchloride plastics), bromine (utilized as a flame retardant in many plastics), water (found on wet feedstock), and the like.
- Complementary information: the process describe mainly the process of cleaning the vapours using absorbers to remove impurities. They specify the temperature conditions to maintain the crude oil in liquid form.

Pre-treatment, fed Technology, limitants/disadvantages, maturity/scale, catalyst information, amount of products were not available or were not specified.

• **Patent 5824193 (1997)** - *Method of thermally treating plastics material*

Agilyx registered a method of thermally treating plastics material includes the steps of heating a treatment chamber at least to the melting point of at least a fraction of the plastic material, maintaining an oxygen level in the treatment chamber below combustion level of liquid or gaseous products from the plastic material, feeding the plastic material into the treatment chamber at a rate ensuring a built-up of a film of liquified plastic material on at least a part of the interior of the surface of the treatment chamber, with the liquified plastic material undergoing a transition into the gaseous phase as a result of the heating of the treatment chamber, and exiting of the gaseous phase out of the treatment chamber caused by vaporization pressure of the gaseous phase within the treatment chamber (Figure 29).

- Input: Virgin and or to a certain extent selected and segregated post consumed waste plastic material
- Pyrolysis system: Batch

- Pre-treatment: Grinding, Shreading or pulverizing
- Fed technology: Continuous feeding - extrusion press (to avoid air/O₂). HDPE, LDPE (118-245°C), LLDPE (105-345), PP(145-345), PS(90-345), PVC(45-345) followed by a pelletizer or any other comparable means.
- Layout: The inventions teaches a method for thermal treatment of plastics material, including the following Steps: heating a treatment chamber at least to the melting point of at least a fraction of Said plastic material; maintaining an oxygen level in said treatment chamber below combustion level of liquid or gaseous products from Said plastic material; continuously feeding Said plastic material into Said treatment chamber at a rate ensuring a built-up of a film of liquified plastic material on at least a part of the interior of the Surface of said treatment chamber, with Said liquified plastic material undergoing a transition into the gaseous phase as a result of the heating of Said treatment chamber; and exiting of the gaseous phase out of Said treatment chamber caused by Vaporization pressure of the gaseous phase within Said treatment chamber.
- Heat source: Furnace Chamber - 10.85 kWh/m. Combustion engine - 0.45-3.18 Kg
- Capacity: 0.45-3.18 Kg
- Reactor configuration: Mixing Reactor (In true, it contains a wiper to remove char from surface)
- Conversion: Mixed plastic to crude oil
- Reaction: Depolymerization
- Scale/maturity: Bench
- Gas: Inert Gas (such as N₂)
- Pressure: 0.1 - 1 psig
- Operational temperature: 80 - 385 °C
- Heat rate: Slow pyrolysis (suggests various temperatures programmed)
- Residence time: High
- Products: gaseous or liquid products can be used as Synthetic fuel for combustion engines, turbines or boilers to replace the limited and finite natural fossile fuel resources or as an additive to lower quality natural fossile fuels to increase the heat value of the obtained mixed fuel product.
- Quantity: 3.8 L
- Complementary Information: feeding 7 pounds (3.18 kg) of the same blend of plastic material and maintaining the same of the heated surface 22 of said treatment chamber 10 yields one gallon (3.8 l) of liquid distillate ranging in heat value 19850 BTU per pound (12.82 kWh/kg) to 22300 BTU per pound (14.41 kWh/kg) having an API gravity of 48.4 and a specific gravity of 0.787.
Contaminants, limitants/disadvantages, catalyst information and by-products were not available or were not specified.

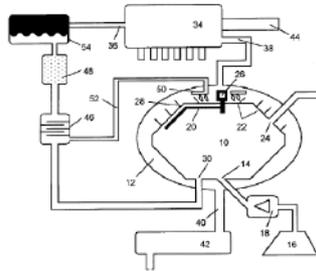


Figure 29: Apparatus registered by Agilyx - Patent 5824193 (1997).

• **Patent US8192587B2 (2010)** - *Devices, systems, and methods for recycling plastic*

Agilyx registered systems for conditioning (Figure 30) the crude oils to reduce acid content and/or the presence of particulate and heteroatom contaminants. .

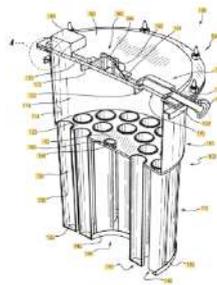


Figure 30: Apparatus registered by Agilyx - Patent US8192587B2 (2010).

As this patent registers a cartridge (not the pyrolysis process), the information about the process were not available.

4.5.5. Beston



Country: China

Production of waste recycling line (among others): can deal with waste plastics, tyres, rubber, oil sludge, medical waste, PE granules making machine, rubber powder production line.

We discovered an operational plant in Brazil and the main information about it are presented in Figure 31

Figure 32 schematizes the main relevant data about the semi-continuous pyrolysis plant, such as pre-treatment, reactor, outputs, etc.

Figure 34 presents the main equipment from Bestron plants, Figure 35 presents the flow

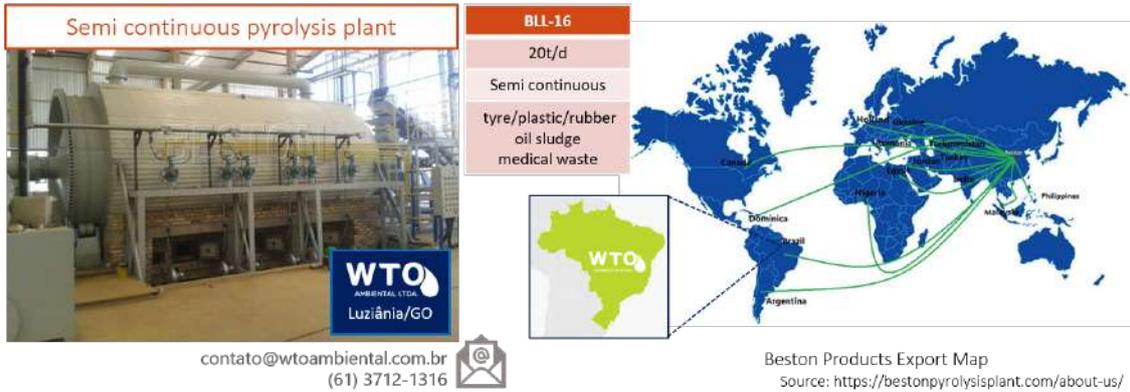


Figure 31: Information about Beston plant unit in Luziânia/GO - WTO. Source: <https://bestonpyrolysisplant.com/about-us/>

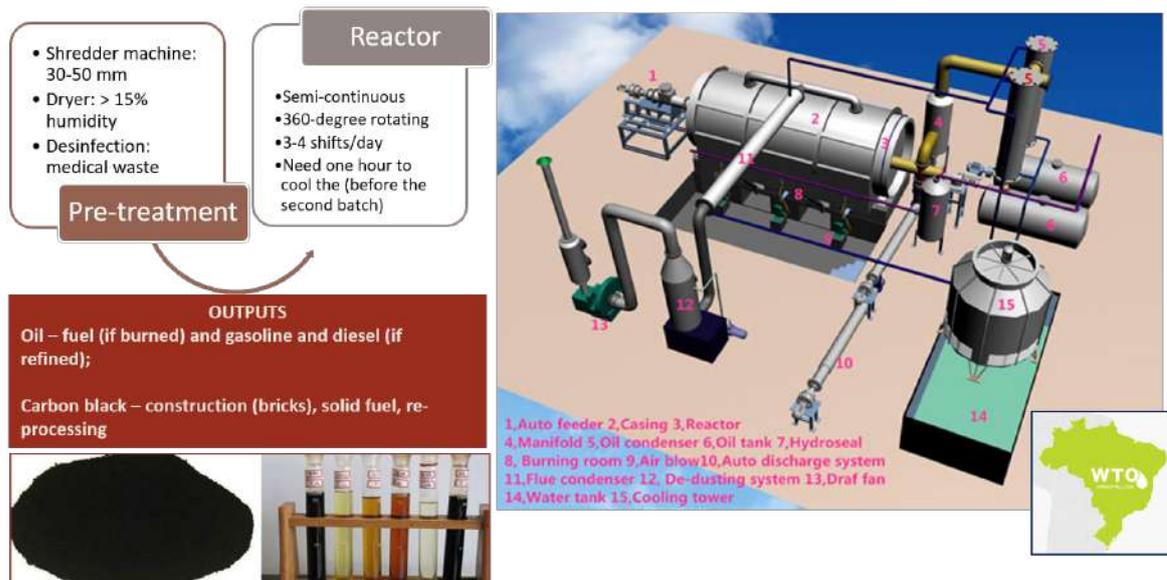


Figure 32: BLL-16 plant configuration. Source: <https://bestonpyrolysisplant.com/semi-continuous-pyrolysis-plant/>

diagram of the Beston process and Figure 36 shows the operational units of Beston in three locations. Figure 37 presents the specifications of Beston pyrolysis machines.

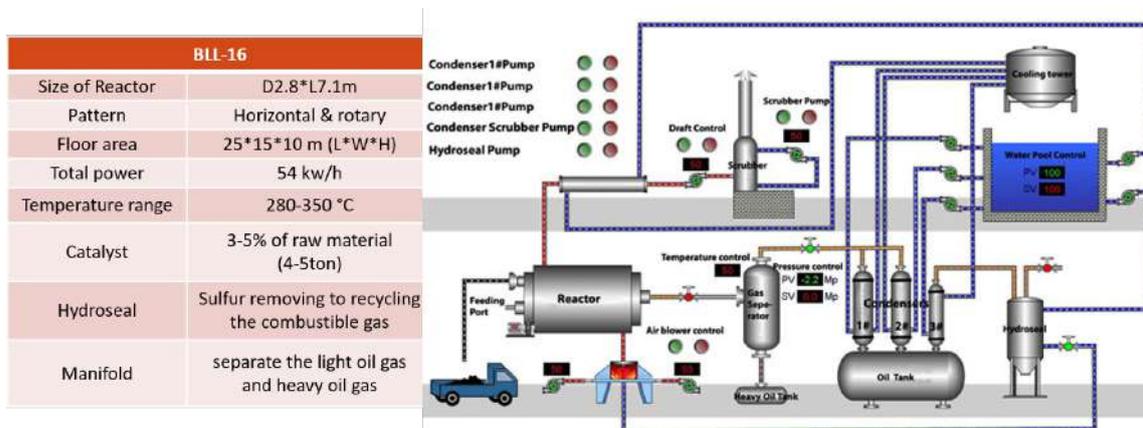


Figure 33: BESTON BLL-16 pyrolysis plant configuration and specifications. Source: <https://bestonpyrolysisplant.com/safety-procedure-regulation-batch-pyrolysis-process/>

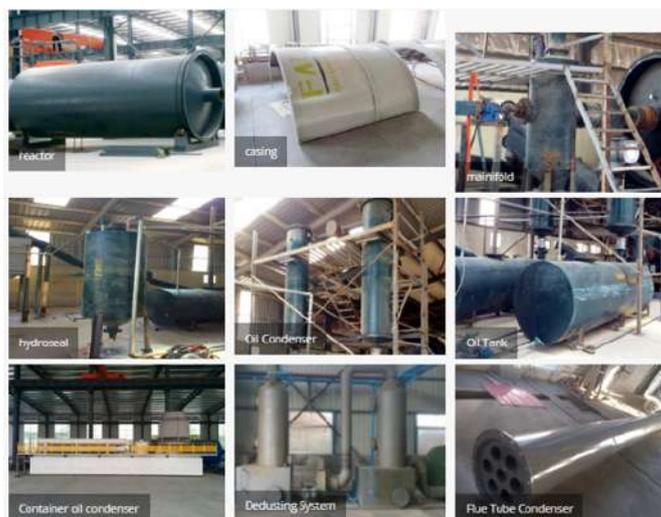


Figure 34: Equipment from BESTON plastic pyrolysis plant. Source: <https://www.bst-pyrolysis.com/fully-continuous-pyrolysis-plant/>

Patents related

Table 19 shows an overview of the patents registered by Beston. The reading of them was difficult because the original idiom is non-English, but all of them uses waste rubber as a input and the registered patents are related to continuous system. No one specifies the limitations about contaminants nor informed about pre-treatment needs. The fed technology employed suggests the use of Longitudinal spiral pusher screw or continuous extruder. The combustion system suggested is a combustion chamber. The reaction is a depolymerization process converting waste rubber to oil and gas fuels.

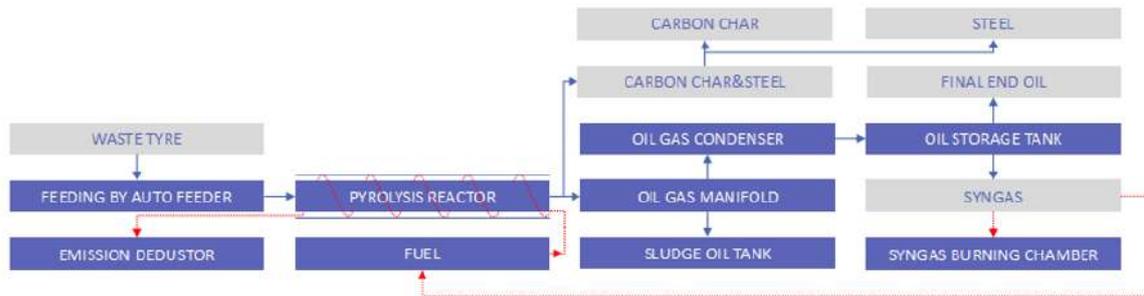


Figure 35: BESTON plastic pyrolysis process flow chart.



Figure 36: Operational pyrolysis plants in Dominican, Brazil and Korea. Source: <https://bestonpyrolysisplant.com/waste-plastic-recycling-plant/>



Figure 37: Specifications of BESTON pyrolysis machines. Source: <https://pyrolysisplants.org/plastic-to-fuel-machine/>

Table 19: Beston patents overview.

Code	Priority date	Title
CN205139657U	2015	Continuous type pyrolysis is retrieved and is used multiple spot monitored control system
CN205133511U	2015	Continuous type pyrolysis is retrieved and is used hot air circulating system
CN105273738A	2015	Continuous type pyrolysis recovery system
CN205133513U	2015	Portable bed formula split treatment ware
CN205133518U	2015	A charge -in system for rubber cracking cauldron
CN205133517U	2015	Slag output system of rubber cracking cauldron
CN105219421A	2015	Spray cooling system for oil gas condensation

Patents CN205133518U, CN205133517U, CN105219421A, CN205139657U, CN205133511U register systems related to a pyrolysis plant, not necessarily about the pyrolysis process. Patents CN105273738A and CN205133513U register pyrolysis systems. All of them were published in non-English language which was a limitation on the data collection.

• **Patent CN105273738A (2015)** - *Continuous type pyrolysis recovery system*

- Input: Waste rubber
- Pyrolysis system: Continuous
- Fed technology: Longitudinal spiral pusher screw
- Layout: The continuous pyrolysis recovering system comprises a feeding apparatus, a burning apparatus, a pyrolysis apparatus, a slag discharging apparatus, a smoke treatment apparatus and an oil-gas recycling treatment apparatus, wherein the feeding apparatus is connected to the feeding end of the pyrolysis apparatus, a slag discharging end of the pyrolysis apparatus is connected to the slag discharging apparatus, a smoke outlet end of the pyrolysis apparatus is connected to the smoke treatment apparatus, and the smoke outlet end of the pyrolysis apparatus is connected to the oil-gas recycling treatment apparatus.
- Heat source: Combustion
- Reactor configuration: Longitudinal Cracker
- Conversion: Waste rubber to oil and gas fuels
- Reaction: Depolymerization
- Products: Oil and gases
- Complementary Information: Not specifies the process. The difficult in read the translated document made the analysis unfeasible.
Contaminants, pre-treatment, capacity, limitants/disadvantages, catalyst information, scale/maturity, gas, pressure, operational temperature, heat rate, residence time, amount of products and by-products were not available or were not specified.

• **Patent CN205133513U (2015)** - *Portable bed formula split treatment ware*

- Input: Waste rubber
- Pyrolysis system: Not Specified
- Fed technology: Continuous extruder
- Layout: a cracking furnace body and a mobile platform
- Heat source: Combustion chamber
- Reactor configuration: Extruder cylindrical moved bed
- Conversion: Waste rubber to oil and gas fuels
- Reaction: Depolymerization

- Products: Oil and gases
- Complementary Information: About the reactor system. Not specifies the process. The difficult in read the translated document made the analysis unfeasible. Contaminants, pre-treatment, capacity, limitants/disadvantages, catalyst information, scale/maturity, gas, pressure, operational temperature, heat rate, residence time, amount of products and by-products were not available or were not specified.

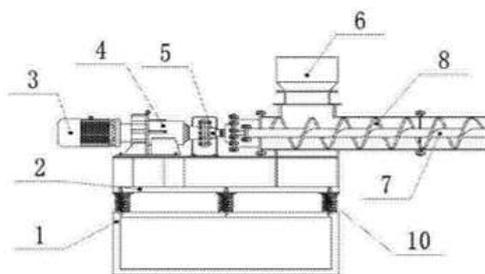


Figure 38: Apparatus of the reactor registered by Beston.

- **Patent CN205133511U (2015)** - *Continuous type pyrolysis is retrieved and is used hot air circulating system*
 - Input: Waste rubber
 - Pyrolysis system: Continuous
 - Complementary Information: Continuous process to recovery heat. Not specifies the pyrolysis process. The difficult in read the translated document made the analysis unfeasible.
- **Patent CN205139657U (2015)** - *Continuous type pyrolysis is retrieved and is used multiple spot monitored control system*
 - Input: Waste rubber
 - Pyrolysis system: Continuous
 - Complementary Information: Continuous process to monitor the system. Not specifies the pyrolysis process. The difficult in read the translated document made the analysis unfeasible.
- **Patent CN205133518U (2015)** - *A charge -in system for rubber cracking cauldron*

Relates to a rubber cracking reactor for the feed system to a continuous process suing an extruder. Not specifies the pyrolysis process. The difficult in read the translated document made the analysis unfeasible.

- **Patent CN205133517U (2015)** - *Slag output system of rubber cracking cauldron*
Registers a system to remove solid residue from reactor.
- **Patent CN105219421A (2015)** - *Spray cooling system for oil gas condensation*
Registers a spray cooling system to oil condensation.

4.5.6. Cassandra Oil

CASSANDRA OIL



Country: Sweden

Recycling of hydrocarbon-based waste and production of oil.

- Raw material: discarded car tires, plastic waste, oil sludge, waste oil and, in the future, oil sands, oil shale and electronic waste;
- Technology: catalytic cracking;
- CASO De-polymerization: > 200 °C/sec
- Main advantages:
 - i High level of efficiency (near 90
 - ii Oil production from many types of waste;
 - iii No needing to sort or separate the materials;
 - iv Low energy consumption;
 - v Minimal emission of by-products;
 - vi Continuous process;
 - vii Fast pyrolysis results in a high and even quality oil and a very finely grinded carbon black (rCB)
- The technology is patent-protected;
- Thermal depolymerisation by friction, fluid-bed operation and the catalytic effect;
- Inputs: Car tires, Plastic waste, Oil lakes, Oil spill decontamination;
- Output: light fractions of oil and gas (C1 to C5);
- Limitation: PVC;
- Mechanically generated friction is used to achieve maximum yield and low production costs in relation to cost per barrel;

- CASO platforms are currently operational in: Sweden, Iraq and Spain;
- Future market: e-waste (700 Kg of Oil from 1 ton of E-waste).



Figure 39: Cassandra Oil plant. Source: <http://cassandraoil.com/en/Press/News/cassandra-oil-in-göteborg/>

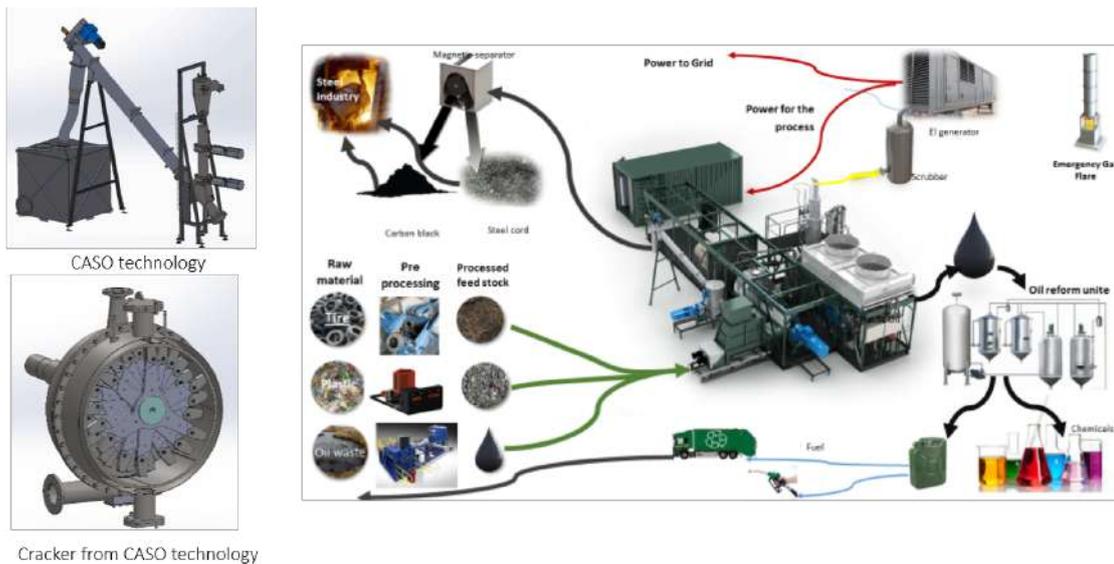


Figure 40: Cassandra Oil technology. Source: <http://cassandraoil.com/en/About-us/our-process/>

Producción por Reactor 600 E			
Entrada	Capacidad de procesamiento:	14.400 Tn/año de residuos plásticos Jornada de trabajo de 7.200 horas al año.	
	Entrada estimada de desechos de plásticos.	Plástico mixto ~ 85% No plástico ~ 10% Humedad ~ 5%	
	Calibre entrada material	Reducida a 5 a 10 cm tamaño Max.	
Salida	Producto	12.240 Tn /año Petróleo crudo sintético.	Valor calorífico ~ 40 MJ/Kg
	Sub-producto	Gas: 1.440 Tn/año Gases tipo C1 - CS, hidrógeno, CO, y pequeñas cantidades de N ₂ inerte.	Valor calorífico ~ 30 MJ/m ³
		Carbón: 720 Tn/año Sólidos: en forma polvo similar a Negro de carbón y arena.	Valor calorífico ~ 20 MJ/Kg

Productos/reactor	
Ítem	Especificaciones
Tecnología CASO	Descomposición térmica, proceso continuo, Pirólisis rápida
Capacidad Reactor	2 Tn/hr
Operación	Continuo: 24hr, 7 días a la semana
Materia Prima	Desechos de plásticos rígidos y Film tipo 2,4,5 y 6
Fuente de Materia Prima	Desechos de plásticos post-consumo de flujo de MRF y plásticos HDPE envases proveniente de industrial de alimentación
Productos	Crudo sintético
Capacidad de procesamiento anual /Reactor	14.400 Toneladas de Plásticos
Capacidad de Producción/Reactor	12.240 Toneladas de Crudo sintético
Usuarios finales	Refinerías, Gestores autorizados local e Internacional
Consumo de Energía	Capacidad de generar energía propia

Tipo plásticos apto para es proceso	Material no adecuado para el sistema
Plásticos post-consumo: Envases rígidos y las láminas. No reciclado y rechazo de MFR Desechos plásticos de elementos electrónicos. Plásticos post-industriales: Plásticos agrícolas, las bolsas de ensilaje. Los residuos de fragmentación automática (ASR) plásticos Restos de láminas y otros plásticos	Metal, Papel, vidrio, ladrillo, madera y otros residuos no poliméricas Plásticos termoestables PVC.

Figure 41: Cassandra Oil technology specifications. Source: <http://cassandraoil.com/globalassets/pdf/2016/eia-cassandra-def-comb.compressed.pdf>

Patents related

All patents related to Cassandra Oil (Table 20) were registered considering thermal cracking by gasification process and Figure 42 shows the apparatus of the reactor used by Cassandra Oil. Thus, some information were collected as follow.

Table 20: Cassandra Oil patents overview.

Code	Priority date	Title
WO2014098747A1	2012	Reactor, method of decreasing the amount of solid particles in a gas stream from a reactor and use of the reactor
WO2011078779A1	2009	Reactor Comprising a Rotor
WO2014051514A1	2012	Reactor, method of increasing the efficiency in a reactor and use of the reactor
WO2014098746A1	2012	Gastight reactor comprising rotating crushing means

- **Patent WO2014098747A1 (2012)** - *Reactor, method of decreasing the amount of solid particles in a gas stream from a reactor and use of the reactor*
 - Input: Polymer materials
 - Pyrolysis system: not specified
 - Contaminants: Inorganic materials can be used to increase the friction and thereby the temperature
 - Technology: Thermal Cracking by gasification

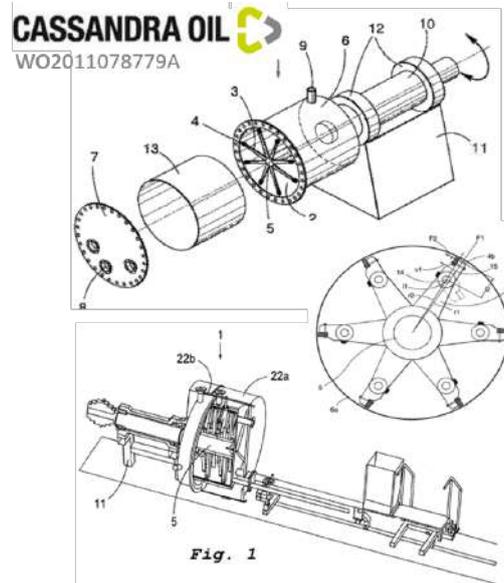


Figure 42: Apparatus of the reactors registered by Cassandra Oil

- Layout: concerns a reactor for the separation of material included in composite raw material and comprising at least one reaction chamber and at least one rotor, said reaction chamber comprising at least one housing which is sealed in relation to the Surroundings and has at least one inlet opening and at least one outlet opening and said rotor comprising at least one shaft, and at least a first part of said rotor being situated in said housing and said shaft extending from said first part through and out of said housing, said first part of said rotor comprising at least one hammer. The present invention also concerns a method of decreasing the amount of Solid particles accompanying a gas stream from a reactor, and use of the reactor
- Heat source: combustion in an engine (not shown) or a heating system (not shown)
- Reactor configuration: Rotor reactor with hammers.
- Reaction: occurs by kinetic energy of the hammers of the rotor, as well as by the kinetic energy of particles which are thrown around by the rotary motion of the rotor and by the heat energy that is created by friction between the hammers and parts of the raw material.
- Catalyst: Can be used by physics mixture
- Complementary Information: Specify the rotor reactor. Not the process.

● **Patent WO2011078779A1 (2009) - Reactor Comprising a Rotor**

- Input: Polymer materials
- Pyrolysis system: not specified
- Contaminants: Inorganic materials can be used to increase the friction and thereby the temperature

- Technology: Thermal Cracking by gasification
 - Layout: the invention embraces a reactor for the separation of material included in composite raw material, which reactor comprises at least one reaction chamber and at least one rotor, said reaction chamber comprising at least one housing that is sealed in relation to the Surroundings and has at least one inlet opening and at least one outlet opening, and said rotor comprising at least one shaft, wherein at least a first part of said rotor is situated in said housing, and said shaft extends in only one direction from said first part through and out of said housing
 - Heat source: combustion in an engine (not shown) or a heating system (not shown)
 - Reactor configuration: Rotor reactor with hammers.
 - Reaction: occurs by kinetic energy of the hammers of the rotor, as well as by the kinetic energy of particles which are thrown around by the rotary motion of the rotor and by the heat energy that is created by friction between the hammers and parts of the raw material.
 - Catalyst: Can be used by physics mixture
 - Complementary Information: Specify the rotor reactor. Not the process.
- **Patent WO2014051514A1 (2012)** - *Reactor, method of increasing the efficiency in a reactor and use of the reactor*
- Input: Polymer materials
 - Pyrolysis system: not specified
 - Contaminants: Inorganic material in the form of Sand, catalysts, steel, glass, etc., may be used to increase the friction and thereby the temperature
 - Technology: Thermal Cracking by gasification
 - Layout: concerns a reactor for the gasification of organic material included in composite raw material and the separation of gasified organic material from inorganic material included in the composite raw material, the reactor comprising at least one reaction chamber and at least one rotor, said reaction chamber comprising at least one housing that is sealed in relation to the Surroundings and has at least one inlet opening and at least one outlet opening, and said rotor comprising at least one shaft. The present invention also concerns a method of increasing the efficiency in the reactor. The present invention also concerns use of the reactor
 - Heat source: Combustion device
 - Reactor configuration: Rotor reactor with hammers.
 - Reaction: occurs by kinetic energy of the hammers of the rotor, as well as by the kinetic energy of particles which are thrown around by the rotary motion of the rotor and by the heat energy that is created by friction between the hammers and parts of the raw material.
 - Pressure: 0.1 Mpa (1 atm)
 - Operational temperature: 1500 °C (temperature of the gas burnet)

- Catalyst: Can be used by physics mixture
- Complementary Information: Specify the rotor reactor. Not the process. Gasification apparatus.
- **Patent WO2014098746A1 (2012)** - *Gastight reactor comprising rotating crushing means*
 - Input: Polymer materials
 - Pyrolysis system: not specified
 - Contaminants: Inorganic material in the form of Sand, catalysts, steel, glass, etc., may be used to increase the friction and thereby the temperature
 - Technology: Thermal Cracking by gasification
 - Layout: The reactor has at least one shaft seal, positioned directly or indirectly on said shaft, between said reaction chamber and the surroundings, said shaft seal only comprising at least one fluid channel which, in a first end, is connected to at least one fluid source which provides at least one inert gas, said fluid channel, in a second end, being in hydraulic communication with said reaction chamber, said fluid channel being partly in the form of at least one gap located between at least one first part rotating in the operation of the reactor and at least one second part non-rotating in the operation of the reactor, said gap extending around said shaft, and at least one remaining part of said fluid channel non-rotating in the operation of the reactor being directly connected to said gap for non-rotating supply of said gas to said gap in the operation of the reactor for the avoidance of pulsating gas pressure variations in said gap emanating from said supply
 - Heat source: combustion in an engine (not shown) or heating system (not shown)
 - Reactor configuration: Rotor reactor with hammers.
 - Reaction: occurs by kinetic energy of the hammers of the rotor, as well as by the kinetic energy of particles which are thrown around by the rotary motion of the rotor and by the heat energy that is created by friction between the hammers and parts of the raw material.
 - Gas: Inert Gas (such as N₂)
 - Operational temperature: 1500 °C (temperature of the gas burnet)
 - Catalyst: Can be used by physics mixture
 - Complementary Information: Specify the rotor reactor. Not the process. Gasification apparatus.

4.5.7. Cynar Plc and Ozmotech Pty Ltd



Country: United Kingdom

The plant in Ireland (2010) can process 20 tonnes per day of sorted plastics and will produce over 1.5 million gallons of useable fuel per year. Cynar agreed a deal with Suez Sita UK to build 10 facilities, but then left the agreement. Only one plant in Avonmouth was constructed. Nowadays, the information about Cynar is very limited and their web site is not available. Also, the news related to Cynar are not update.

Figure 43 shows the process described by Cynar & Ozmotech and Figure 43 presents the main inputs and outputs of this process.

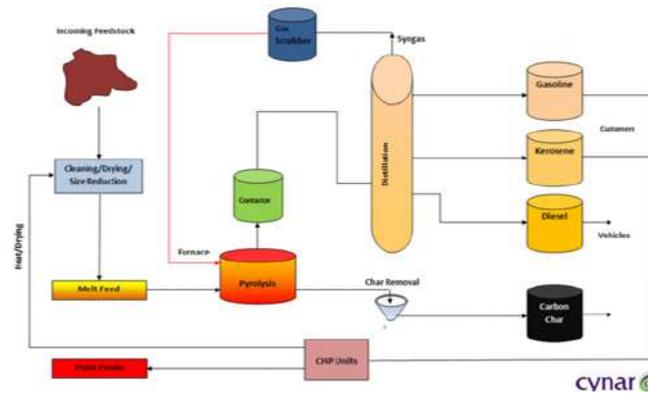


Figure 43: Cynar process. Source: http://www.e4tech.com/wp-content/uploads/2018/02/LCFF_Sustainability-FinalReport.pdf

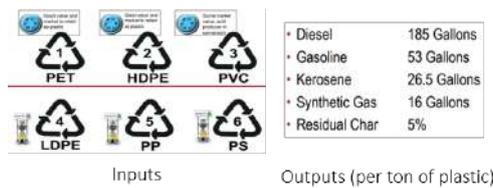


Figure 44: Cynar inputs and outputs specifications. Source: http://www.e4tech.com/wp-content/uploads/2018/02/LCFF_Sustainability-FinalReport.pdf

Patents related

Table 21 shows the patents registered by Cynar Plc and Ozmotech Pty Ltd.

Table 21: Cynar Plc and Ozmotech Pty Ltd patents overview.

Code	Priority date	Title
WO2011077419A1	2009	Conversion of waste plastics material to fuel
WO2016030460A1	2014	Improvements relating to pyrolysis reactor systems
WO2005087897A1	2004	Process and plant for conversion of waste material to liquid fuel

- **Patent WO2011077419A1 (2009)** - *Conversion of waste plastics material to fuel*

The patent registers a process (Figure 45) for treating waste plastics material to provide at least one on-specification fuel product. Plastics material is melted (4) and then pyrolysed in an oxygen-free atmosphere to provide pyrolysis gases. The pyrolysis gases are brought into contact with plates (13) in a contactor vessel (7) so that some long chain gas components condense and return to be further pyrolysed to achieve thermal degradation. Short chain gas components exit the contactor in gaseous form; and proceed to distillation to provide one or more on-specification fuel products. There is a pipe (12) directly linking the pyrolysis chamber (6) to the contactor (7), suitable for conveying upwardly-moving pyrolysis gases and downwardly-flowing long-chain liquid for thermal degradation. There is a vacuum distillation tower (26) for further processing of liquid feeds from the first (atmospheric) distillation column (20). It has been found that having thermal degradation in the contactor and pyrolysis chamber and by having a second, vacuum, distillation column helps to provide a particularly good quality on-specification liquid fuel.

- Input: Plastic Waste (PE, PS, PP)
- Pyrolysis system: Batch
- Pre-treatment: Shredder to pellets ou flakes
- Fed technology: Extruder with 4 heating stages (until 300°C) - plastic is melted before entering in the pyrolysis chamber (and manteneid by 300 - 320°C)
- Layout: Plastics material is melted and then pyrolysed in an oxygen-free atmosphere to provide pyrolysis gases. The pyrolysis gases are brought into contact with plates in a contactor vessel so that some long chain gas components condense and return to be further pyrolysed to achieve thermal degradation. Short chain gas components exit the contactor in gaseous form and proceed to distillation to provide one or more on-specification fuel products. A pipe directly links the pyrolysis chamber to the contactor, Suitable for conveying upwardly-moving pyrolysis gases and downwardly-flowing long-chain liquid for thermal degradation.
- Heat source: Combustion

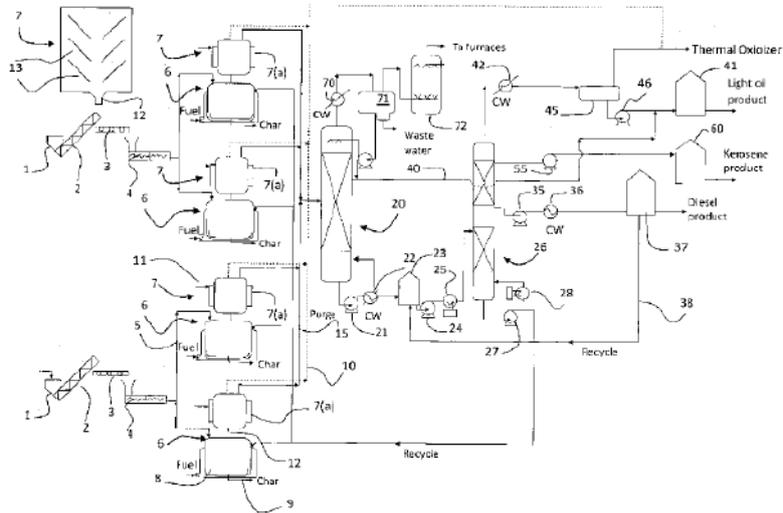


Figure 45: Apparatus registered - Patent WO2011077419A1 (2009)

- Reactor configuration: double helical agitator with a central screw
- Conversion: Waste plastic to fuels
- Reaction: Depolymerization
- Gas: Inert (Nitrogen)
- Operational temperature: 390-410 °C
- Catalyst: Not used
- Products: Fuels (diesel, querosene)
- By-products: Char (removed continuously - preferable) and light oil
- Complementary Information: Suggests a vacuum distillation column
Contaminants, capacity, limitants/disadvantages, maturity/scale, pressure, heat rate, residence time and amount of products and by-products were not available or were not specified.

● **Patent WO2016030460A1 (2014)** - *Improvements relating to pyrolysis reactor systems*

- Input: Plastic Waste (PE, PS, PP)
- Pyrolysis system: Batch
- Pre-treatment: Shredder to pellets ou flakes
- Fed technology: Extruder with 4 heating stages (until 300°C) - plastic is melted before entering in the pyrolysis chamber (and manteneid by 300 - 320°C)

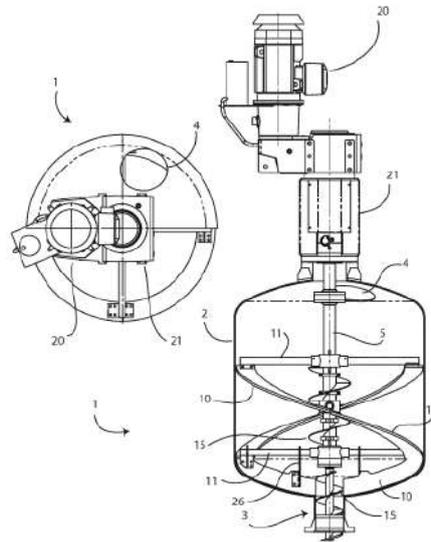


Figure 46: Apparatus registered - Patent WO2016030460A1 (2014)

- Layout: A pyrolysis reactor system comprising a reactor and a contactor mounted above the reactor, wherein the contactor comprises at least one contactor element mounted within a vessel having a wall and being arranged for flow of long-chain gas components back into the reactor
 - Heat source: Not specified
 - Reactor configuration: agitation blades (for rotating on a central shaft in close proximity to a reactor vessel inner surface at a lower end of the reactor)
 - Conversion: Waste plastic to fuels
 - Reaction: Depolymerization
 - Gas: Inert (Nitrogen)
 - Operational temperature: around 400 °C
 - Catalyst: Not used
 - Products: Fuels and feedstock for plastic and lubricant
 - By-products: Char (removed continuously - preferable)
 - Complementary Information: More related to contactors details (preferred temperature range is 240° C to 320° C, and the preferred pressure range is - 150 mBar to + 350 mBar)
- Contaminants, capacity, limitants/disadvantages, maturity/scale, pressure, heat rate, residence time and amount of products and by-products were not available or were not specified.

- **Patent WO2005087897A1 (2004)** - *Process and plant for conversion of waste material to liquid fuel*

The patent registers a process and plant (Figure 47) for the thermocatalytic conversion of waste materials into reusable fuels and a fuel produced by the process, involving the steps of delivering melted waste material (11) to one or more pyrolysis chambers (26) via heated and valved manifolds (22) and effecting pyrolysis of the waste material into a gaseous state in an oxygen purged and pressure controlled environment. Pyrolytic gases are, then transferred to a catalytic converter (29) where the molecular structure of the gaseous material is altered in structure and form, with gases then transferred to one or more condensers (30a) to distil and cool gases in to their respective fractions. After post pyrolysis treatment, fuel fractions then form a useable fuel. Includes the melting of waste (plastic) material (11) before delivery into any of the pyrolysis chambers (26), making the movement of material into the catalytic tower (29) a semi-continuous operation, directing melted waste material into one or more, but preferably four, pyrolysis chambers (26a, b, c, d), making each chamber capable of independent operation, optionally mechanically removing waste char from the pyrolysis chamber (107) by use of an internat auger (112) or other suitable means.

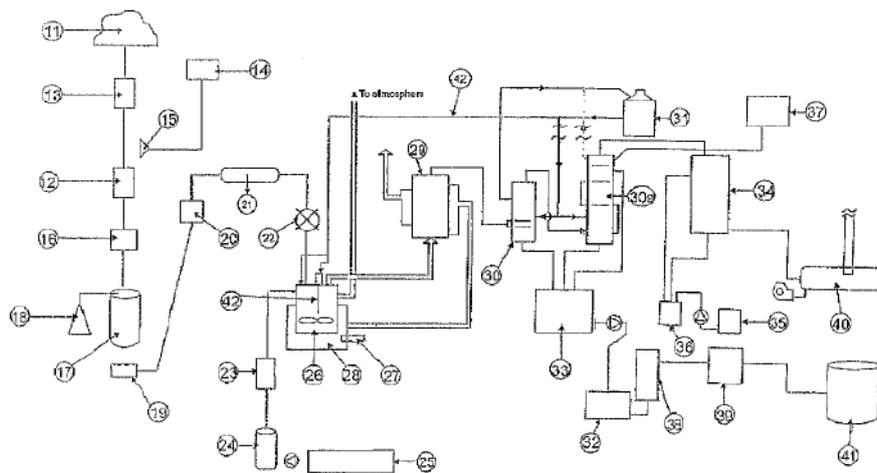


Figure 47: Apparatus registered - Patent WO2005087897A1 (2004)

- Input: Plastic Waste (PE, PS, PP)
- Pyrolysis system: Semi-continuous
- Pre-treatment: Cominution to pellets or flakes
- Fed technology: Hot melt feed system including an extruder (optional use of a pre-heated four-gray manifold system having a corresponding number of inlet pathways that may be adjusted to direct melted waste material into one or more of the pyrolysis chambers)
- Layout: process for the thermocatalytic conversion of waste materials into reusable fuels, comprising the steps of delivering waste material to a melting means; directing melted waste material from one or more manifolds into one or more pyrolysis chambers heating waste material to effect pyrolysis of material into a gaseous state

in a Substantially oxygen purged and pressure controlled environment; transferring resulting gases to a catalytic converter means wherein the molecular structure of the gaseous material is altered in structure and form; transferring gases to one or more condenser means to distill and cool gases in to their respective fractions; and wherein the fractions form at least one type of useable fuel

- Technology: Catalytic Pyrolysis
- Heat source: Furnace with a natural gas burner
- Capacity: 10 tonnes/d
- Reactor configuration: rotating agitator
- Conversion: Waste plastic to diesel
- Reaction: Catalytic cracking (C25 to C6)
- Gas: Inert (Nitrogen)
- Pressure: 1.08 bar
- Operational temperature: 375 - 420 °C
- Catalyst: The plate catalyst preferably is selected from the group including ceramics, Zeolites, the silicates of iron Fe^{3+} , cobalt Co^{2+} , nickel Ni^{2+} , Raney nickel, manganese Mn^{2+} , chromium Cr^{3+} , copper Cu^{2+} and/or their mixtures or the catalyst MCM-41
- Catalyst layout: Catalytic plates - Catalytic converter of the pyrolysis gases (catalyst is not consumable) - 220 °C - The catalytic converter is preferably heated by exhaust gases from the furnace of one or more of the pyrolytic chambers. Similarly, the hot melt chamber may be heated by exhaust gases from the furnace of one or more of the pyrolytic chambers.
- Catalyst inhibition causes: not specified
- Products: Fuel (diesel)
- Quantity of product: 9.500 L/d
- By-products: Char (removed continuously - preferable)
- Complementary Information: Pyrolysis system followed by a catalytic converter (the catalyst is not consumed or poisoned). The register points some examples of dimensions.

4.5.8. Klean Industries



Country: Canada

Is a specialized international company using advanced “clean” technologies to developments that provide environmentally beneficial solutions to energy and waste management challenges using only the best commercially available technologies⁴.

Characteristics

- Pyrolysis liquefaction systems (direct or indirect heat and batch and continuous feed):
 - i) Rotary kiln;
 - ii) Rotary hearth unit;
 - iii) Fluidized bed.
- Turn waste into energy-rich fuels by heating the waste under controlled conditions;
- The products of the waste input can be controlled, such that the waste material is transformed into valuable by-products that can be directly re-used in a variety of industries or processed further for more specific industrial applications.

Figure 48 shows the flow diagram to the pyrolysis process and Table 22 presents the process conditions and major products to each situation.

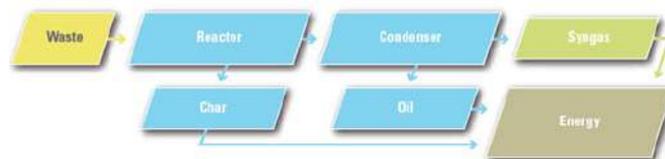


Figure 48: Diagram flow of the pyrolysis process developed by Klean Industries. Source: <http://www.kleanindustries.com/s/Pyrolysis.asp>

Projects

Develops projects to produce fuels, nano-carbons and green energy from waste materials by carbonization, pyrolysis, gasification and liquefaction systems.

- **SPR (Sapporo Plastic Recycling)**

⁴<http://www.kleanindustries.com>

Table 22: Process conditions and main products. Source: <http://www.kleanindustries.com/s/Pyrolysis.asp>

Technology	Residence Time	Heating Rate	Temp. (°C)	Major Products
Carbonisation	hours - days	very low	300 - 500	charcoal
Pressure Carbonisation	15 min - 2 hr	medium	450	charcoal
Conventional Pyrolysis	hours	low	400 - 600	char, oil, syngas
	5 - 30 min	medium	700 - 900	char, syngas
Vacuum Pyrolysis	2 - 30 sec	medium	350 - 450	oil
Flash Pyrolysis	0.1 - 2 sec	high	400 - 650	oil
	<1 sec	high	650 - 900	oil, syngas
	<1sec	very high	1000 - 3000	syngas

- i Location: Island of Hokkaido - Japan; World's Largest Waste-plastics-to-oil Recovery Plant (CHP Facility)
- ii Organizations Involved: Toshiba Corporation, Sapporo Plastics Recycling, Mitsui & Co., Ltd, Sapporo City Government;
- iii Commercial plastic liquefaction;
- iv Year: 2000;
- v Capacity: 50 ton/d of mixed plastic waste;
- vi Recovery: light oil (used as a chemical feedstock for the production of new plastics), medium fuel oil (equivalent to diesel) and heavy oil (used to generate electricity);
- vii PET and PVC (20% by weight);
- viii The SPR technology has a patented dechlorination process that removes the hydrochloric gas produced by the thermal decomposition of PVC and uses water to convert the gas into hydrochloric acid leaving only 100ppm of chlorine in the oil products.

Figure 49 and Figure 50 show relevant information about SPR project of Klean Industries. ?? shows the SPR liquefaction process flow sheet.

Although the Sapporo project is the best-known and the most commercially viable, operational project, information on it is limited, as noted in Section 4.2. Only one paper was found related to this facility: "Toward maximizing the recycling rate in Sapporo waste plastics liquefaction plant", wrote by ?.

Other projects developed by Klean Industries are described below, in Figure 52 and Figure 53.

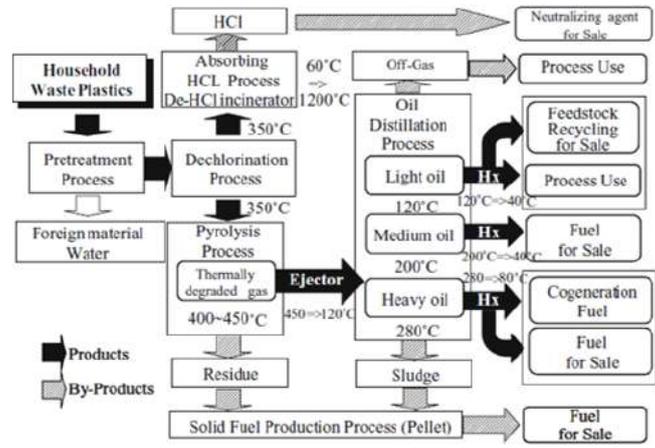


Figure 49: Functional outline of the Sapporo Plastics Recycling Co., Ltd., (SPR) plastics liquefaction process. Source: ?

SPR pyrolysis system (Japan – since 2000)	
Capacity	50 t/d
Operation	Continuous
Technology	Catalytic Pyrolysis
Reactor	Not specified
Inputs	Waste plastic
Temperature	350 – 450 °C
Obs	PVC and PET are not limitants (<20%)
Outputs	Oil, gas and solid



Figure 50: Process description of Sapporo Plastics Recycling Co., Ltd., (SPR) plastics liquefaction process.

Patents related

Klean Industries presents one registered patent, and the main aspects of its is described below.

- **Patent US8888961B2 (2014) - Pyrolysis process and products**

The patent registers a pyrolysis device and process to convert a carbonaceous feedstock to a carbon solid and pyrolysis gas, and processes for refining the resulting carbon solid and pyrolysis gases. The pyrolysis process may include introducing a carbonaceous feedstock into a pyrolysis processor having a vertical rotary tray processor, heating the feedstock to a temperature above about 790 ° F, removing a carbon material from a bottom of the pyrolysis processor, and removing a pyrolysis gas from a top of the pyrolysis processor.

An exemplary continuous pyrolysis process to thermally convert carbonaceous feedstock to carbon black combined with mineral powders, oil, and non-condensable gases can be

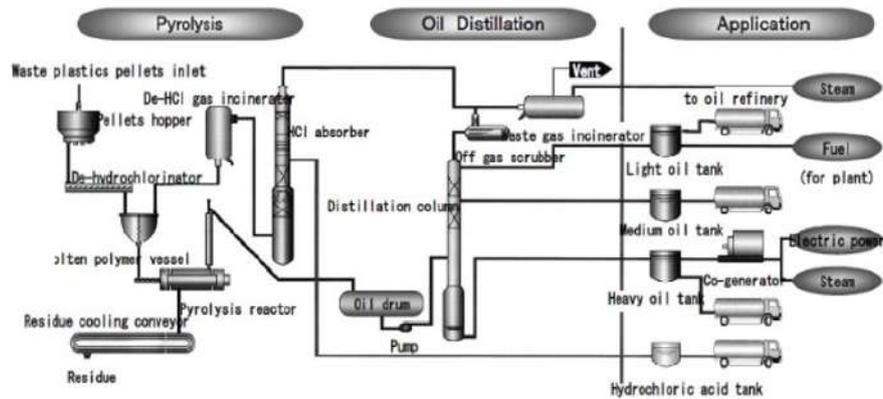


Figure 51: SPR liquefaction process flow sheet.

Greenfuels AG (Germany)	
Organisations involved	Greenfuels AG, Klean Industries, FE, Bayer, BASF
Capacity	Not confirmed*
Operation	Continuous
Technology	Catalytic Pyrolysis
Reactor	Not specified
Inputs	Waste plastic
Temperature	Not specified
Outputs	Oil and Gas



Figure 52: Process description of Greenfuels AG (Germany).

KleanFuels (Canada)	
Organisations involved	Klean Industries Inc., Sacre-Davey, BDC, EDC, several local recyclers, Newalta
Capacity	Not specified
Operation	Continuous
Technology	Catalytic Pyrolysis
Reactor	Not specified
Inputs	Waste plastic
Temperature	Not specified
Outputs	EN590 Diesel Fuel (950 litres of high grade diesel fuel from each tonne of waste plastic)



Figure 53: Process description of KleanFuels (Canada).

illustrated according to embodiments in Figures 54 to 59.

According to the description of the patent, pyrolysis offers great promise for effective

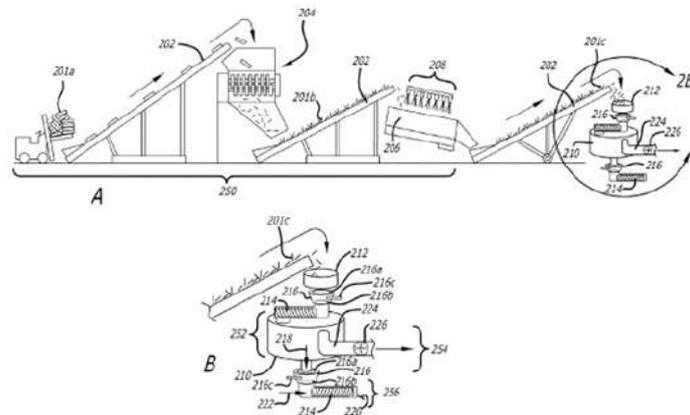


Figure 54: Complete continuous apparatus registered by Klean Industries. - Patent US8888961B2 (2014).

management of hydrocarbon-containing waste materials. The development of a commercially viable pyrolysis process is desirable because as the number and quantity of scrap tires grows, hydrocarbon resources continue to shrink. Additional waste materials that may benefit from commercially viable pyrolysis are plastics, including discarded electronics.

Figure 55 illustrates the pyrolysis processor registered by patent. Feed 12a through a top surface of the cylindrical furnace 1 and an outlet feed 12b through a bottom surface of the cylindrical furnace 1. The vertical tray processor 100 includes heating elements 2 to provide sufficient heat for pyrolysis.

Generally horizontal trays 3 are displaced vertically through the cylindrical furnace 1 and support the feedstock during the pyrolysis process. The trays 3 are aligned with and are supported by the rotating drive shaft 9 along a central axis of the cylindrical furnace 1. This rotating shaft 9 is driven by the motorized drive shaft assembly 10, which may include sprockets, chain, gears, etc. to rotate the drive shaft at the desired speeds while maintaining low vibration tuning. The rotation of the trays 3 about the central axis of the cylindrical furnace 1 subject the feedstock to heat transfer through radiation, conduction, and convection. Rotation of the trays also aids in maintaining a uniform temperature of the trays to avoid distortion and warping of the trays themselves. The feedstock is gravity dropped between trays to the bottom of the vertical tray processor 100 and to the outlet feed 12b. This process continues until the pyrolysis reaction of initial material is complete. The resulting bulk solids, consisting of carbon black, mineral oxides, and minor amounts of high temperature reinforcing fibers, herein referred to subsequently in the aggregate as Tire-Derived Carbon Black (“TDCB”), may then collect at the bottom of the vertical tray processor 100 to be removed through product exit 17 (Figure 56). In one embodiment, the cylindrical furnace is approximately 10-25 feet high, with trays spaced vertically approximately 4-20 inches.

The thermal processor is optimally operated in the range of approximately 825° F. to 980

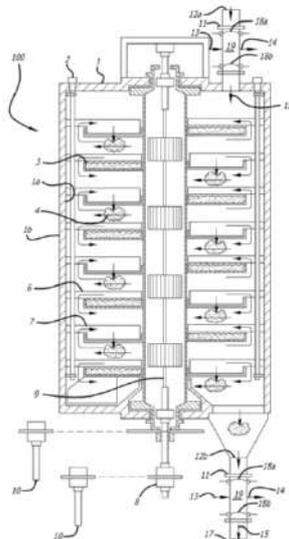


Figure 55: Pyrolysis processor registered by Klean Industries. - Patent US8888961B2 (2014).

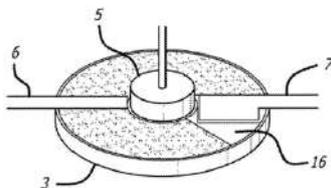


Figure 56: Apparatus registered by Klean Industries to collect the TDCB. - Patent US8888961B2 (2014).

F., where the maximum amount of pyrolysis oils will be produced and the residual oil content in the TDCB will be less than 3% by weight.

Higher operating temperatures do not improve oil production and reduces carbon black production. Higher temperatures thermally decompose oil compounds to create lighter molecular weight compounds, and also produce more non-condensable gases such as methane and hydrogen. Lower operating temperatures increase the time for pyrolysis and leave residual oil content in the carbon black. It should be appreciated however, that the operating temperatures might be varied depending on the desired product.

The presence of do char containing zinc can capture sulfur compounds, cleaning the product. This reaction ($ZnO_2 + S \rightarrow ZnS + /2O$) captures a portion of the Sulfur, reducing the Sulfur content in the condensed oil product.

One benefit is that the hot system blocks the air inlet and not needs the nitrogen purge.

Preferably, the oxygen level is maintained at or below 1% during the pyrolysis process. The processor may operate under generally neutral pressure, for example, ± 3 inches WC (Water Column). Although different pressures may be used, negative pressures are not

preferred as they can allow the in-leakage of air, and positive pressures are not preferred as they can allow the escape of flammable and explosive gases through system gaskets and seals.

Dry shreds are also preferred as the dry shreds reduce the thermal heat load needed to bring the material to a temperature sufficient for pyrolysis. In addition, a dry feedstock allows the producer to control the amount of water vapor in the processor, thus controlling the side chain reaction of water with carbon to produce carbon monoxide and carbon dioxide, depending on operating temperatures. Also, excess water vapor can report with the oil products causing emulsions. Removing water from tire shreds is easier than removing water from emulsions after the pyrolysis process. Accordingly, even if the shreds are obtained from an off-site source, the shreds may still be pre-treated to remove excess water according to embodiments described herein.

How it works: The solid materials travel down multiple revolving trays through the use of a stationary mechanical rake and stationary leveler arm system on each horizontal tray. The rake efficiently moves the shreds from tray to tray, while the leveling system may spread out the piles and thus ensure effective heat transfer and pyrolysis. Gas flow is maintained across the shreds in trays by a center turbo fan. This process continues until the pyrolysis reaction of initial material is complete.

Figure 57 illustrates the flow diagram proposed to this process.

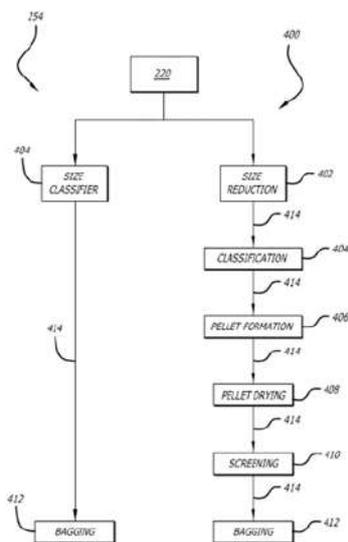


Figure 57: Flow diagram of the processes registered by Klean Industries. - Patent US8888961B2 (2014).

Figure 58 illustrates exemplary systems for processing the gases from the pyrolysis processor showed in Figure 55. 501a from the pyrolysis process 224 including flash cooling of the sublimed oils to separate the oils 501b from the non-condensable gases 501c. When a water-cooled condenser is employed to condense the pyrolysis oils, the condensed oils

501b can be used to scrub the processor gases to remove entrained TDCB dust from the non-condensable gases, thus avoiding carbon dust buildup in downstream processes. For example, a vertical condenser 502 consisting of a shell and tube heat exchanger may be used to cool the condensable gas with either cooling water or chilled water. The incoming gases may be cooled to a temperature between 150°F. to 200 °F. or below to separate the pyrol oils. The oils collect at the bottom of the condenser and are then filtered 504a to remove the dust from the product oils. A portion of the condensed oils 501b may be re-circulated back to the front of the condenser to improve the liquid velocity on the heat exchanger Surface and to scrub TDCB from the surfaces of the exchanger. Use of a vertical condenser aids in keeping the entire circumference of the tubes clean of carbon dust buildup. One or more vertical condensers 502 may be used to condense the pyrol-oils. One or more sprayers 504 may be used to distribute the re-circulated oils 501b to the gas stream. The sprayers introduce the oils 501b to the interior of the condenser to contact the gas stream. The re-circulated oils capture particulate matter from the gas stream, cool the incoming gas stream, and scrub the interior surface of the condenser to maintain the heat exchange efficiency of the condenser. The uncondensed gases 501d may then further be processed, as described below. In this embodiment, the uncondensed gases are filtered through mist eliminators 506 and then transported to a combustion unit. A vapor exhaust fan 508, as described with respect to Figure 54 may be used to move the exhaust gases through the system.

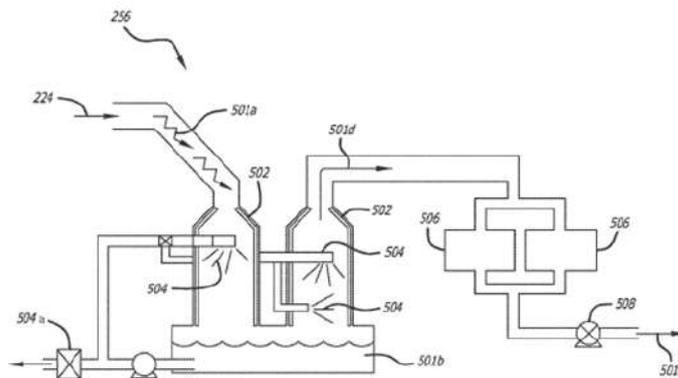


Figure 58: Apparatus registered for processing the gases from the pyrolysis processor by Klean Industries. - Patent US8888961B2 (2014).

Figure 59 illustrates an exemplary system for processing the gases from the pyrolysis process including multiple condensing towers operating at different temperatures to slowly condense the sublimed oils and separate the oils by molecular weights. In one embodiment, the oils can be condensed in multiple packed towers operating at gradually reduced temperatures. Condensation under agentle temperature gradient, wherein the gases are cooled from approximately 600°F. to 250° F over approximately a 5 to 12 second period, encourages the formation of larger organic compounds, C8 to C20 and above, and a corresponding reduction in the formation of Smaller C4 to C7 organic compounds. In this manner, the condensed oil molecular weight and physical properties of the product

oil can be controlled, whereas a quicker, or “flash, condensation of the oils produces a product oil with a greater proportion of lower molecular weight compounds and greater volatility.

Pyrolysis gases enter Column 1 from the exhaust system 224 at a temperature of approximately 600°F. to 800° F. The gases proceed through a structured packing material 520 designed to capture Small amounts of entrained TDCB dust. The gases continue through the next section 522 of Column 1, containing sheet packing or loose packing to provide a condensation Surface, where higher molecular weight oils are condensed. Condensed oils fall by gravity into a capture tank 524 where they are heated to approximately 500°F. to 550°F, and pumped through sprayers 526 to remove any buildup of carbon dust. Condensed oils are also pumped to the top of Column 1 through a spray nozzle 528. Oil re-circulated to the top of the column is used.

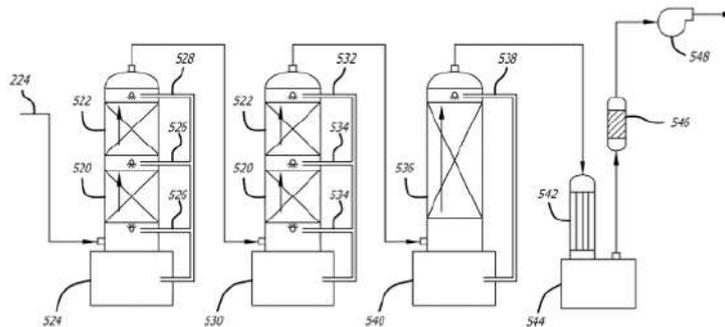


Figure 59: Apparatus registered by Klean Industries system for processing the gases from the pyrolysis process including multiple condensing towers. - Patent US8888961B2 (2014).

Summarizing these information:

- Input: Carbonaceous /Tire
- Pyrolysis system: Continuous
- Contaminants: Not mention
- Pre-treatment: Shred - about 2 inches and dry (preferable)
- Layout: A method of pyrolysis of a carbonaceous feedstock, includes introducing a carbonaceous feedstock into a pyrolysis processor comprising a vertical rotary tray processor, heating the feedstock to a temperature above about 790° F,removing a carbon material from a bottom portion of the pyrolysis processor, and removing a pyrolysis gas from a top portion of the pyrolysis processor. The resulting solid material may further be processed by size reducing the carbon material to create a reduced carbon product generally under 20 micrometers, classifying the reduced carbon product by size to remove particles over an undesirable size to provide a generally uniform carbon product, pelletizing the generally uniform carbon product by mixing the generally uniform carbon product with a binder, forming pellets, and drying the pellets; and Screening the pellets for a desired size distribution.

The resulting gases may further be processed to separate the desired pyrol oils and non-condensable gases by passing the pyrolysis gas from the pyrolysis processor through a first condensing tower comprising

- Heat source: electrical heating element positioned adjacent an interior wall of the cylindrical furnace. The Solids are also heated by the circulating gases, which provide convective heat transfer. This method of heating, coupled with the air locks at the entry and exit of the processor, also maintains an atmosphere inside the vessel at less than approximately 0.5% oxygen without the use of purge nitrogen. Also, may be heated indirectly by combusting a fuel source within an annular space within the walls of the cylindrical furnace
- Reactor configuration: vertical rotating tray reactor
- Conversion: Shared tires to gas, oil and carbon solid
- Scale/maturity: Scale is not mention (just embodiments)
- Gas: Nitrogen
- Pressure: Neutral
- Operational temperature: 440 - 530 °C
- Products: Carbon material - TCDB (bottom) and pyrolysis gas (top)
- Complementary Information: 10-25 feet high, with trays spaced vertically approximately 4-20 inches the operating costs are lowered and thermal efficiency optimized.

4.5.9. NiuTech



Country: China

Has developed technology (Figure 60 and Table 23) research and development, equipment manufacture and product sales of converting scrap tire, waste plastic into fuel oil through pyrolysis reaction.

The large scale Industrial Continuous Pyrolysis plant has been commercialized in Brazil, Germany, Estonia, Thailand, Taiwan, Malaysia, etc. ⁵.

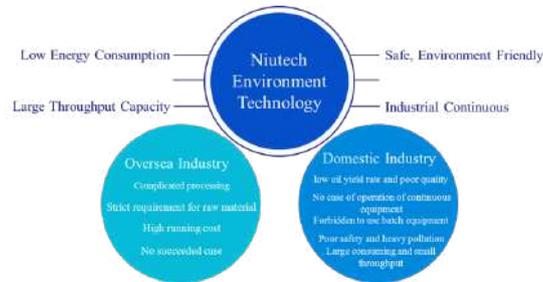


Figure 60: NiuTech technology.

Table 23: Characteristics of NiuTech technology.

	Oversea Industry	Domestic Industry	Niu-Technology
Oil Yield Rate	30-35%	33-38%	43-48%
Carbon Black Yield Rate	35-40%	35-40%	32-36%
Steel Wire	11-13%	11-13%	11-13%
Uncondensable Combustible Gas	20-25%	15-20%	6-8%
Quality of Carbon Black	Pyrolysis incompletely, poor quality of carbon black	Pyrolysis incompletely, poor quality of carbon black	Pyrolysis completely, good quality of carbon black
Equipment Lifespan	No long running case, no data	High low temperature frequently switch, short usage of equipment	Production line operation steady, long usage life

?? presents the description of the plant in Brazil.

?? presents the flow diagram of the pyrolysis process of NiuTech.

⁵ <http://www.niutechenergy.com/about-us>



Figure 61: Description of industrial continuous scrap tire pyrolysis plant in Brazil.

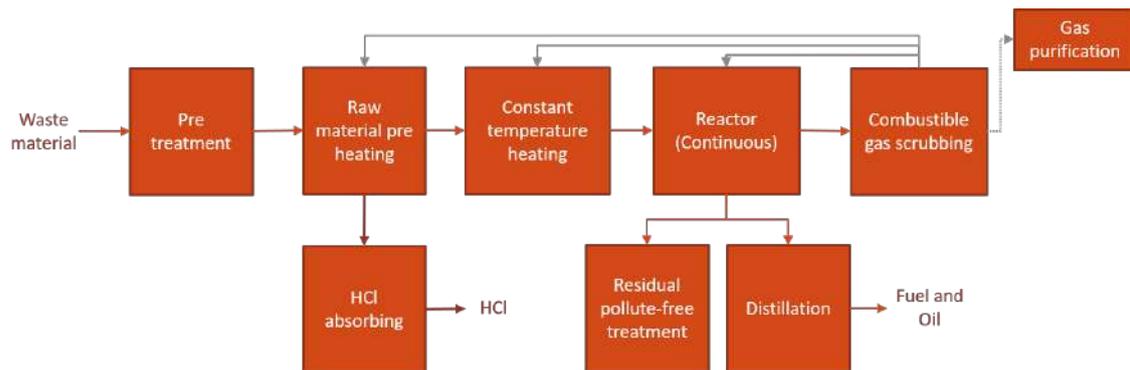


Figure 62: NiuTech waste plastic pyrolysis plant flow.

Patents related

NiuTech technology has been protected by nearly 50 domestic national patents and 20 international PCT patents and has been CE certified in this industry at home and abroad. Some of them are listed in Table 24.

Most information about the registered patents of NiuTech are limited because they were published in non-English language. Thus, some patents will be presented as follow:

- **Patent WO2011006313A1 (2009)** - *Anti-coking process and equipment for oiling waste rubber or waste plastic, and coking remover*

Registers an anti-coking process and equipment for oiling waste rubber or waste plastic, and coking remover.
- **Patent US8183423 (2006)** - *Pyrolysis process for waste and old rubber*

Table 24: Plastic Advanced Recycling Corporation (PARC) patents overview.

Code	Priority date	Title
CN101074385B	28/04/2007	Waste-plastic continuous cracking process and cracker
US20120138166A1	15/07/2009	Anti-coking process and equipment for oiling waste rubber or waste plastic, and coking remover
CN201071356Y	15/07/2009	Continuous-cracking equipment for waste plastics
WO2008074188A1	20/12/2006	Pyrolysis process for waste and old rubber
JP2012532965A	15/07/2009	A process and a device for continuous cracking waste plastics
WO2011006312A1	15/07/2009	Process for purifying oil products
WO2011006313A1	15/07/2009	Continuously cracking technology of waste rubber or plastics and its equipment
CN201071356Y	28/04/2007	Rotary automatic cracking process and cracker
US8183423B2	20/12/2006	A rotary automatic cracking process and a cracking apparatus
EP2103668B1	20/12/2006	Coke cleaning mechanism for oiled equipment and pyrolyzer applying coke cleaning mechanism
CN101365771B	20/12/2006	Continuous dechlorination process and equipment
WO2008074188A1	20/12/2006	Process and equipment for continuous pyrolysis

This invention is about a cracking technology of waste rubber, and the content of this technology is as following: the rubber mass with the catalyst were added in the cracking chamber and the cracking process of the raw material is finished. The main contents and weight percentage of catalyzer are as following: the aluminosilicate is from 35 to 50, the active alumina is from 15 to 30, the zinc oxide is from 10 to 20, the active argil is from 5 to 15, the kaoline is from 5 to 15, the weight ratio of catalyst and rubber is 2-7:1000; The cracking temperature is from 350 to 450° C. The rubber mass crack comparative downright in low temperature by using this combinatorial catalyst, that’s because the temperature is controlled between 350 and 450° C., which commendably control the cracking process of the carbon chain of rubber. Moreover, more low carbon chain products can be gained for the symmetrical cracking. Therefore, the emerging ratio of the oil will become higher, the exhaust gas emission will become lower and the eligible emission will really come true.

- Input: Waste rubber
- Pyrolysis system: Continuous
- Pre-treatment: Without cleaning and treatment (But PVC is a limitant)
- Heat source: Combustion
- Operational temperature: 350 - 540 °C
- Residence time: 20 - 60 minutes
- Catalyst: aluminosilicate (35 to 50), the active alumina (15 to 30), the zinc oxide (10 to 20), the active argil (5 to 15), the kaoline (5 to 15)
item Catalyst Layout: Physics Mixture
- Ratio Cat/Feed: 2-7:1000 (Cat:Rubber)
- Products: Oil and gases
- By-products: Carbon black

Many patents register some apparatus to optimize the pyrolysis process overall. Not necessarily they are related to the pyrolysis, such as CN203695019U, WO2015085660A1,

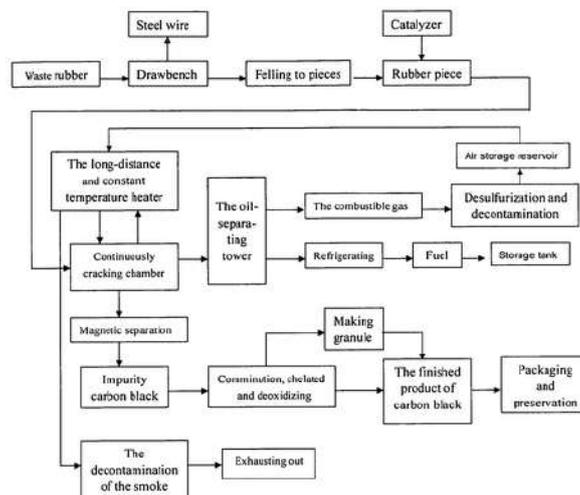


Figure 63: Diagram of NiuTech apparatus flow - Patent US8183423 (2006).

WO2012167513A1, CN201201932Y, CN201587928U, CN201254557Y, CN203033948U, US8764945, WO2009086655A1, CN101608130A, CN201581053U, CN201456416U, CN108085044A, CN103849416A, TW201031693A, CN207749071U, CN108085045A, CN207462885U or as follow:

- **Patent WO2011006312A1 (2009)** - *Process for purifying oil products*
Registers a process to purify the oil products from pyrolysis plant.
- **Patent WO2011017856A1 (2009)** - *Continuous dechlorination process and equipment*
Registers a continuous process to dechlorinate the stream.
- **Patent CN102504619A (2011)** - *Purification process of pyrolysis carbon black of waste tire*
Registers a process to purify the solid fraction from pyrolysis plant.

In contrast, although the reading has been affected by the non-English language, the patents WO2008131600A1, WO2011006312A1, WO2007115443A1, CN101074384B, WO2008131601A1, CN101613610B, WO2011017856A1, CN104910948B, WO2007038903A1, CN102504619A, CN203513586U, CN102391887B, WO2015085661A1, CN101074385A, WO2009082842A1, CN101074384A, WO2014067246A1, CN2775056Y, CN202968485U, CN102408907B, CN103849419A, CN202297490U, CN203695019U, WO2015085660A1, WO2012167513A1, CN201201932Y, CN201587928U, CN201254557Y, CN203033948U, US8764945, WO2009086655A1, CN101608130A, CN201581053U, CN201456416U, CN108085044A, CN103849416A, TW201031693A, CN207749071U, CN108085045A may be related to the pyrolysis process. Some of them are described below.

- **Patent CN2775056Y (2005)** - *Thermal cracking reactor for waste tire*

The utility model relates to a thermal cracking reactor for waste tires, and belongs to a cracking reactor. The utility model comprises a reactor body and an oil gas outlet, wherein the oil gas outlet is arranged on the top of the reactor body. The top of the reactor body is provided with an automatic feeding device. The bottom of the reactor body is provided with an automatic discharge device. A heating pipe is wound on an outer shell which is arranged on the middle lower part of the reactor body. A heating carrier inlet is communicated with a heating pipe arranged on the lower part of the outer shell, and a heating carrier outlet is communicated with a heating pipe arranged on the upper part of the outer shell. The utility model has the characteristics of reasonable design, simple structure, safety, convenient operation, high productive efficiency, etc.

- Input: Waste tires
- Pyrolysis system: Batch
- Fed technology: Automatic
- Heat source: Combustion
- Products: Liquid fuel
- By-product: carbon black

• **Patent US8764945 (2007) - Industrial continuous rubber cracking device**

This invention Figure 64 is regarding an industrial continuous cracking device of rubber. The technical program of this invention is as following: including the outer cylinder and the internal cylinder, and the internal cylinder has promoting mechanism; the heating mechanism is provided in one of the outer cylinder and the internal cylinder, wherein the internal cylinder wall is fixed with heat plates. These heat plates adopt different forms, such as separated plate, intermittent or continuous helical ribbon, and so on. According to the instance of other structures of the equipment, they not only are adapted to be fixed in the internal cylinder, but also adapted to be fixed in the wall of the internal cylinder. The simple structure used in this invention has realized the effect of improving the heat efficiency, reducing the energy consumption and decreasing the running cost.

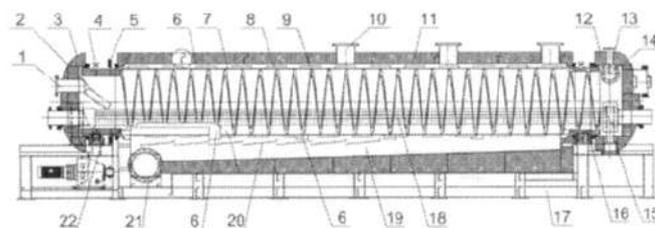


Figure 64: NiuTech waste plastic pyrolysis plant flow.

- Input: Rubber
- Pyrolysis system: Continuous
- Fed technology: Hate glide plate

- Layout: An industrial continuous cracking device of rubber, comprising: an outer cylinder; an internal cylinder having a feeding inlet for receiving a raw material into said internal cylinder; a power mechanism coupled to said internal cylinder for rotating said internal cylinder within said outer cylinder; and a heating mechanism comprising: a heat tube supported within said internal cylinder at a position that said heat tube is located below a center of said internal cylinder; a hot-wind tube supported within said outer cylinder below of said internal cylinder; and a heat plate provided on an outer surface of said internal cylinder, wherein a wind inlet of said hot-wind tube is formed at a bottom of said outer cylinder for guiding a flow of hot wind into said outer cylinder to heat said heat plate, wherein said heat plate is heated up to evenly heat said internal cylinder for heating up said raw material in said internal cylinder so as to ensure said raw material to be cracked through a cracking process
- Reactor configuration: Rotating reactor containing 2 cylinders
- Conversion: Rubber to liquid
- Products: Oil and gas
- By-product: Carbon black
- Quantity:
- Complementary Information:
Contaminants, limitants/disadvantages, catalyst information and by-products were not available or were not specified.

4.5.10. Plastic Advanced Recycling Corporation - PARC



Country: United States

A research and development company specializing in pyrolysis technology that converts waste plastics to fuel oil⁶. Represents one of the Top 20 North America Recyclers.

Characteristics

Figure 65 presents the information summarized about the pyrolysis process developed by PARC and Figure 66 presents the PARC pyrolysis reactor.

PARC pyrolysis system	
Capacity	30 t/d
Operation	Continuous
Lifespan	80,000 hours (10 years)
Technology	Catalytic Pyrolysis (proprietary catalyst)
Reactor	Rotatory
Inputs	Plastic packaging, agricultural film, food and beverage container
Temperature	500 °C
High oil yield	PP, PS, LDPE, HDPE
Pre treatment	No sorting is needed PVC is not a limitant**
Outputs	Mixed fuel (>60%) Combustible gas* (~15%) Solid residue (17-30%)

* The non-condensable gas is returned to the furnace to be used for indirect heating source.

Figure 65: Information related to the PARC pyrolysis system.

PARC technology is detailed in Figure 67. Figure 68 shows the plant of PARC in Qingdao/China. Due the import ban of waste, in January, 24 (2018), Plastics Recycling Update Publisher, posted the news presented in Figure 69 that presents the reason for PARC Corp. close their unit located in Qindao/CN.

⁶ <http://www.plastic2x.com/downloads/eP2FPresentation.pdf>



Figure 66: PARC pyrolysis reactor.

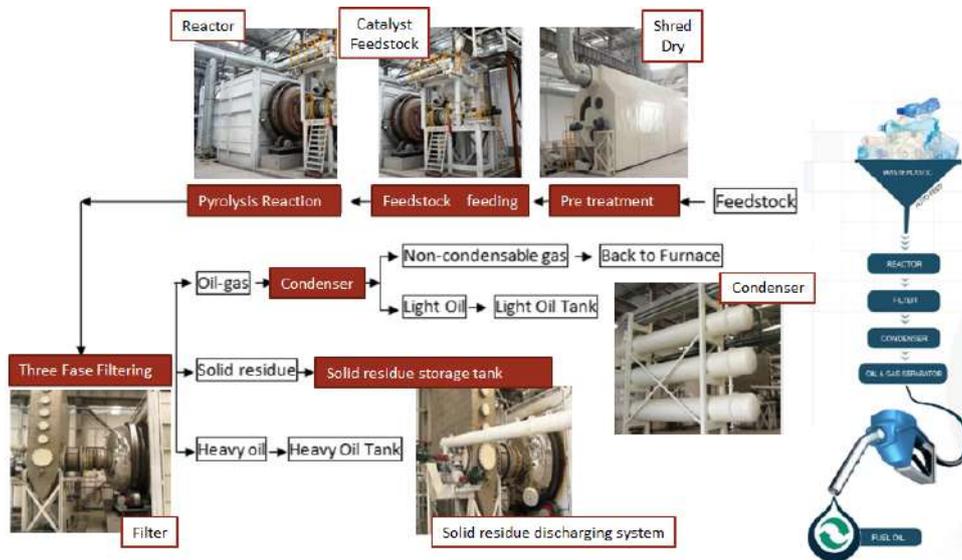


Figure 67: PARC pyrolysis technology. Source: <http://www.plastic2x.com/parctechnology/>

Patents related

PARC registered patents that cover process and equipment for waste material to fuel oil conversion, feeding system, and discharging systems for converting waste material into fuel, listed in Figure 70.

- **Patent WO1997019146A1 (1995)** - *Process and equipment for treatment of waste plastics*

Process (Figure 71) for treatment of waste plastic hydrocarbons comprises catalytic cracking waste plastic in the presence of a catalyst at 280-480 °C, removing solid impurities from gaseous product by subsiding, then condensating, sending uncondensated gas to a furnace for combustion, separating resulting liquid to obtain gasoline and diesel which are



Figure 68: PARC production in Qingdao (China). Source: <http://www.plastic2x.com/parctechnology/>

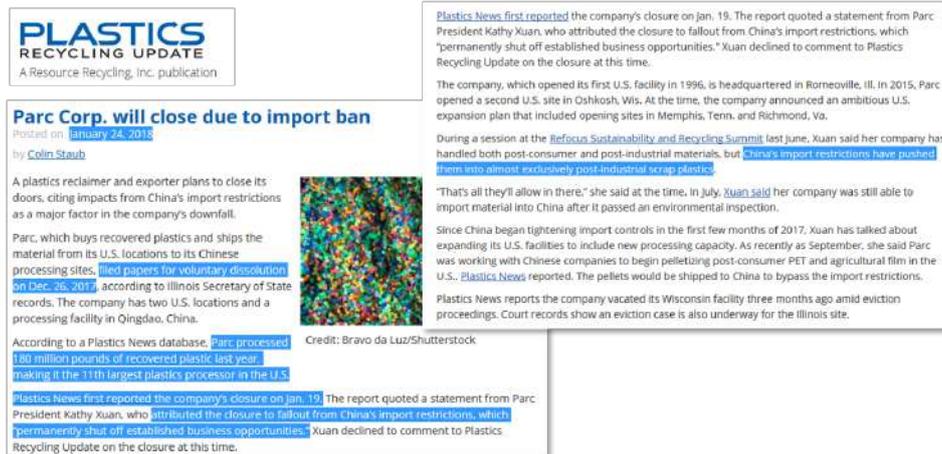


Figure 69: PARC Corp. will close due to improve ban. Source: <https://resource-recycling.com/plastics/2018/01/24/parc-corp-will-close-due-import-ban/>

Code	Priority date	Title
WO1997019146A1	23/11/1995	Process and equipment for treatment of waste plastics
WO1997018891A1	23/11/1995	Catalyst for treatment of waste plastics and method of manufacturing the same
CA2238339C	23/11/1995	Catalyst for treating waste plastics

Figure 70: Plastic Advanced Recycling Corporation (PARC) patents overview.

stabilized to obtain the high quality products. The apparatus for carrying out the process includes hydraulically automatic feeder, reaction still, gas subsider, two-stage condenser, collector and exhauster for tail gas, vacuum pump for removing sediment, heater, tank, fractionating tower, balance regulator, product storage tank, etc.

The motivation to this patent are related to some existing defects in the above mentioned technologies:

- i Pretreatment operation is needed for Starting or raw materials. Thus, extra time, labor and energy are needed. It will cause operation difficulty, especially in winter time;
- ii The process of thermal cracking and catalytic cracking are proceeded Separately at repeated high temperature. Hence, the energy consumption will be large due to the very high temperature needed in the process;
- iii The catalysts have low efficiency at the low temperature. Serious carbonization of raw material will occur at the high temperature, and the oil recovery is low due to the high loss of dry gas;
- iv The product obtained has a low Stability against oxidation, being easy to be oxidized to form gummy material, and cannot be Stored for a long time;
- v The capacity of Such processing units are too small to get an economic efficiency.

The main advantage is that it is simple in process, stable in operation, satisfactory in catalyst quality, easy in maintenance and has a long operational cycle.

An interesting fact mentioned is that adding 3-8% (wt.) of the catalyst in the mixing tank under the room temperature, improves the stability of the oil phase product against oxidation.

According to this invention, the non-condensable components C-C in the gas mixture that is generated in the reactor will be collected in the "tail gas collector". The collected gas will be sent to the furnace 6 of the reactor 2 by a Nash-Hytor pump 12 to prevent back-fire and eliminate the pollution problem. In the mixing tank, new catalyst should be used, and operated at an atmospheric temperature. The amount of the new catalyst is from 3 to 8% of the weight of the condensate mentioned above.

Summarized information follows:

- Input: Waste Plastic
- Pyrolysis system: Continuous
- Contaminants: PVC is a limitant
- Pre-treatment: Without cleaning and treatment (But PVC is a limitant)
- Fed technology: Can be a hydraulic piston type. Waste plastic is added into a reactor with a proportional amount of catalyst
- Technology: Catalytic cracking
- Layout: The related equipment of this invention for treatment of waste plastics includes an automatic hydraulic Solid feeder, a reaction vessel or rector, a Settler, a Series of condenser, a Vacuum discharge device for discharging Solid residue, a rectification tower, a tower reboiler, a mixing tank, a final product tank
- Heat source: can use any fuels, Such as coal, electricity or oil

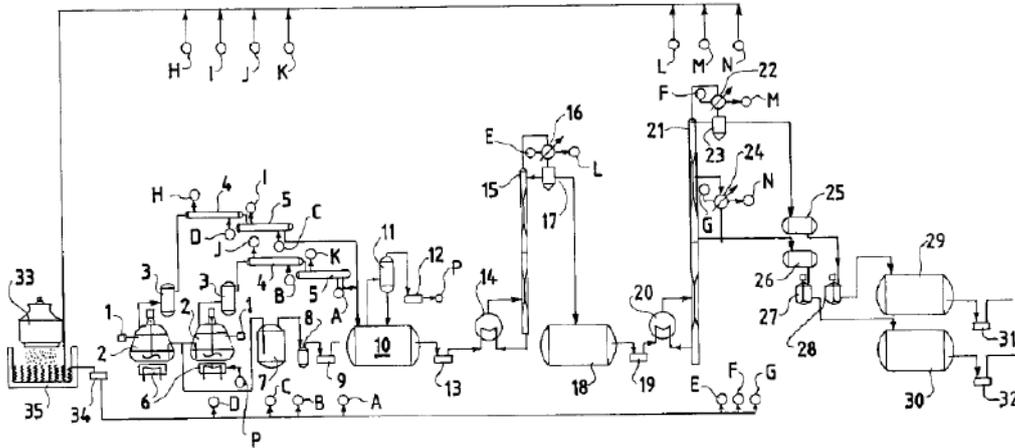


Figure 71: Complete apparatus registered by PARC. Patent WO1997019146A1 (1995).

- Capacity: $6m^3$
- Reactor configuration: 2 reaction vessels with a cone-shaped body
- Limitant/disadvantage: PVC
- Conversion: Plastic waste to gasoline and diesel oil
- Reaction: Catalytic cracking (decomposition, isomerization and hydrogen-transfer)
- Scale/maturity: Scale is not mention
- Operational temperature: 280- 480 °C
- Residence time: 8-11 hours
- Catalyst: Molecular Sieve Type (ZSM-5). Formula: $AaBbAlcMdNaeCafFegOx$
 (A: K, Ba, P, V, Cr, rare earth elements and their mixture; B: Mo, Ni, Ge, Pt; M: W
 - a: 25-26.35%; b: 36-37.05%; c: 7,2 - 9%; d: 1,14-1.55%; e: 1.75-2.15%; f: 2.40-2.80%;
 g: 2.42-3.2%; x is a sum of oxygen needed to the chemical bonding valences of said
 components in the catalyst. Carrier: silica (20-35%))
- Catalyst Layout: Physics Mixture
- Ratio Cat/Feed: 1-2%
- Lifetime: 0 - 25 cycles (optimal 15)
- Products: Gasoline and diesel oil. C1 a C20 (30 to 38%, alkene 5 to 48%, aromatic hydrocarbon 15 to 23%, and cyclane 10 to 15%)
- Products Yield: 82 - 85%
- By-products: Solid fraction
- Complementary Information: The equipment includes an automatic hydraulic feeder, a reaction vessel, a gas Settler, a condenser Series, a vacuum discharge device for Solid residue, a rectification tower, mixing tanks, and a final product tank.

• **Patent WO1997018891A1 (1995)** - *Catalyst for treatment of waste plastics and method of manufacturing the same*

This invention relates to catalysts for treating waste plastics.

- Input: PP, PE, PS
- Pyrolysis system: Batch
- Contaminants: Not specified
- Pre-treatment: Without cleaning and treatment
- Feed technology: Not specified
- Technology: Catalytic cracking
- Layout: Fixed bed catalyst
- Heat source: Not specified
- Capacity: 5ton
- Reactor configuration: Fixed bed catalyst
- Conversion: Polymers to petrochemical products
- Reaction: Catalytic cracking of the vapours
- Scale/maturity: Suitable for industrial application
- Pressure: 0.01 - 0.04 Mpa (10 - 40 atm)
- Operational temperature: 280- 480 °C (optimal 415 max)
- Residence time: 8-11 hours
- Catalyst: Molecular Sieve Type (ZSM-5). Formula: $AaBbAlcMdNaeCafFegOx$ (A: K, Ba, P, V, Cr, rare earth elements and their mixture; B: Mo, Ni, Ge, Pl; M: W - a:25-26.35%; b: 36-37.05%; c: 7,2 - 9%; d: 1,14-1.55%; e: 1.75-2.15%;f: 2.40-2.80%; g: 2.42-3.2%; x is a sum of oxygen needed to the chemical bonding valences of said components in the catalyst. Carrier: silica (17-22%))
- Catalyst Layout: Fixed bed
- Ratio Cat/Feed: 0.015
- Lifetime: Not specified
- Products: hydrocarbon fractions, gasoline and diesel oil (25-35% alkane, 45-55% alkene, 10-15%cyclanes, 15-23% aromatics)
- Products Yield: 75 - 85%
- By-products: Not specified
- Complementary Information: Provide a catalyst which is of low cost, simple operation, good product stability against oxidation an lower reaction temperature

• **Patent CA2238339C (1995)** - *Catalyst for treatment of waste plastics and method of manufacturing the same*

This invention relates to catalysts for treating waste plastics.

- Input: PP, PE, PS
- Pyrolysis system: Batch
- Contaminants: Not specified
- Pre-treatment: Without cleaning and treatment
- Feed technology: Not specified
- Technology: Catalytic cracking
- Layout: Fixed bed catalyst
- Heat source: Not specified
- Capacity: 5ton
- Reactor configuration: Fixed bed catalyst
- Conversion: Polymers to petrochemical products
- Reaction: Catalytic cracking of the vapours
- Scale/maturity: Suitable for industrial application
- Pressure: 0.02 - 0.03 Mpa (20 - 30 atm)
- Operational temperature: 280- 480 °C (optimal 415 max)
- Residence time: 8-11 hours
- Catalyst: Molecular Sieve Type (ZSM-5). Formula: $AaBbAlcMdNaeCafFegOx$ (A: K, Ba, P, V, Cr, rare earth elements and their mixture; B: Mo, Ni, Ge, Pt; M: W - a:25-26.35%; b: 36-37.05%; c: 7,2 - 9%; d: 1,14-1.55%; e: 1.75-2.15%;f: 2.40-2.80%; g: 2.42-3.2%; x is a sum of oxygen needed to the chemical bonding valences of said components in the catalyst. Carrier: silica (11-32%))
- Catalyst Layout: Fixed bed
- Ratio Cat/Feed: 1 - 2.5%
- Lifetime: Not specified
- Products: hydrocarbon fractions, gasoline and diesel oil (25-35% alkane, 45-55% alkene, 10-15%cyclanes, 15-23% aromatics)
- Products Yield: 76 - 85%
- By-products: Not specified
- Complementary Information: Provide a catalyst which is of low cost, simple operation, good product stability against oxidation an lower reaction temperature

4.5.11. Plastic Energy



Country: United Kingdom

Are the leader in chemical recycling of plastics with proven, scalable patented technology and the capability of successfully and continuously processing plastics. Plastic EnergyTM's modular plants can be built anywhere and can be integrated with existing infrastructure and processes.

PLASTIC ENERGY's UK based team of technology specialists have over 10 years of experience of developing the unique, patented thermal anaerobic technology (TAC) process, converting valueless plastic waste into TACOIL and back into virgin plastic, suitable for food use (Plastic2Plastic).

They operate two plastic recycling plants in Seville and Almeria (Spain) and are entering in the third phase of our growth with the next generation scalable plants including major technology developments.

PLASTIC ENERGYTM uses patented Thermal Anaerobic Conversion (TAC) technology to convert end-of-life plastics. Our process complements traditional mechanical recycling efforts and energy recovery activities, to help build a circular economy of plastic. The TAC is designed to convert end-of-life plastic waste into a new feedstock to create clean recycled plastics or alternative low-carbon fuels. For every tonne of end-of-life plastic waste processed, 850 litres of chemical feedstock TACOIL are produced.

PLASTIC ENERGY is in the forefront of the use and development of new technologies to transform traditionally non-recyclable plastic waste into hydrocarbon products and back into plastic. It is leading the way in its field in the transition to a low-carbon circular economy with its two commercial plants in Spain. It is one of the few companies worldwide that has sold millions of litres of oils from plastic waste using patented technology. The company uses chemical recycling to process non-recyclable End of Life Plastics (ELP) from domestic wastes.

Figure 72 shows their solution to circular economy and Figure 73 describes all the steps of this system.

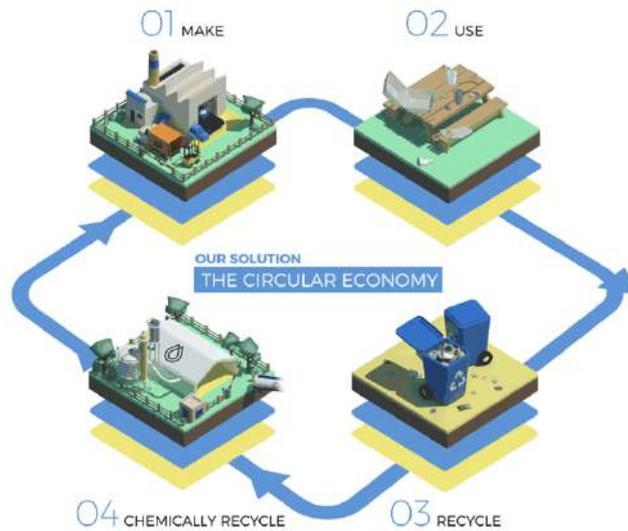


Figure 72: Circular economy solution by Plastic Energy. Source: <https://plasticenergy.com/technology/#patented-technology>

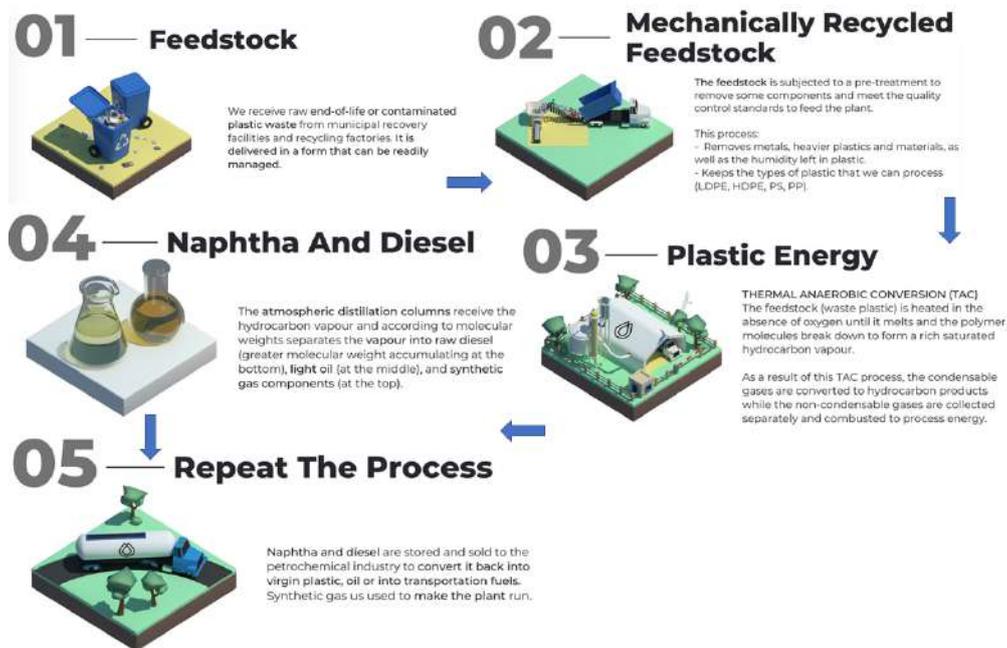


Figure 73: Description of the circular economy solution by Plastic Energy. Source: <https://plasticenergy.com/technology/#patented-technology>

Patents related

?? shows the patents registered by Plastic Energy.

Code	Priority date	Title
US2012261247A1	2009	Conversion of waste plastics material to fuel
CA2279892C	1997	Method of recovery of terephthalic acid and ethylene glycol from poly/ethylene terephthalate/wastes
CA2367937C	1999	A method for transformation of polyolefin wastes into hydrocarbons and a plant for carrying thereof
US2017233657A1	2014	Improvements relating to pyrolysis reactor systems
CN105303239A	2014	Preset translation method of trading platform
GB201815701D0	2018	A reactor assembly

Figure 74: Plastic Energy patents overview.

Patents US2012261247A1 and US2017233657A1 were registered by Cynar Plt (WO2011077419A1 and WO2016030460A1, respectively). Patents CA2279892C, CN105303239A and GB201815701D0 were classified as other process, out of scope and not available, respectively.

• **Patent CA2367937C (1999)** - *A method for transformation of polyolefin wastes into hydrocarbons and a plant for carrying thereof*

A method for transformation of polyolefin wastes into hydrocarbons, wherein a broken raw polyolefin material is subjected to a progressive heating with a catalyst in a closed reactor, and a product, after condensation is subjected to a distillation, characterized in that the disintegrated polyolefin raw material is subjected in a reactor to the progressive heating to the temperature below 600 °C together with a catalyst selected from the group consisting of cements, heavy metal resinates and mixtures thereof, where a catalyst is used in amount below 30% b.w., calculating on a weight of the polyolefin raw material.

- Input: Polyolefin waste (LD and HD polyethylene, polypropylene, polyisobutylene, polystyrene)
- Pyrolysis system: Periodic or Continuous
- Pre-treatment: disintegrated material
- Fed technology: dosing device to catalyst and raw material
- Layout: ne reactor in a shape of vertical tank, provided with an inlet charging hole, connected to a polyolefine raw material and catalyst dosing device, combustion gases outlet pipe, product receiving pipe, mixer and Sieve membrane and a heating System in a form of a combustion camber Surrounding a tank from below and the said chamber is heated with at least one burner, Supplied with reaction products, and in the combustion chamber, Symetrically distributed on a tank
- Heat source: combustion
- Capacity: About 200 Kg/batch
- Reactor configuration: Vertical tank with a mixer and a sieve membrane

- Conversion: Polyolefins to fuels (hydrocarbons)
- Reaction: Catalytic cracking
- Operational temperature: 300 - 450 °C
- Catalyst: Cr^{3+} resinate, iron Fe^{3+} resinate, nickel Ni^{2+} resinate, cobalt Co^{2+} resinate, manganese Mn^{2+} resinate, cadmium Cd^{2+} resinate, copper Cu^{2+} resinate, zinc Zn^{2+} resinate and lead Pb^{2+} resinate; other configurations
- Catalyst configuration: Physics Mixture
- Ratio Cat/Feed: 5 - 10
- Products: Fuels (Gasoline, diesel, etc)
- By-product: Paraffin
- Complementary Information: heating pipes above the mixer enables more efficient mixing, especially of a bottom Zone, an uniform distribution of a catalyst in a reaction mass and remarkably decreases formation of agglomerates and coke. Not mention the recovery of catalyst.

Plastic Energy Breaking News

- **SABIC AND CUSTOMERS LAUNCH CERTIFIED CIRCULAR POLYMERS FROM MIXED PLASTIC WASTE - January 24, 2019**

Source: <https://plasticenergy.com/sabic-and-customers-launch-certified-circular-polymers-from-mixed-plastic-waste/> ● SABIC and customers Unilever, Vinventions and Walki Group will introduce ISCC certified circular polymers in 2019 during a market foundation stage.

- SABIC's certified circular polymers will be produced in The Netherlands from a recycled plastic waste feedstock that reduces the need for fossil based resources and offer a drop-in alternative for customers looking at meeting the needs of various challenging applications.
- The initiative to upcycle mixed plastic waste back to the original polymer supports SABIC's and its feedstock supplier and customers commitment to providing innovative solutions for a circular economy.

SABIC, a global leader in the chemical industry, has announced together with its customers Unilever, Vinventions and Walki Group, the launch of certified circular polymers to be manufactured by SABIC and planned to be used by its customers for packaging solutions for a variety of consumer products that will be introduced into the market in 2019.

The certified circular polymers will be produced from a feedstock known as TACOIL – a patented product from UK-based Plastic Energy Ltd – from the recycling of low quality, mixed plastic waste otherwise destined for incineration or landfill. SABIC will process this feedstock on its production site at Geleen in The Netherlands. The finished certified circular polymers will then be supplied to the three key customers to use in their development of pioneering, high quality and safe consumer packaging for food, beverage, personal and home care products. The market foundation stage is an important step of a

project recently announced by SABIC and Plastic Energy to build first commercial plants in the Netherlands to manufacture and process the feedstock.

The announcement of the launch of SABIC's certified circular polymers has taken place at the World Economic Forum (WEF) in Davos, Switzerland, where leaders from all four companies gathered at the iconic, energy-efficient, quick to construct and reusable ICEHOUSE™ building constructed using SABIC materials. The ICEHOUSE™, with ICE standing for "Innovation for the Circular Economy", will host a number of key events from 22 to 25 January and is a fitting venue for the presentation of this initiative which underlines a key strategic sustainability priority for SABIC.

As a disruptive innovation, the introduction of the certified circular polymers in 2019 will create a new value chain, where SABIC, its upstream supplier and key downstream customers work side-by-side to upcycle mixed plastic waste back to the original polymer for packaging applications.

As global brand leaders or frontrunners in their respective areas, Unilever, Vinventions and Walki recognise the importance of sustainability and their role in the circular economy. They also recognise the critical role purity, quality and safety play in consumer product packaging, requirements that are met by SABIC's certified circular polymers as a drop-in alternative to traditionally produced materials.

SABIC's strategic customers cover a wide spectrum of consumer packaging needs from Unilever's packaging for food, personal and home care products; synthetic wine closures for consistent preservation at Vinventions; and Walki Group's protective packaging materials for consumer products. The common unifier among these companies is the need to deliver the highest quality packaging solutions with consumer safety being paramount and to meet the environmental and sustainability goals demanded by today's society.

"Sustainability and re-use have been part of SABIC's mission since its inception" said Yousef Al-Benyan, Vice Chairman and CEO, SABIC. "Today, more than ever, sustainability is a core value which drives our advanced scientific and technological expertise and our pioneering spirit. Along with our eminent customers, we are proud to launch our certified circular polymers which is further testament to our leadership in advancing the circular economy."

- **PLASTIC ENERGY™ TO BUILD FIVE CHEMICAL RECYCLING PLANTS IN INDONESIA - April 3, 2019** *Source: <https://plasticenergy.com/press-release-plastic-energy-to-build-five-chemical-recycling-plants-in-indonesia/>*

PLASTIC ENERGY Limited, a company with a unique process to recycle plastic waste on a global and commercial scale, has reached an agreement with the province of West Java (Indonesia) to build five chemical recycling plants.

The MOU signed by the Governor of West Java, Ridwan Kamil, follows campaigns – including the United Nations (UN) Clean Seas, the Global Plastic Action Partnership, Our Ocean Conference – to reduce plastic pollution and, in particular, plastics reaching the ocean around Indonesia, a country which is second only to China for leaking plastic into the sea.

The Indonesian government has made addressing the plastic waste issue a priority, with an ambitious commitment to reduce marine plastic debris by 70 per cent by 2025.

The waste management industry in Indonesia is still in its early stages of development, and as such infrastructure development still faces a range of challenges. Plastic Energy is exploring partnerships with a range of public and private sector organisations to address these challenges and to facilitate the construction of these plants, and to make West Java a showcase for the rest of Indonesia.

Governor Ridwan Kamil commented: “West Java is the biggest province in Indonesia in terms of population. We have 50 million people and 27 cities. West Java is also known as the province with a vision of green development, and are creating a series of strategies to make sure our future is sustainable. One of the big issues we are facing is plastic waste. So therefore I am very happy to sign this MoU with Plastic Energy, a British company that can transform plastic waste into fuel, something which is very useful. We are committed to ensuring this project is executed in a proper, transparent and professional way. We want to be the first region in Indonesia to have the facilities to transform plastic waste into energy and into fuel, through this partnership with Plastic Energy.”

Carlos Monreal, Founder and CEO of PLASTIC ENERGY, commented: “We are delighted to be able to make a significant contribution to Indonesia’s battle to reduce plastic pollution. Through the introduction of these plants we will give value to plastic waste which is usually sent to landfill and sometimes mismanaged which leads to the pollution of the ocean.”

PLASTIC ENERGY has pioneered the conversion of valueless plastic waste, with patented low carbon footprint technology, into oils, known as TACOIL, for making new virgin – food safe – plastics and creating a circular economy, or used as an alternative fuel with lower emissions. In Indonesia, as well as the environmental advantages, the development of the five plants will also boost local economies providing both direct and indirect employment as well as establishing a blueprint for a range of waste management solutions.

PLASTIC ENERGY has two industrial plants which have been operational for more than three years in Spain and earlier this year reached an MOU agreement with SABIC, a global leader in the chemical industry, to provide feedstock for the production of certified circular polymers, following the establishment of a commercial plant in the Netherlands.

4.5.12. Recenso



Country: Germany

Has developed a process for industrial use that converts mixed plastic fractions into a liquid and universally usable hydrocarbon mixture⁷.

Recenso, together with its partners, has created the world's largest pilot plant for the application of CTC with the TRL⁸ classification 6/7 out of 9. It is one of the most advanced, cutting-edge applications worldwide.

The technology uses CTC (Catalytic Tribochemical Conversion). ?? shows the reactor of Recenso Technology. CTC is a single stage catalytic liquefaction process characterized by:

- i by its applicability on a variety of feedstocks (biomass as well as polymers - even as mixed materials);
- ii by temperatures of less than 400 °C;
- iii by atmospheric pressure;
- iv by friction as the only source of energy;
- v by use of catalysts as a consumable.

Figure 75 presents the plant and product generated by the company.

Figure 76 shows the announcement in December 13 in 2018 about the partnership between Recenso and BASF in the field of chemical recycling. BASF announced that the first batch of CTC oil was fed into the steam cracker at its Ludwigshafen, Germany, headquarters site in October, and was subsequently used to manufacture ethylene and propylene. “The oil basically replaces fossil-based oils within the process,” explained a BASF spokeswoman to PNE.

According to BASF the products have “exactly the same” properties as those produced with fossil oils, and can therefore be used in applications with high quality and hygiene standards such as food packaging.

We could not find any patent related to Recenso Company.

⁷https://www.pu-bw.de/wp-content/uploads/2017/05/open-house-PU_TP-Mesatex_26-04-2017.pdf

⁸Technology readiness level. It is important to emphasize that TRL is a self classification.



Figure 75: Recenso Technology: plant and product. Source: <http://recenso.eu/en/plastic-conversion.html>



Figure 76: Announcement about the partnership between BASF and Recenso. Source: <https://www.plasticsnews.com/article/20181213/NEWS/312139999/basf-making-progress-with-chemical-recycling-project>

4.5.13. Recycling Technologies



Country: United Kingdom

Recycling Technologies has engineered a modular and scalable machine – the RT7000 - to chemically convert plastic waste, which currently cannot be recycled, into Plaxx® - a valuable

hydrocarbon product. The machine is sized to be installed at existing waste sites and recycling centres, diverting residual plastic waste from ending up landfilled, incinerated or exported overseas.

The RT7000 is broken down into modules, each module is built into a standard 20ft ISO shipping frame for ease of, mass-production in individual lines, transportation worldwide either by land or sea, and allowing for quick on-site installation. Recycling Technologies is engineering the RT7000 and developing the required technologies at its Facility in Swindon, UK.

The company intends to integrate into current recycling infrastructure by scaling out. Our mission is to build 1300 RT7000 machines in the next decade, to underpin our mission of producing 7 million tonnes of Plaxx® by 2027. In doing so, we will add 10 million tonnes of recycling capacity.



Figure 77: Recycling Technologies Plant.

Characteristics of The RT7000

The first section of an RT7000 (Figure 78) is the pre-treatment and materials separation unit: 9,000 tpa of residual plastic waste is reduced to 7,000 tpa via the removal of moisture, biomass and inert materials.

Module 1: Thermal Cracker

A fluidised bed containing of hot thermo-granules continuously circulating from/to the Regenerator Heat transferred into the plastic cracks long-chain molecules into shorter-chain hydrocarbons Hydrocarbon vapour is treated to remove solids and refined to remove unwanted chemicals Controlling the temperature and flow allows different volumes of individual Plaxx fractions to be produced.

Module 2: Regenerator

Light hydrocarbon gas (e.g. methane, ethane) from the distillation modules arrives into the Regenerator Used as a fuel to heat the thermo-granules to 850-900°C for circulation back to the Thermal Cracker.

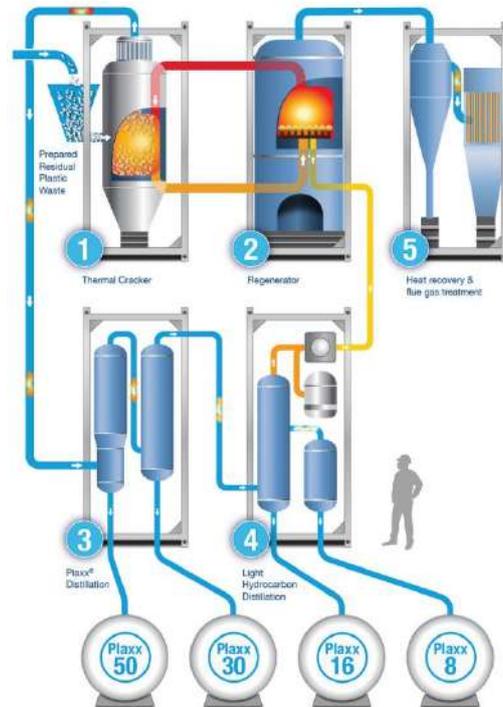


Figure 78: The RT7000 Technology.

Module 3: Plaxx Distillation

Hydrocarbon vapour from the Thermal Cracker is condensed into Plaxx and discharged to storage.

Module 4: Light Gas Distillation

Light hydrocarbon gas is distilled and fed into the Regenerator.

Module 5: Flue Gas Treatment

Any remaining gas in the Regenerator is passed into the Flue Gas Treatment module for clean-up already available on site.

The RT7000 comprises 5 modules, each built into standard 20ft ISO frames and Table 25 shows their parameters:

- Each module is mass-manufactured in dedicated single piece flow assembly lines;
- All RT7000's modules can be turned horizontally to fit into standard shipping containers;
- Standardisation of dimensions allows for ease of transportation across land and sea;
- Plug-and-play onsite installation supported by the Operations team;

- 24/7 system monitoring and remote chemical engineering support provided by a centralised team;
- Multiple RT7000 units can be installed in parallel to increase recycling capacity;
- Can be deployed rapidly across different geographies.

Table 25: The RT7000 Technology Parameters.

PARAMETERS	VALUE
Annual capacity (wet weight)	9,000 t
Annual capacity (dry weight)	7,000 t
Throughput	1 t/h
Annual Plaxx production	5,200 t
Technology	Thermal Cracking
Yield	75%
Energy efficiency	85%
Overall equipment effectiveness	80%
Technical lifetime	20 years

Patents related

Table 26 shows the patents registered by Recycling Technologies.

Table 26: Recycling Technologies patents overview.

Code	Priority date	Title
WO2012007833A4	2010	Method for producing waxes and grease base stocks through catalytic depolymerisation of waste plastics
WO2014128430A1	2013	Process and apparatus for treating waste comprising mixed plastic waste
US5894012A	1993	Method and system for recovering marketable end products from waste rubber
WO2002026914A2	2000	Apparatus for recovering marketable products from scrap rubber
WO2002048041A1	2000	Apparatus and method for recovering carbon black from pyrolysis byproducts
WO2012007833A4	2010	Method for producing waxes and grease base stocks through catalytic depolymerisation of waste plastics

Patent WO2012007833A4 was registered by GreenMantra (WO2012007833A4). Patent WO2002048041A1 registers a technology to carbon black refinement system.

- **Patent WO2012007833A4 (2010)** - *Method for producing waxes and grease base stocks through catalytic depolymerisation of waste plastics*

Describes a process of depolymerization of mixed polyethylene waste is disclosed. In one embodiment, in a process for converting mixed polyethylene waste to make waxes and grease base stocks through catalytic depolymerization, the mixed polyethylene waste is preheated to form a molten mixed polyethylene waste. Then depolymerization reaction of the molten mixed polyethylene waste is started. The depolymerization reaction uses a catalyst in a high pressure reactor with heaters at a desired temperature. The catalyst is disposed on a stirring blade. Progression of depolymerization reaction of the molten mixed polyethylene waste is allowed to continue until a pressure in the high pressure reactor reaches a desired value. The heaters are turned off and depolymerization reaction of the molten mixed polyethylene waste is stopped upon the pressure in the reactor reaching desired value. The mixed polyethylene waste is converted to waxes or grease base stocks.

- **Patent WO2014128430A1 (2013)** - *Process and apparatus for treating waste comprising mixed plastic waste*

A process for treating waste comprising Mixed Plastic Waste is disclosed. The process comprises feeding the waste to a pyrolysis reactor (23), pyrolysing the waste in the pyrolysis reactor (23) to produce a fuel and using the fuel to run a generator (63) to produce electricity.

- Input: Mixed plastic waste (>20% plastic waste)
- Pyrolysis system: Continuous

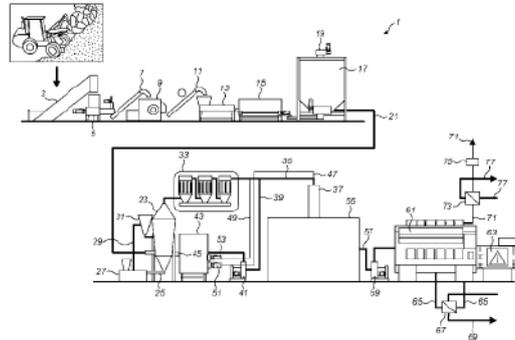


Figure 79: Complete apparatus registered in Patent WO2014128430A1 (2013).

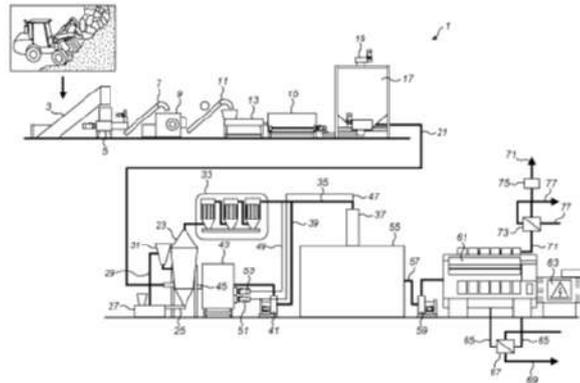


Figure 80: Apparatus registered in Patent WO2014128430A1 (2013).

- Contaminants: PVC, Fluorine and Sulfur. Is preferable to remove glass and certain plastics , such as HDPE and PET. Biomass can be advantageous
- Pre-treatment: Drier (<3% water) and shredder
- Layout: the process comprises 1) feed the waste; 2) pyrolysis the waste in a fluidised bad reactor to produce fuel; 3) using the fuel to produce energy
- Heat source: Combustion (about 45MJ/Kg)
- Capacity: 5.000 to 20.000 tonnes/year of waste
- Reactor configuration: Fluidised bad reactor using sand. Tar, char and coke can accumulate in the sand particles. Needs a cleaning step and recirculation
- Conversion: Platic waste to liquid, solid and gases
- Reaction: Depolymerization
- Operational temperature: 400 - 600 °C
- Products: Liquid and gas (C1 - C100)
- By-products: Char

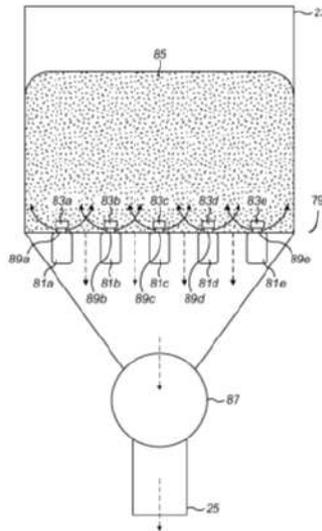


Figure 81: Reactor apparatus registered in Patent WO2014128430A1 (2013).

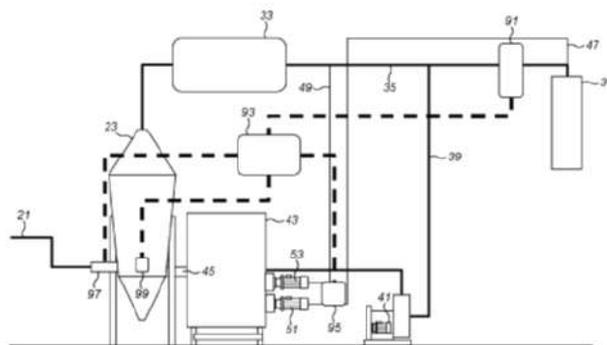


Figure 82: Apparatus registered in Patent WO2014128430A1 (2013).

- Quantity: About 80% 850 Kg/h (1000 kh/h fed)
- Complementary Information: Gases and char can be burned to supply the gating source. A filter is used to remove gases from PVC
- **Patent US5894012A (1993)** - *Method and system for recovering marketable end products from waste rubber*

An improved waste rubber processing system which pyrolyzes waste rubber to produce pyrolysis oil and carbon black and then purifies and refines these end products to broaden their commercial applications and to increase their market value. The pyrolysis oil purification system of this invention produces a high quality oil which is clear and colorless and which is marketable as a plasticizer or extender oil for rubber and plastic compounding applications. The carbon black purification system mills the carbon black to a fine grade

and removes oversized contaminants such as fiberglass and ferrous particles to produce a low structure furnace black. The plasticizer/extender oil is many times more valuable than the end product of conventional pyrolysis systems which is a low quality fuel oil. Similarly, the low structure furnace black is of much greater value than the low grade carbon black produced by conventional pyrolysis systems. Thus, the present invention greatly improves the profitability of waste rubber processing and provides new sources for low structure furnace black and plasticizer/extender oil.

- **Patent WO2002026914A2 (2000)** - *Apparatus for recovering marketable products from scrap rubber*

Tire pyrolysis systems and processes are provided which include feeding tire shreds to a pyrolysis vessel (40) and pyrolyzing the shreds in a pyrolysis vessel (40) to produce a pyrolysis gas and carbon black mixture. The pyrolysis gas processed by centrifugally separating entrained particles therefrom, separating the pyrolysis gas into a hydrocarbon condensate and a light vapor, removing entrained hydrocarbon condensate from the light vapor, and purifying and refining the hydrocarbon condensate. The carbon black mixture is processed by pulverizing the mixture to break up all strands and clumps of inorganic solids, cooling the carbon black mixture, separating the gross contaminants from the carbon mixture, and purifying and refining the carbon black. The hydrocarbon condensate is purified and refined by removing all remaining contaminants, removing any polycyclic aromatics to produce a clear, colorless plasticizer oil. The carbon black is purified and refined by pulverizing it into a powder, removing all remaining particulate contaminants, optionally pelletizing the carbon black, and bagging or packaging it for shipping.

4.5.14. Renewlogy



Country: United States

Renewlogy was founded at MIT in 2011, with the vision to be a technology leader in developing solutions to plastic waste. Its purpose is to develop technologies and processes to address our core mission of preventing landfill-bound waste. We envision a world in which there is no waste, as each item is renewed in some way. By renewing each waste stream and giving it some value, it ensures that waste will not only stay out of landfills, but out of our precious environment too.

Characteristics

Renewlogy's large modules process 10 tons per day of plastic waste, and can be directly installed at waste management sites, in order to avoid transportation costs.

- Continuous process, automated and able to accept contaminated, mixed streams of plastics;

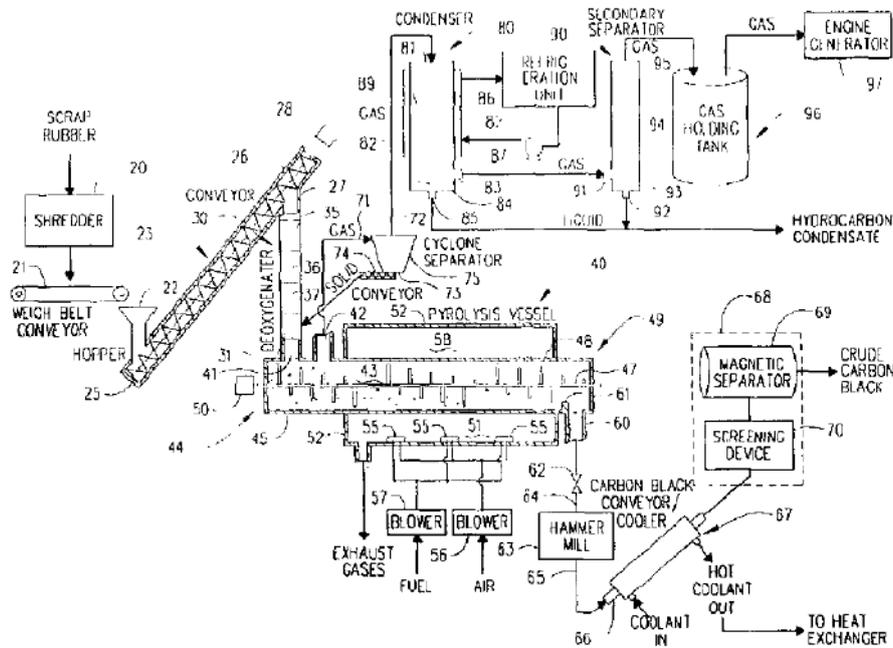


Figure 83: Apparatus registered in Patent WO2002026914A2 (2000).

• Steps of the Process:

- i Plastic is collected and brought to the processing center;
- ii Plastics go through a small shredder that reduces the size of the plastics into small pieces;
- iii Plastics are fed into a chemical reformer;
- iv Chemical chains are transformed. Long polymer chains are converted into short ones;
- v Non-condensable gas is recycled through a heating process;
- vi High value products are produced, such as naphtha (feedstock to make virgin plastic, diesel, and other petrochemical products).

- Pre-treatment: Requires a pre-treatment to separate undesired contaminants (biomass). Shredder or grinder (smaller size), feedstock separator by size, density separator, dryer. Requires pre-treatment (Fig22) to remove unwanted fibers and dust. Then two apparatuses are used to separate the undesired particles. Then the materials are separated by density (in a fluid). After, the polymer needs to be dried. Comminution: one-half inch (minimum).
- Feed technology: Comprises a single or double screw extruder to pre-melt the feed stock and to feed the melted feedstock into a reactor body. Dry feed (Temperature range: -1 to 50 °C) or a hot melt feed (120 to 315 °C). 1) auger or screw (with or without heating); 2) Melt vessel with mixture
- Layout: Systems and methods achieve the conversion of polymer containing material into petroleum products such as hydrocarbon gas, wax, crude oil and diesel. The reactor and its system are designed to Subject the polymer containing material to pyrolysis in a way that results in a higher petroleum product yield than conventional existing systems. The system has controls which allow for the heating temperature, rotation of the body, and throughput rate, to be adjusted depending on the reaction time required for the material inside the reactor. The condensing system is able to separate the products into the desired petroleum products by percentage output ranging from wax to crude-like oil to diesel-quality oil
- Heat source: Combustion heat source (an embodiment suggest use a part of the product)
- Reactor configuration: The reactor body comprises a horizontal rotative cylindrical body with internal augers (to mix and separate the char). Suggest another reactor combined.
- Conversion: Polymer to petroleum products
- Reaction: Depolymerization
- Gas: outside atmosphere
- Pressure: minus(0.0006 to 0.003) atm
- Operational temperature: 400 - 550 °C
- Products: hydrocarbon gas, wax, crude oil and diesel
- Complementary Information: Suggest Control system and multi-stage condensing system

Justification to this patent: Conventional technology is directed to converting polymer containing materials such as plastic into petroleum products including crude oil. Unfortunately, conventional technology is limited to relatively low crude oil and diesel yields, slower throughput, higher operating costs, and higher capital expenses is required, thus requiring a small workforce of 1-3 employees. Finally, the design of the system, in particular the reactor, does not require significant capital expenditure to build.

Hot vapor 71 that is produced in the reactor is drawn through the condensing system starting with the first condenser 72. In some embodiments, the first stage condenser is used as a reflux column. The vapor leaves the first condenser as either a liquid 74 at a

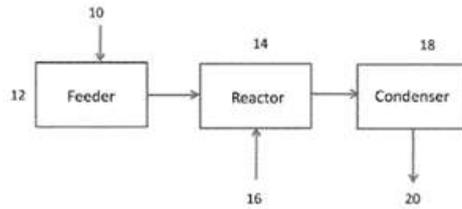


Figure 85: A flow diagram of the system of the invention registered (WO2016025008A1/2014).

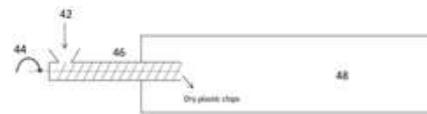


Figure 86: A view of the feedstock being fed into the reactor body (Patent WO2016025008A1/2014).

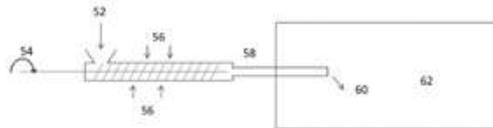


Figure 87: An alternative view of the feedstock being fed into the reactor body (Patent WO2016025008A1/2014).

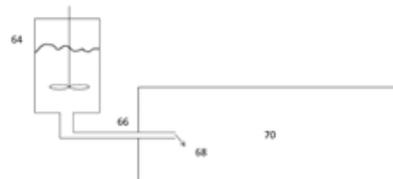


Figure 88: A view of one embodiment of the feeder with a "melt feed" (Patent WO2016025008A1/2014).

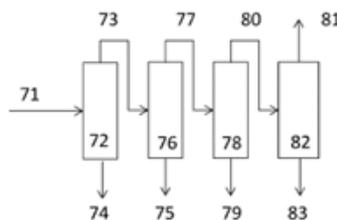


Figure 89: A view of the vertical section of a condenser (Patent WO2016025008A1/2014).

temperature between 200 F. and a maximum of what the temperature of the reactor is or

as a vapor 73. The vapor that exits the first condenser moves into the second condenser 76 where it is set at a lower temperature than the first condense but at least higher than 50 F. Again the vapor leaves the second condenser either in liquid form 75 or as vapor 77 that proceeds into the third condenser 78. In this third condenser the vapor is again cooler further at a temperature lower than that of the second condenser but at least higher than 50 F. From this third condenser the vapor leaves as either liquid 79 or as vapor 80 into the fourth condenser 82. In this fourth condenser the vapor is cooled down significantly between about room temperature to at least above -30°F. to capture the last of the available liquids 83 with the remainder exiting as vapor 81 which will typically be light hydrocarbon gases comprised of non-condensable gases usually with a carbon number less than 5. Although specific temperatures and/or temperature ranges are mentioned in this example, other embodiments may operate at other temperatures or temperature combinations. In another embodiment, the system includes an additional multi-stage condensing system having a distillation tower to control the percentage of each end product that is produced.

The reactor includes a generally horizontal cylindrical body that has an inlet at the first end, at least one outlet at the other end and which is sealed (from outside atmosphere) on both ends, with an inclined slope of the body off of horizontal, external heating applied along one or more sides of the body, and one or more internal rotating augers. The body of the reactor is designed with the ability to rotate the body. Also, the ability to vary the revolutions per minute of the rotating body is possible and dependent on the reaction needs.

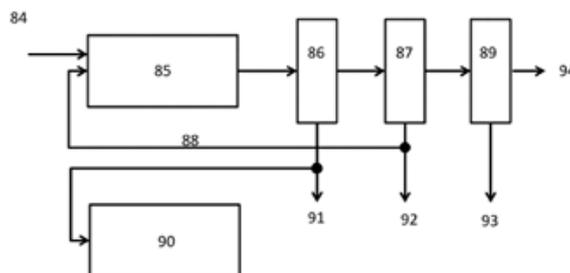


Figure 90: A flow diagram of the embodiment of the invention with a second reactor body (Patent WO2016025008A1/2014).

Figure 94 shows the rear view of one embodiment of the reactor body 100. Inside the body lays the main reactor chamber 102 in which there lies internal reactor augers 104 and 106. In this example the first auger 104 rotates counter clockwise and the second auger 106 rotates clockwise and hence they are counter-rotating augers. In some embodiments, the reactor augers help Scrape the char and residue off the reactor wall and help carry it to the rear end of the reactor body. In the illustrated embodiment, a third excavating auger 108 is placed perpendicular to the reactor body to capture the unreacted residue as it exits the reactor. The third auger moves the residue to its exit point 110 where it can be captured and stored.

Figure 95 shows an embodiment of the invention in which two reactors and two condensers

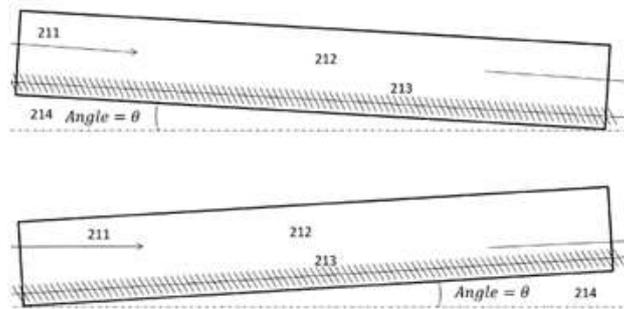


Figure 91: A view of the longitudinal side of the reactor body with an embodiment of the mechanism which alters the slope angle (Patent WO2016025008A1/2014).

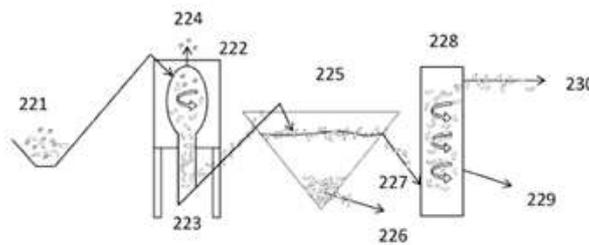


Figure 92: A side view of a pre-reactor process that includes several apparatus designed to prepare the polymer containing materials for conversion in the reactor (Patent WO2016025008A1/2014).

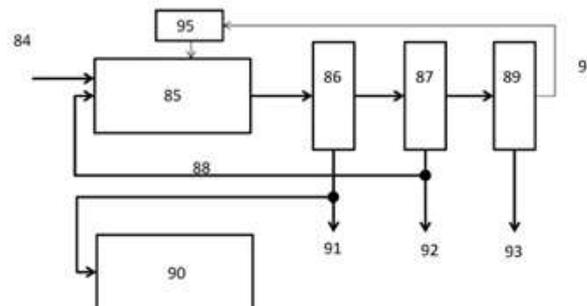


Figure 93: A flow diagram of the embodiment of the invention with the vapor gas product used to heat the reactor (Patent WO2016025008A1/2014).

are used. The feed in 190 is fed into the first reactor 192 out of which both gas vapor 194 and char/residue 196 exit. The gas vapor enters the first condenser 198 from which two products 200 and 202 exit. The second product 202 as well as the char/residue from the first reactor enter the second reactor 204. Gas vapor 206 exits the second reactor and

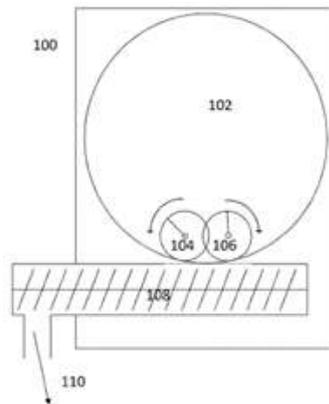


Figure 94: A view of the back end of the reactor body with one additional auger to remove the residue (Patent WO2016025008A1/2014).

enters a second condenser 208. A third product 210 is created from the second condenser.

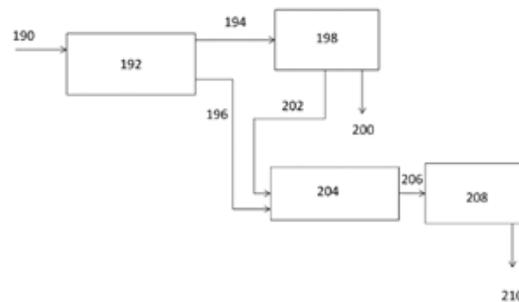


Figure 95: A flow diagram showing an embodiment of the invention with two reactor bodies using two condenser systems (Patent WO2016025008A1/2014).

4.5.15. RES Polyflow



Country: United States

Renewable Energy Solutions by Polyflow is an Akron, Ohio based company that designs, markets and manufactures proprietary equipment that converts mixed polymer waste into fuels and petrochemicals without excessive handling, sorting or cleaning. A continuous feed process converts these items into transportation fuels, octane enhancers and aromatics using a patented polymer waste to energy recovery process. Currently, 90% or more of the plastic and rubber waste generated in the United States is landfilled annually. The robust process behind the RES Polyflow technology allows true recycling of all forms of polymer based materials to take place

in a manner that is economically feasible and environmentally responsible.

Characteristics

At the core of the RES Polyflow technology is a process vessel with the ability to handle up to 60 tons per day of mixed polymer waste streams that other recycling systems typically have to discard in landfills. By taking in as a lightly sorted and unwashed polymer stream, we make preparation of materials less labor and capital intensive for operators of RES Polyflow equipment. Reduced handling equals higher profitability. For higher volume feedstreams, multiple RES Polyflow process vessels can be installed in parallel with shared feed-in and product removal sub-systems.

The finished product generated by the RES Polyflow process is a light, sweet liquid that is highly marketable to a variety of industries. Known as pygas, this stream is equivalent in quality and consistency to benchmark crude oil and can be tailored to the specific requirement of an off-take customer. Diesel fuel, octane enhancers and gasoline blendstocks are just several of the cuts that can be yielded from our end-product. Additional refining equipment can be installed to further extract valuable aromatics from the finished product which in turn can be marketed to a broad audience of petrochemical blenders and manufacturers.

By-products of the production process, namely inert char and a light non-condensable off gas can be safely disposed of or used as a source of fuel for the production vessel itself. Alloys from tire wire, e-waste and other consumer products remain intact due to the low temperature process conditions and can be recovered for recycling as scrap metal.



Figure 96: RES Polyflow reactor.

Patents related

RES Polyflow's patented energy recovery technology thermally deconstructs hydrocarbon based materials such as end of life plastic and rubber and converts it into new molecular structures that can be marketed as transportation fuels as well as feedstocks for new polymer production. The process works in a low temperature environment at atmospheric pressure and

does not require a catalyst. A continuous feed material conveyance system allows for stable and predictable production cycles. End-product process equipment consists of various distillation and treatment stages that separate the liquid output into a variety of market ready fuel and aromatic components. RES Polyflow is commercializing the technology in the United States and abroad by selling licensed equipment designed to meet an end-user's specification and partnering in the development or retrofit of recycling facilities to implement RES Polyflow's technology.

• **Patent US7344622B2 (2003)** - *Pyrolytic process and apparatus for producing enhanced amounts of aromatic compounds*

A pyrolysis process and reactor converts various hydrocarbons such as waste materials, for example, scrap polymers, tires, etc., into various chemical components or amounts thereof, not otherwise produced by conventional pyrolytic processes. A large reactor size is utilized in association with a low heat input per unit weight of charge. A thick pyrolyzate/"char" layer is formed during pyrolysis. The product or various components thereof can be utilized as a fuel or octane additive.

- Input: Waste Plastic Mixture (polyethylene, polypropylene, polyester, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymers, polyamide, polyurethane, polyethers, polymer alloys, block copolymers)
- Pyrolysis system: Continuous
- Contaminants: Undesirable: polyvinyl chloride, polytetrafluoroethylene, and other halogenated polymers.
- Pre-treatment: Shredder or grinder (smaller size), dryer Feed hopper, auger feed, rotary drier
- Layout (Figure 97): Apparatus for carrying out the process for the present invention would include a feed hopper 10 which feeds polymer scrap to a incline conveyor 12 which at its upper end feeds the scrap into an auger feed 14 from where it is fed into a rotary dryer 16 having a flue gas exit pipe 18. An auger/air lock 20 feeds a multi stage double walled vessel shown generally at 22. The vessel 22 includes an upper inner walled vessel 24 and an upper outer walled vessel 26. There is upper vertical connecting tube 28 between the upper inner walled vessel 24 and a lower inner walled vessel 30. The lower inner walled vessel 30 is surrounded by a lower outer walled vessel 32 a lower discharge tube 34 extends from the lower inner walled vessel through the lower outer walled vessel to a horizontal discharge tube with air lock 36 which discharges char 38. A line 40 extends from the upper inner walled vessel 24 through the upper outer walled vessel to heat exchanger 42 and then to valve 44 to a liquid line 46 for product storage and a loop gas line 48 which extends to valve 50 on the lower outer walled vessel 32. Line 52 extends from the upper inner walled vessel 24 through the upper outer walled vessel 26 to heat exchanger 54. Line 56 extends from lower inner walled vessel 30 through lower outer walled vessel 32 to heat exchanger 58 lines 52 and 56 extend respectively from heat exchangers 54 and 58 to a valve 60 which diverts the stream to liquid line 62 which extends to product storage. Loop gas line 64 which extends back to valve 50 to inject gas into burner

51 which leads to the space between the lower outer walled vessel 32 and the lower inner walled vessel 30. This hot-burned flue gas continues to flow upwardly between the upper inner walled vessel 24 and the upper outer walled vessel 26 and then past the auger air lock 20 so as to heat the material flowing downwardly through the auger air lock 20. The hot flue gas then flows through 16 then out 18, preheating the incoming material.

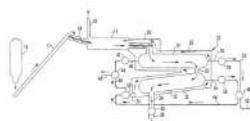


Figure 97: RES Polyflow apparatus.

- Heat source: Combustion
- Capacity: 1 - 10,000 ft^3 (8-200 ft^3 is desirable)
- Reactor configuration: spherical, spheroid or pipe like (can present mechanical agitation)
- Conversion: Waste plastic mixture to aromatic compounds
- Reaction: Depolymerization
- Scale/maturity: Large Scale
- Gas: Oxygen free
- Pressure: atmospheric pressure or at a low pressure (0-15 psig is preferable)
- Operational temperature: 650 - 1260 °C (preferably)
- Products: Aromatic compounds
- By-products: Char
- Products yield: 40-99% pyrolyzed liquid (depending on the feedstock)
- Complementary Information: Specifies different examples of reactors (dimensions)

• **Patent US7883605B2 (2004)** - *Pyrolytic process for producing enhanced amounts of aromatic compounds*

Various embodiments of a process for pyrolyzing hydrocarbonaceous material are provided. In one embodiment the process for pyrolyzing hydrocarbonaceous material includes charging a reactor with a feed material comprising hydrocarbonaceous material, heating the feed material, and collecting liquid product from the reactor which is anaerobic in operation. At least 5% of the organic carbon atoms which are not present in an aromatic ring of a compound of the feed material are present in an aromatic ring of a compound in a liquid portion of the product.

- Input: Waste plastic (thermoplastic polymers, thermoset polymers, and blends)
- Pyrolysis system: Batch/Continuous

- Contaminant: Carbohydrates may be present in Small amounts; however, they are not preferred materials as the major portion of the hydrocarbonaceous material.
 - Pre-treatment: Shredder or grinder (smaller size), dryer
 - Fed technology: Feed hopper, auger feed, rotary drier
 - Layout: include processes and systems for pyrolysis of hydrocarbonaceous material found in waste, for example, thermoplastic polymers, thermoset polymers, and blends thereof, such that they are converted into useful products yielding enhanced amounts of aromatic compounds
 - Heat source: Combustion
 - Capacity: 25 to about 635 Kg/m^3
 - Reactor configuration: reactor shapes that are cubical, rectangular and spherical. In another example embodiment the reactor is a spheroid or pipe-like
 - Conversion: Waste plastic mixture to aromatic compounds
 - Reaction: Depolymerization
 - Scale/maturity: Large Scale
 - Gas: Oxygen free
 - Pressure: atmospheric pressure or at a low pressure (0-15 psig is preferable)
 - Operational temperature: 426 - 1023 °C
 - Heat rate: 0.232 - 116.2 m.J/kg/hr
 - Residence time: 30 - 370 min
 - Products: Aromatic compounds
 - By-products: Char
 - Products Yield: 90 - 95%
 - Complementary Information: preheating, predrying, recirculation, etc. that are not easily obtained or perhaps not possible in a batch reactor, so can be utilized in a continuous process.
- **Patent US2017283706A1 (2016)** - *Process, Apparatus, Controller and System for Producing Petroleum Products*

A process and an apparatus for pyrolysis of mixed plastic feedstock producing petroleum products are described. In one example, a process for producing petroleum products includes charging feedstock of mixed polymer materials into a reactor apparatus. Heat energy is applied to the feedstock while advancing the feedstock through the reactor apparatus in an anaerobic operation. The energy input to the reactor apparatus is controlled by controlling a temperature gradient within the reactor vessel to produce petroleum gas product. The process involves in situ chemical reactions comprising cracking and recombination reactions that that are controlled to convert solid hydrocarbonaceous portion of the feedstock to molten fluids and gases inside the reactor vessel and to produce gaseous petroleum products which exit the reactor vessel. The separated solid residue from the pyrolysis process is also removed from the reactions vessel.

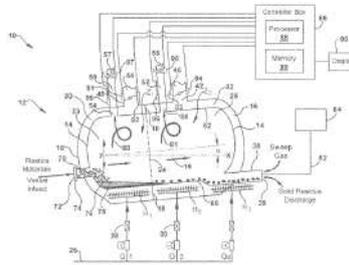


Figure 98: A cross-sectional schematic representation of a system for producing petroleum products, according to an example of the present invention.

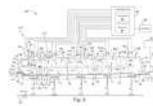


Figure 99: A cross-sectional schematic representation of a system for producing petroleum products, according to another example of the present invention.

- Input: Mixed polymer materials (polyethylenes, polypropylenes and polystyrenes. The remaining polymers can include , but is not limited to, polyurethane, nylon, PET, and polyvinylchloride and the like)
- Pyrolysis system: Batch/Semi-continuous/Continuous
- Contaminants: 2 - 25% (in some embodiments <7%)
- Pre-treatment: Shredder
- Layout: system 10 includes reactor apparatus 12 which is a double walled apparatus that includes non - rotating reactor vessel 14 and an outer shroud 16 substantially surrounding the reactor vessel 14
- Heat source: Gas Burner/Combustion
- Capacity: 100 - 5,000 Kg/h
- Reactor configuration:
- Conversion: mixed waste plastics to fungible petroleum products, e.g. naphtha, distillate, wax and gas oil
- Reaction: cracking and recombination reactions
- Scale/maturity: Large Scale
- Gas: Nitrogen
- Pressure: 0 - 50 psig
- Operational temperature: 315 - 510 °C
- Heat rate: 0.5 - 5 MJ/kg/hr
- Products: Petroleum products (Naphtha, Distillate and Gas Oil)
- By-products: Solid inert
- Products yield: 0.008 - 0.06 kg/L.hr

4.5.16. Resynergy

Unfortunately, was not found any reliable information or registered patent related to "Resynergy".

4.5.17. Vadxx



Country: United States

Vadxx provides an economic energy recovery option that benefits the environment by converting plastic waste into a valuable commodity and creating renewable energy from a plentiful, environmentally positive source.

Their proprietary green technology continuously converts waste plastic to diesel oil, naphtha, syngas and other sustainable energy products without producing hazardous by-products.

Characteristics

Vadxx has developed a disruptive technology that produces clean, sustainable energy by converting plastic waste from a consumer, industrial and agricultural waste streams to fuel and energy products.

Vadxx's energy recovery technology converts plastic waste into a valuable commodity and creates a source of renewable energy from a plentiful feedstock. By creating a market for waste plastic, Vadxx's technology has the potential to end plastic landfilling and the contamination of the earth's oceans and fresh water sources.

The thermal depolymerization recycles a wide range of plastic wastes in an environmentally friendly manner to manufacture producing EcoFuel-I™ (diesel oil), EcoFuel-II™ (naphtha), EcoFuel-SNG™ (synthetic gas), EcoFuel-S™ (solid carbon based fuel).

According to them, this disruptive innovation eliminates hazardous by-products while also delivering a financial profit even in low-cost energy markets.



Figure 100: Vadxx plant in operation in Akron (Ohio).

Patents related

- **Patent US2013174363A1 (2012)** - *Anti-fouling apparatus for cleaning deposits in pipes and pipe joints*

Register a cleaning system for pipes to remove deposits from pyrolysis vapor streams. It is not about the pyrolysis process properly.

- **Patent US2016024390A1 (2012)** - *Dual stage, zone-delineated pyrolysis apparatus*

An apparatus for continuous conversion of hydro carbonaceous materials to condensable, non-condensable and solid hydrocarbon products, comprising at least one extruder capable of providing shear force and heat and having three or more treatment zones, a continuous process thermal kiln reactor, said extruder and said kiln reactor being in fluid communication, means for transporting hydro carbonaceous materials through the apparatus, and between said extruder and said kiln reactor, means for feeding said hydrocarbonaceous materials to the apparatus, means for heating said hydrocarbonaceous materials, means for removing vapor products from said apparatus, means for removing solid products from said apparatus, and means whereby said hydrocarbonaceous materials are maintained within the zones for a range of defined temperature and residence times, wherein said extruder has at least three zones, and said kiln reactor comprises at least two zones, whereby said hydrocarbonaceous material is subjected to a plurality of defined temperature ranges and residence times.

- Input: Polymer waste
- Pyrolysis system: Continuous
- Contaminants: Is desirable isolate non polymeric materials
- Pre-treatment: Requires shredded. Clean, uncontaminated raw material feed streams are not required.

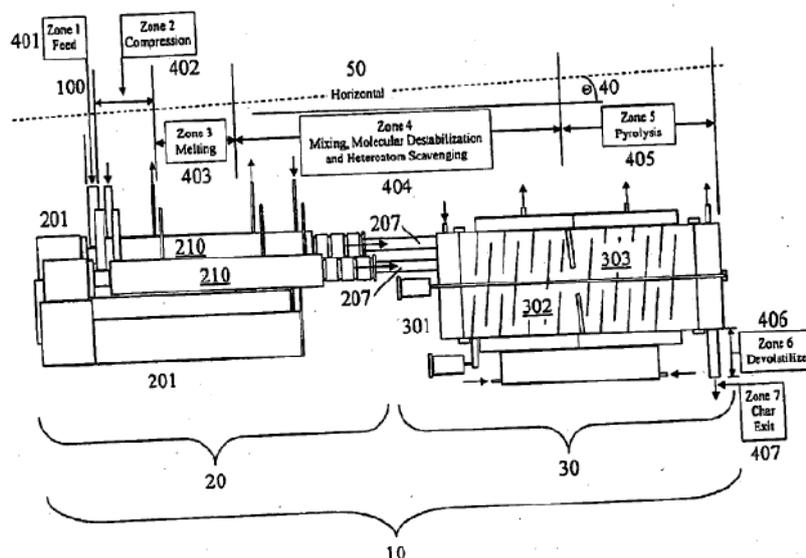


Figure 101: Apparatus registered by Vadxx - Patent US2016024390A1 (2012).

- Feed technology: Extruder screw with 4 zones: 1) feed 2) volume reduction; 3) Melt; 4) mixing, destabilization and heteroatom scavenging. steam removal and halogen acid removal
- Layout: The present invention is a dual stage, Zone-delimited continuous pyrolysis apparatus for continuous conversion of hydrocarbonaceous material in successive process environments.
- Heat source: electrically or via direct combustion of non-condensable process gas and/or natural gas in two Zones, or a combination thereof
- Reactor configuration: rotating thermal kiln reactor
- Conversion: Polymer waste to liquid, non condensable and solid products
- Reaction: Depolymerization
- Scale/maturity: Scalable
- Gas: absence of oxygen and organic halogens
- Pressure: 1.34023 atm (5psig)
- Operational temperature: 365 - 488 °C
- Residence time: 30 - 90 min
- Catalyst: Can be added in the beginning (with the feed)
- Catalyst layout: Physics Mixture
- Products: Condensable (synthetic petroleum and a variety of its fractions including but not limited to light sweet crude oil, fuel additives, base oil, slack wax,

paraffin wax, microcrystalline wax and condensate dominated by aromatic petroleum hydrocarbons), non-condensable (gases) and Solid (finely divided carbon char)

- Complementary Information: Gradient heating belong the 7 zones

• **Patent US2016017232A1 (2012) - Zone-delineated pyrolysis apparatus for conversion of polymer waste**

Apparatus and method for pyrolyzing hydro carbonaceous materials to produce useful vapor and solid products comprising a generally cylindrical, linear reactor having a screw means for transporting hydro carbonaceous materials through said reactor, means for feeding and heating said hydro carbonaceous materials whereby they are processed and pyrolyzed to produce vapor and solid products; means for removing vapor products from said processed hydro carbonaceous materials, means for removing solid products, means whereby said hydrocarbonaceous material is maintained within a zone for a range of defined residence times, means for rotating said screw, which has a plurality of flight configurations for compressing, and for melting said hydro carbonaceous materials to convert them from a solid to a liquid, for mixing, destabilizing and dehalogenating said hydro carbonaceous materials, for pyrolyzing said hydro carbonaceous materials, for devolatilizing the pyrolyzed hydrocarbonaceous materials, and for discharging solid products.

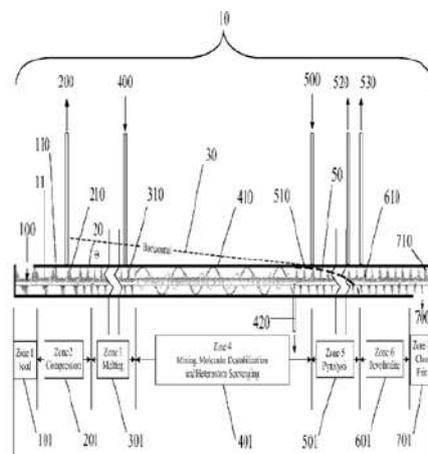


Figure 102: Apparatus registered by Vadxx - Patent US2016017232A1 (2012).

- Input: Polymer waste
- Pyrolysis system: Continuous
- Contaminants: Are not limiting
- Pre-treatment: Requires shredded. Clean, uncontaminated raw material feed streams are not required. Even contamination of the polymer waste by pesticides, herbicides, petroleum products, pharmaceuticals and the like is well tolerated
- Fed technology: Extruder crew reactor with 4 zones: 1) feed 2) volume reduction; 3) Melt; 4) mixing, destabilization and heteroatom scavenging

- Layout: an apparatus and method of operation for continuous pyrolysis of hydrocarbonaceous materials to produce useful vapor and Solid products comprising a generally cylindrical, linear reactor having a screw means for transporting hydrocarbonaceous materials through said reactor, means for feeding and heating said hydrocarbonaceous materials whereby they are processed and pyrolyzed to produce vapor and Solid products, wherein said Screw means extends Substantially the length of said reactor and others embodiment
- Heat source: can include electric heating elements, radiant heating, direct fired heating thereby consuming the gaseous product produced by the present invention, thermal jacketing, using heat transfer medium known to the industry
- Reactor configuration: cylindrical, linear, heated reactor 10 having an auger or screw 11 in the center of the reactor 10, along its axis. The reactor has a central rotating shaft with sections having varying auger or screw configurations to mix and/or advance the polymer to be converted
- Conversion: Polymer waste to liquid, non condensable and solid products
- Reaction: Depolymerization
- Scale/maturity: Scalable
- Gas: absence of oxygen and organic halogens
- Pressure: 1.34023 atm (5 psig)
- Operational temperature: 365 - 488 °C
- Residence time: 30 - 90 min
- Catalyst: Can be added in the beginning (with the feed)
- Catalyst layout: Physics Mixture
- Products: Condensable (synthetic petroleum and a variety of its fractions including but not limited to light sweet crude oil, fuel additives, base oil, slack wax, paraffin wax, microcrystalline wax and condensate dominated by aromatic petroleum hydrocarbons), non-condensable (gases) and Solid (finely divided carbon char)
- Complementary Information: Gradient heating belong the 7 zones