



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ATRAVÉS DA
PIRÓLISE RÁPIDA DE RESÍDUOS DE CABOS ELÉTRICOS DE ALTA
TENSÃO**

VITOR FERNANDES DIAS LOPES

Orientadora: Prof. Dra. Renata Martins Braga

Co-orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Natal/RN

Março/2022

VITOR FERNANDES DIAS LOPES

**POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ATRAVÉS DA
PIRÓLISE RÁPIDA DE RESÍDUOS DE CABOS ELÉTRICOS DE ALTA
TENSÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob orientação da Profa. Dra. Renata Martins Braga.

Natal/RN
Março/2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Lopes, Vitor Fernandes Dias.

Potencial de produção de combustíveis através da pirólise rápida de resíduos cabos elétricos de alta tensão / Vitor Fernandes Dias Lopes. - 2022.

88f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2022.

Orientadora: Dra. Renata Martins Braga.

Coorientador: Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo.

1. Pirólise - Dissertação. 2. Polietileno Reticulado - Dissertação. 3. Resíduos Plásticos - Dissertação. 4. Caulim - Dissertação. 5. Combustíveis - Dissertação. I. Braga, Renata Martins. II. Melo, Marcus Antônio de Freitas. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0

LOPES, V. F. D. – Potencial de produção de combustíveis através da pirólise rápida de resíduos cabos elétricos de alta tensão. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de pesquisa: Energia, Polímeros, Reciclagem. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Profa. Dra. Renata Martins Braga.

Resumo: Um desafio enfrentado na sociedade atual é o reaproveitamento de fios e cabos elétricos, em que a maior parte dos esforços estão destinados na recuperação do metal, enquanto a fração polimérica é incinerada. Esta prática, no entanto, causa problemas ao meio ambiente, como a liberação de gases e particulados tóxicos, sendo, portanto, necessária a busca por maneiras alternativas de reciclagem. O polietileno reticulado (XLPE) é um polímero utilizado em cabos de alta tensão e reciclá-lo exige maiores esforços uma vez que sua natureza termofixa dificulta a utilização de processos tradicionais. Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da pirólise rápida e catalítica como alternativa para conversão de XLPE em materiais combustíveis com maior valor econômico. Para isso, foi realizada a caracterização do XLPE, para determinação do seu potencial energético, através de Análise termogravimétrica (TG), Teor de Voláteis, Teor de Cinzas e Poder Calorífico. Neste estudo o caulim foi utilizado como catalisador e caracterizado através de Difração de Raio X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TG), para estudar sua aplicação como catalisador de baixo custo no processo de pirólise. As análises de pirólise do XLPE foram desenvolvidas em um micro pirolisador HP-R 5200 da CDS analytical acoplado a um cromatógrafo a gás com detecção por espectrometria de massa (CG-MS). As caracterizações do XLPE aferiram que este é um polímero com baixo teor de cinzas (1,0%) e teor de voláteis de 98,7%, sendo, portanto, um bom material para gerar produtos líquidos através da pirólise. Este processo é importante para aumentar o poder calorífico do material, o qual foi quantificado em 44,58 MJ/kg, convertendo-o em moléculas contidas nos combustíveis de uso comercial. O uso do caulim como catalisador acarretou diminuição da concentração relativa de hidrocarbonetos na faixa do diesel (C₈-C₂₄) de cerca de 87% para 28%, e óleos lubrificantes (C₁₄-C₅₀) de cerca de 70% para 13%, em detrimento de um aumento de hidrocarbonetos mais leves na faixa da gasolina (C₈-C₁₂) de cerca de 28% para 87%. Por fim, este processo mostrou um bom potencial para transformar o material estudado em combustíveis de interesse comercial, podendo ser considerada como uma alternativa sustentável para o manejo e reaproveitamento deste resíduo plástico.

Palavras chave: pirólise, polietileno reticulado, resíduos plásticos, caulim, combustíveis

LOPES, V.F.D. – Potential of fuel production by fast pyrolysis of high-voltage electric cables wastes. Master's dissertation, UFRN, Postgraduate Program in Chemical Engineering. Concentration Area: Chemical Engineering. Research Line: Energy, Polymers, Recycle. Natal/RN, Brazil.

Advisor: Professor Ph.D. Renata Martins Braga.

Abstract: A challenge upon nowadays' society is the reuse of electric wire and cable, which most of the efforts are directed in the recovery of the metal, while the polymeric fraction is incinerated. This method is, however, causing environmental issues, therefore, being necessary research for alternative ways of recycling. Cross-linked polyethylene (XLPE) is used as an insulator in high voltage electrical cables and wires and recycling it requires bigger efforts, once its thermoset nature precludes the utilization of traditional process. The present work aims to evaluate the efficiency of fast and catalytic pyrolysis as an alternative for XLPE conversion into fuel material with high energy density and economic value. Thereunto, it will be done characterization of XLPE, in order to determine its energetical potential by thermogravimetric analysis (TG), volatile content, ashes content and calorific value. Kaolin was used as catalyst and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis, with the goal to study its application as a low-cost catalyst in the pyrolysis process. XLPE pyrolysis analysis were developed in a HP-R 5200 CDS Analytical micropyrolyzer linked to a gas chromatographer with mass spectrometer detector (GC-MS). XLPE characterizations assessed that this is a low ash (1,0%) and volatile (98,70%) content polymer, being, therefore, a good material capable of generating liquid products by pyrolysis. This process is important to raise energy density of this material, which was quantified in 44,58 MJ/kg, by converting its molecules into the ones contained in the most popular fuels for commercial use. The use of kaolin as a catalyst led to a decrease in the relative concentration of hydrocarbons in the range of diesel (C₈-C₂₄) from about 87% to 28%, and lubricating oils (C₁₄-C₅₀) from about 70% to 13%, in detriment of an increase in lighter hydrocarbons in the gasoline range (C₈-C₁₂) from around 28% to 87%. . Lastly, this process showed a great potential to transform the studied material into commercial use fuel and can be considered as a sustainable alternative for the management and reuse of this plastic waste.

Keywords: pyrolysis, cross-linked polyethylene, plastic waste, kaolin, fuel

Sumário

1	Introdução.....	14
2	Objetivos	18
2.1	Objetivo Geral:	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	Revisão Bibliográfica.....	20
3.1	Plásticos	20
3.1.1	Classificação dos plásticos	22
3.1.2	Produção de plásticos no mundo	22
3.1.3	Produção de plásticos no Brasil.....	24
3.1.4	Resíduos Plásticos	26
3.1.5	Reciclagem de resíduos plásticos	27
3.2	Polietileno reticulado	30
3.2.1	XLPE em fios e cabos elétricos.....	32
3.2.2	Reciclagem de XLPE.....	33
3.3	Pirólise	34
3.3.1	Pirólise de resíduos plásticos.....	38
3.3.2	Pirólise catalítica de resíduos plásticos	41
3.3.3	Características e aplicações de combustíveis da pirólise de plásticos	44
3.4	Catalisadores da pirólise	47
3.4.1	Argilominerais	48
3.4.1.1	Caulim	49
4	Metodologia	58
4.1	Caracterização do resíduo polietileno reticulado (XLPE)	59
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TG)	59
4.1.2	Poder Calorífico.....	59
4.1.3	Teor de Voláteis.....	60
4.1.4	Teor de Cinzas	60
4.2	Caracterização do catalisador	60
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	60
4.2.2	FTIR	62
4.2.3	Fluorescência de Raios X (FRX).....	62
4.2.4	Análise Termogravimétrica (TG)	62
4.3	Pirólise	62

5	Resultados e Discussão	65
5.1	Caracterização do resíduo do polietileno reticulado (XLPE)	65
5.2	Caracterização do catalisador	67
5.3.	Pirólise	70
6	Conclusões.....	78
	Referências Bibliográficas.....	81

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Reação de polimerização. Fonte: Adaptada de Crawford & Quinn (2017).	21
Figura 3.2 – Produção mundial de plásticos em milhões de toneladas por ano.	23
Figura 3.3 – Produção mundial de plásticos. Fonte: Própria, dados de PLASTICEUROPE (2020).	24
Figura 3.4 – Demanda de resinas plásticos no mundo. Fonte: Própria, dados de PLASTICEUROPE (2016).	24
Figura 3.5 – Demanda de resinas plásticas no Brasil. Fonte: Própria, dados de ABIPLAST (2020).	25
Figura 3.6 – Setores consumidores de plástico transformado no Brasil.	25
Figura 3.7 – Função distribuição de probabilidade (FDP) do tempo de vida dos produtos plásticos por setor. Fonte: adaptado de Geyer (2017).	26
Figura 3.8 – Geração de resíduos plásticos no mundo. Fonte: Zamora <i>et al.</i> (2020).	27
Figura 3.9 – Fluxograma do ciclo de vida dos plásticos. Fonte: própria.	28
Figura 3.10 – Razão de produção e reciclagem de plásticos nos Estados Unidos de 1960 a 2012.	29
Figura 3.11 – Estrutura química do polietileno. Fonte: própria.	31
Figura 3.12 – Estruturas químicas do polietileno de baixa densidade (LDPE) não reticulado e do XLPE, obtido a partir da reticulação do LDPE.	31
Figura 3.13 – Percentual de alongamento na quebra do LDPE em função do percentual de reticulação dado pela porcentagem de peróxido a 20°C (círculo), 80°C (triângulo) e 110°C (quadrado).	32
Figura 3.14 – Perfil típico de um condutor elétrico. 1: condutor, geralmente cobre ou alumínio; 2: blindagem do condutor, geralmente semicondutor termofixo; 3: isolamento, geralmente uma borracha ou plástico (EPR ou XLPE); 4: blindagem de isolamento, material não-metálico; 5: blindagem metálica, geralmente fios de cobre; e 6: cobertura, geralmente PVC. Fonte: Mendonça (2012).	34
Figura 3.15 – Fluxograma do processo de pirólise de resíduos plásticos. Fonte: adaptado de Saiote (2012).	35
Figura 3.16 – Exemplo de rendimentos da pirólise, através da pirólise do bagaço de uva, em função da temperatura para cada tipo de produto. Fonte: adaptado de Basu (2018).	36
Figura 3.17 – Proposta de mecanismo para a pirólise. Fonte: adaptada de Dai <i>et al.</i> (2021). .	40

Figura 3.18 – Modelo dos mecanismos de pirólise por radicais livres e íon carbônio. Fonte: Wang <i>et al.</i> (2020).....	43
Figura 3.19 – Esquema ilustrativo das folhas. Fonte: Oliveira (2019).....	48
Figura 3.20 – Configuração da estrutura do caulim. Fonte: Adaptada de Sperinick <i>et al.</i> (2010)	50
Figura 3.21 – Concentração das Reservas de caulim (a) e número de minas de caulim (b) no Brasil.....	51
Figura 3.22 – Reservas de Caulim no Brasil, em toneladas por ano.	51
Figura 3.23 - Reação de transformação do caulim em metacaulim. Fonte: adaptado de Bessa (2016).	52
Figura 3.24 – Fonte: Ilustração da organização estrutural do caulim durante o processo de desidroxilação (de 0% a 100%), transformando-se em metacaulim. adaptado de Sperinck <i>et al.</i> (2010)	53
Figura 3.25 – Análise termogravimétrica do caulim e do metacaulim.....	54
Figura 4.1 – XLPE coletado. Fonte: Própria	58
Figura 4.2 – Fluxograma da metodologia experimental proposta para este trabalho.....	59
Figura 4.3 – Parâmetros de cálculo do Índice de Hinckley. Fonte: Gardolinski (2005)	61
Figura 4.4 – Instrumentação utilizada para realização da pirólise (py GC/MS). A: pirolisador Pyroprobe 5200 Series da CDS Analytical®; B: cromatógrafo 3900 VARIAN; e C: espectrômetro de massa Saturn 2100T VARIAN. Fonte: própria.....	63
Figura 5.1 – Análise termogravimétrica e curva DTA do resíduo de XLPE. Fonte: própria...65	65
Figura 5.2 – Difratoograma obtido do caulim obtido através de análise DRX. Fonte: própria. 67	67
Figura 5.3 – Espectro vibracional obtido na análise FTIR do caulim. Fonte: própria.69	69
Figura 5.4 – Curvas termogravimétricas TG e DTG do caulim. Fonte: própria.70	70
Figura 5.5 – Cromatogramas obtidos das pirólises catalíticas e convencional do resíduo de XLPE. Fonte: própria.71	71
Figura 5.6 – Concentração relativa das classes de hidrocarbonetos obtidos nas pirólises do resíduo de XLPE. Fonte: própria.....74	74
Figura 5.7 – Distribuição da concentração relativa dos hidrocarbonetos, por número de carbonos na molécula, produzidos nas pirólises convencional (a) e catalítica (b). Fonte: própria.....74	74
Figura 5.8 – Percentual relativo de hidrocarbonetos nas faixas dos combustíveis comerciais mais comuns para cada tipo de pirólise. Fonte: própria.75	75
Figura 5.9 – Representação esquemática do mecanismo reacional do íon carbônio. Fonte: Própria	76

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros do processo para cada tipo de pirólise.	37
Tabela 3.2 – Composição elementar dos principais tipos de plástico.	39
Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas dos óleos produzidos na pirólise dos principais tipos de plásticos	46
Tabela 3.4 – Resultados da pirólise de polipropileno obtidas por Panda & Singh (2011).....	54
Tabela 3.5 – Propriedades do óleo pirolítico de LDPE obtido por Panda & Singh (2014) comparados com as de combustíveis de uso comercial.....	55
Tabela 3.6 – Rendimento das pirólises catalíticas realizadas por Hakeem <i>et al.</i> (2018).....	56
Tabela 4.1 – Interpretação do índice de Hinckley	61
Tabela 5.1 – Teor de cinzas, teor de voláteis, carbono fixo e poder calorífico do resíduo de XLPE estudado e dos principais tipos de plásticos e combustíveis comerciais	66
Tabela 5.2 – Composição do caulim, obtida através da análise FRX	68
Tabela 5.3 – Produtos da pirólise convencional do resíduo de XLPE identificados no cromatograma	72
Tabela 5.4 – Produtos da pirólise catalítica do resíduo de XLPE	73

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM – American Society for Testing and Materials (sociedade americana de testes e materiais)

CEI – Comunidade dos Estados Independentes

COD – Crystallography Open Database (base de dados aberta de cristalografia)

DRX – difração de raios-X

DTA – Differential Thermal Analysis (análise térmica diferencial)

DTG – Derivative thermogravimetry (termogravimetria derivada)

EPS – Expanded polystyrene (poliestireno expandido)

EUA – Estados Unidos da América

EVA – Acetato de vinila

FCC – Fluid Catalytic Cracking (cracking catalítico fluido)

FRX – Fluorescência de raios-X

FTIR – Fourier-Transform Infrared spectroscopy

HDPE – High-density polyethylene (polietileno de alta densidade)

LDPE – Low-density polyethylene (polietileno de baixa densidade)

LLDPE – Linear low-density polyethylene (polietileno linear de baixa densidade)

NAFTA – North American Free Trade Agreement (acordo de livre comércio das américas)

NO_x – Óxidos de nitrogênio

OPP – Óleo pirolítico de plástico

PCDD – Polychlorinated dibenzodioxins (dibenzodioxinas policloradas)

PCDF - Polychlorinated dibenzofuranos (dibenzofuranos policlorados)

PCI – Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

PE – Polietileno

PET – Politereflato de etileno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PUR – Poliuretano

PVC – Policloreto de vinila

Py-GC/MS – Pyrolysis-Gas chromatography/Mass spectrometry (pirolise-cromatografia gasosa/espectrometria de massa)

TG – termogravimétrica

u.a. – Unidade aleatória

UV – Ultravioleta

WWF – World Wide Fund for Nature

XLPE – cross-linked polyethylene (polietileno reticulado)

1. Introdução

1 Introdução

O mundo atual apresenta uma grande dependência dos plásticos, sendo quase impossível imaginá-lo sem estes polímeros, que é considerado o material mais usado e versátil da era moderna, responsável por impulsionar inovações científicas e melhorar o padrão de vida da sociedade (Crawford & Quinn, 2017; Anuar Sharuddin *et al.*, 2016). Os plásticos são utilizados em embalagens, na construção civil, nas indústrias automotiva, alimentícia e agrícola, além de vários outros setores da economia (Anuar Sharuddin *et al.*, 2016; ABIPLAST, 2020). Para suprir esta enorme demanda, todo ano centenas de milhões de toneladas de plástico são produzidos e esta produção vem crescendo exponencialmente nos últimos 70 anos (Diaz *et al.*, 2018).

No mesmo ritmo desta produção caminha a geração de rejeitos, pois a maior parte do plástico produzido no mundo vira resíduo em um curto período, gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos que ultrapassa a casa das 100 milhões de toneladas produzidas por ano, problema que afeta praticamente todos os países do mundo. O destino destes resíduos é, na maioria das vezes, o lançamento em rios, mares, aterros ou a incineração, poluindo o meio ambiente devido à lenta degradação natural do plástico, que pode levar milhares de anos, e à contaminação de corpos hídricos, solo e ar por substâncias químicas tóxicas (Anuar Sharuddin *et al.*, 2016; Zamora, *et al.*, 2020; Gin *et al.*, 2021).

Portanto, uma das formas de amenizar este problema é a reciclagem dos resíduos plásticos, a qual é capaz de retirá-los do meio ambiente devolvendo-os à cadeia produtiva ou transformando-os em combustíveis ou outros produtos petroquímicos. Essa pauta tem sido uma preocupação de vários governos mundiais através da criação de leis que fomentem a reutilização dos resíduos, regulamente o descarte e dificulte ou evite o uso de plásticos de vida curta (De Assis & Santos, 2020; Gin *et al.*, 2021). No Brasil, temos a Lei 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a qual estabelece diretrizes para o gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos (Brasil, 2010). No entanto, ainda vemos diversos problemas para a execução da lei no nosso país, como a existência de programas iniciados e interrompidos devido à falta de educação ambiental, à ineficiência das campanhas de conscientização e à dificuldade de aceitação da norma pela comunidade (De Assis & Santos, 2020). Além disso, reciclar resíduos plásticos é uma tarefa de baixo interesse econômico, uma vez que o gasto com transporte, separação e tratamento do resíduo não supera a receita com o produto transformado (Crawford & Quinn, 2017). Assim, faz-se necessário o estudo de técnicas

Capítulo 1. Introdução

de reciclagem inovadoras que garantam praticidade, eficiência energética e viabilidade econômica ao processo.

Uma das fontes de resíduos plásticos é oriunda da indústria de fios e cabos elétricos. Os polímeros são utilizados como isolantes em cabos e são descartados juntamente com sua parte metálica (condutor). A maioria dos processos de reciclagem hoje em dia visam, por maior interesse econômico, recuperar o metal. No entanto, por questões ambientais e econômicas é de extrema importância que a parte plástica também seja reaproveitada de forma sustentável (Freitas, 2017; Diaz *et al.*, 2018). Um dos materiais plásticos utilizados neste tipo de indústria e mais desafiante para se reciclar é o polietileno reticulado (XLPE), pois sua característica termofixa, impede sua fusão e remoldagem, não permitindo o uso de processos térmicos e de dissolução mais comumente utilizados (Singh *et al.*, 2019).

A pirólise é um processo térmico que pode ser utilizado para transformar os hidrocarbonetos presentes nos plásticos em combustíveis líquidos de alto valor econômico, além de gerar energia de forma sustentável (Fadilah *et al.*, 2021). Esta técnica consiste em aquecer o material polimérico em ambiente controlado para quebrar suas moléculas grandes em menores (Anuar Sharuddin *et al.*, 2016).

Este processo também pode ser realizado com um catalisador (Pirólise catalítica) que auxilia aumentando a seletividade no produto de interesse e garantindo eficiência energética ao processo (Fadilah *et al.*, 2021). A maior parte dos catalisadores utilizados na pirólise de plásticos consiste em sílica-aluminas sintéticas, como as zeólitas (ZSM-5, HZSM-5), as quais apresentam características específicas, tais como, área de superficial específica (BET), tamanho dos poros, razão Si/Al e estabilidade térmica, que as tornam adequadas para este fim (Miandad *et al.*, 2016). O caulim é um argilomineral composto de uma estrutura cristalina de alumínio e silício, encontrado em grandes reservas no norte do Brasil. Devido a ser quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, termicamente estável em altas temperaturas e ter uma acidez considerável, este material é capaz de suportar reações de degradação a altas temperaturas e vem despertando interesse como catalisador de baixo custo, em relação aos catalisadores sintéticos, para diversos tipos de reações, incluindo a pirólise (Ministério de Minas e Energia, 2009; Panda & Singh, 2014).

Diante deste cenário, o presente trabalho visa avaliar o potencial das pirólises convencional e catalítica (utilizando o caulim como catalisador) como alternativa sustentável para a reciclagem de XLPE retirados de fios e cabos elétricos, transformando-os em insumos químicos ou combustíveis de alto valor econômico. Os resultados obtidos podem gerar ganhos

Capítulo 1. Introdução

sociais, ambientais e econômicos, trazendo uma solução limpa para o manejo desses resíduos sólidos.

2. Objetivos

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral:

Avaliar o potencial das pirólises convencional e catalítica como alternativa sustentável para a reciclagem de XLPE retirados de fios e cabos elétricos, transformando-os em insumos químicos ou combustíveis de alto valor econômico.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar resíduos de polietileno reticulado (XLPE) para determinação do seu potencial energético através da determinação do poder calorífico, análise termogravimétrica, teor de cinzas e teor de voláteis;
- Caracterizar o caulim através de TG, DRX, FTIR, FRX;
- Analisar os produtos da pirólise flash convencional do resíduo XLPE obtidos por Py-GC/MS;
- Avaliar o potencial do caulim como catalisador no processo de pirólise flash do resíduo XLPE;

3. Revisão Bibliográfica

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Plásticos

Os plásticos estão presentes em praticamente todos os setores da sociedade, incluindo roupas, artigos esportivos, edificações, automóveis, aviões, aplicações médicas, entre muitos outros. A diversidade e a versatilidade dos polímeros facilitam a produção de uma enorme variedade de produtos que proporcionam avanços tecnológicos, economia de energia e diversos outros benefícios para a sociedade (Andrady & Neal, 2009).

Os plásticos são macromoléculas compostas por pequenas unidades repetitivas denominadas monômeros, unidas em sequência através de ligações químicas covalentes (De Asis & Santos, 2020; Crawford, 2017). Pela definição da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), plásticos são “um material que contém, como ingrediente essencial, uma substância orgânica de alto peso molecular, é sólido em seu estado final e, em algum estágio de sua manufatura ou processamento em artigos finais, pode ser moldado por escoamento”. Além disso, atualmente os plásticos também apresentam em sua composição uma série de aditivos químicos inorgânicos e passam por outros processos de tratamentos que proporcionam uma grande diversidade de propriedades físicas destes materiais (Merrington, 2017)

A principal matéria-prima para produção de plásticos é a nafta, fração obtida da destilação fracionada do petróleo, da qual se derivam diversos tipos de moléculas como o etileno, propileno, butadieno, entre outros. Estes podem ser tratados para dar origem aos petroquímicos finos como o polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), polipropileno (PP), e diversos outros (De Asis & Santos, 2020). A ligação entre estes monômeros dá origem a grandes cadeias de átomos de alta massa atômica, compostas de diferentes elementos, como carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cloro, entre outros (Alhazmi *et al.*, 2021).

A reação de união destas moléculas menores é denominada polimerização (Fig. 3.1) e pode ser realizada de duas formas: adição polimérica, em que todos os átomos reagentes são retidos na cadeia polimérica; e condensação polimérica, em que parte dos átomos reagentes são perdidos na reação dando origem a moléculas pequenas, como a da água (Crawford & Quinn, 2017).

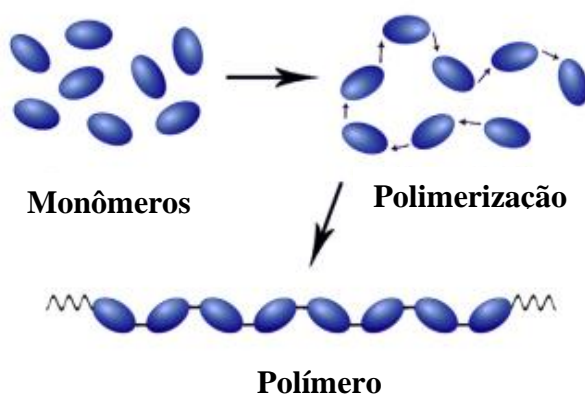


Figura 3.1 – Reação de polimerização. Fonte: Adaptada de Crawford & Quinn (2017).

A forma como os átomos dos monômeros se configuram na cadeia polimérica afeta diretamente suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, a sua utilidade. Tipo de polimerização, estequiometria, cristalinidade, ramificação, adição de copolímeros e aditivos e combinação de polímeros são as principais formas de alterar as propriedades de um plástico. Devido à possibilidade de gerar materiais com diversos tipos de propriedades a um baixo custo relativo de produção, os plásticos vêm substituindo outras classes de materiais (Crawford & Quinn, 2017) e sua produção vem superando a produção da maioria destes (Geyer *et al.*, 2017).

Contudo, ao mesmo tempo que a versatilidade de propriedades dos plásticos e a adição de antioxidantes e estabilizantes, conferem interesse comercial e econômico para sua produção e uso em larga escala, também são responsáveis por proporcionar uma baixa taxa de degradação no ambiente, podendo levar de 60 a 1000 anos para sua completa degradação em condições ambientais naturais, causando sua acumulação e poluição em aterros e nos ecossistemas terrestres e aquáticos (Fig. 2). Além disso, aditivos químicos presentes nestes materiais são responsáveis por grande parte do chumbo e do cádmio, considerados poluentes do solo (De Asis & Santos, 2020; Crawford & Quinn, 2017; Harussani, 2021; Geyer *et al.*, 2017; Alhazmi *et al.*, 2021).

Entre as vantagens de uso dos plásticos estão: versatilidade, leveza, dureza, resistência química e ao impacto, não-corrosivo, durabilidade e isolamento térmico e elétrico. Já as desvantagens do uso dos plásticos são: fonte de energia não renovável, lenta decomposição natural (até milhões de anos), difícil conversão de plástico bruto e difícil reciclagem (Kumar *et al.*, 2020).

3.1.1 Classificação dos plásticos

A principal classificação dos plásticos é quanto ao seu comportamento térmico durante o processamento, podendo ser classificados em termoplásticos ou termofixos. Os termoplásticos são polímeros plásticos que amolecem ao serem aquecidos, podendo ser remoldados inúmeras vezes durante o processo, ocorrendo mínima alteração da estrutura do polímero. Exemplos mais comuns deste tipo de polímeros são os acetais, poliacetais, acetato de vinila (EVA), politereftalato de etileno (PET), poliestireno (PS), PP, polietileno (PE) e PVC. Já os termofixos, são polímeros plásticos que não são remoldáveis pelo aquecimento, ou seja, são moldados durante o processamento, mas ao seu término tornam-se um sólido rígido e resistente à elevação de temperatura. Exemplos mais comuns deste tipo de polímeros são os aminoplásticos, epóxis, poliésteres e silicone (Almaadeed *et al.*, 2020; Parente, 2006).

A aplicação dos termoplásticos consiste majoritariamente no setor de embalagens (31%), seguido do setor de construção (14%) e do setor de consumo e produtos industriais (13%). Eles também podem ser modificados e combinados para produzir polímeros com características especiais, em comparação aos termoplásticos convencionais, sendo possível sua aplicação nas indústrias automotivas e aeronáutica (Almaadeed *et al.*, 2020).

Já os termofixos são, geralmente, mais utilizados na indústria de construção (69%), como por exemplo, as resinas epóxi, utilizadas em diversas aplicações na construção civil, baquelites, utilizadas em tomadas e em metalografia para embutimentos, entre outros; além das indústrias de transportes, equipamentos elétricos e adesivos, sendo sua maior aplicação como revestimento ou adesivos. Também são bastante utilizados em aplicações avançadas, especialmente nas indústrias aeroespacial e militar (Almaadeed *et al.*, 2020).

3.1.2 Produção de plásticos no mundo

A produção em larga escala de plásticos tem um histórico relativamente recente, datando da década de 1950, quando estes polímeros começaram a ser utilizados fora do uso militar (Geyer *et al.*, 2017). Sua utilização modificou o dia a dia da população e das fábricas, trazendo inúmeros benefícios para a sociedade e, conseqüentemente, aumentando sua demanda de consumo, tornando necessária uma produção cada vez maior (Alhazmi *et al.*, 2021; Crawford & Quinn, 2017). Durante este período a indústria global tem crescido significativamente, onde

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

1,5 milhões de toneladas de plástico foram produzidas no ano de 1950 e 322 milhões de toneladas de plástico foram produzidas em 2015, com uma taxa de crescimento de cerca de 9% ao ano, tendo a produção global anual registrado um crescimento exponencial na ordem de 20000% em 65 anos, como mostra a Figura 3.2 (Biron, 2018; Crawford & Quinn, 2017).

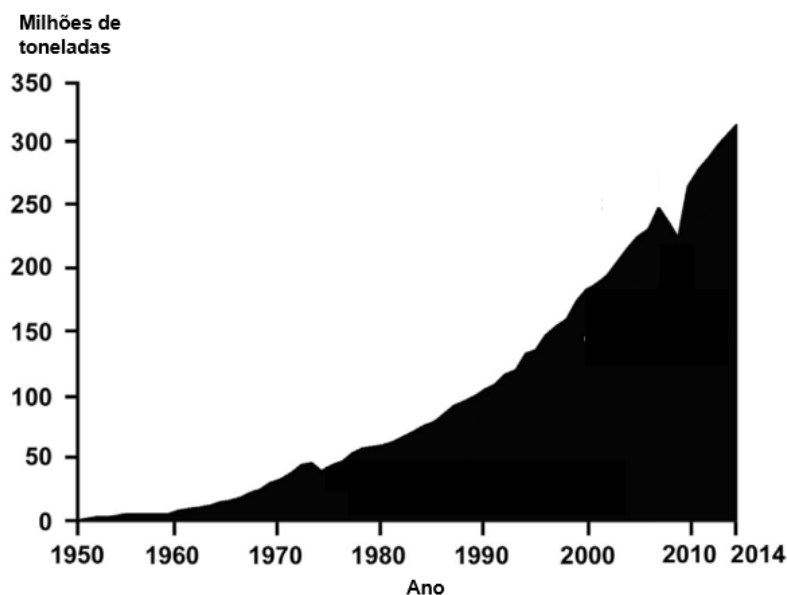


Figura 3.2 – Produção mundial de plásticos em milhões de toneladas por ano.

Fonte: Adaptado de Crawford & Quinn (2017).

Em 2018, foram produzidas 359 milhões de toneladas de plástico no mundo, das quais 18% foram produzidos por Estados Unidos, Canadá e México (países do NAFTA), 4% pelos países da América Latina, 17% pelos países da Europa, 7% pelos países do oriente Médio e África, 3% pelos países do CEI (Comunidade dos Estados Independentes) e 51% pela Ásia (Fig. 3.3), em que somente a China representa 30% da produção mundial de plásticos (PLASTICEUROPE, 2020). A resina plástica mais demandada mundialmente é o polietileno de baixa densidade (LDPE) com 17%, seguido do polietileno de alta densidade (HDPE), 15%, e do polipropileno (PP), 23% (Fig. 3.4) (PLASTICEUROPE, 2016).

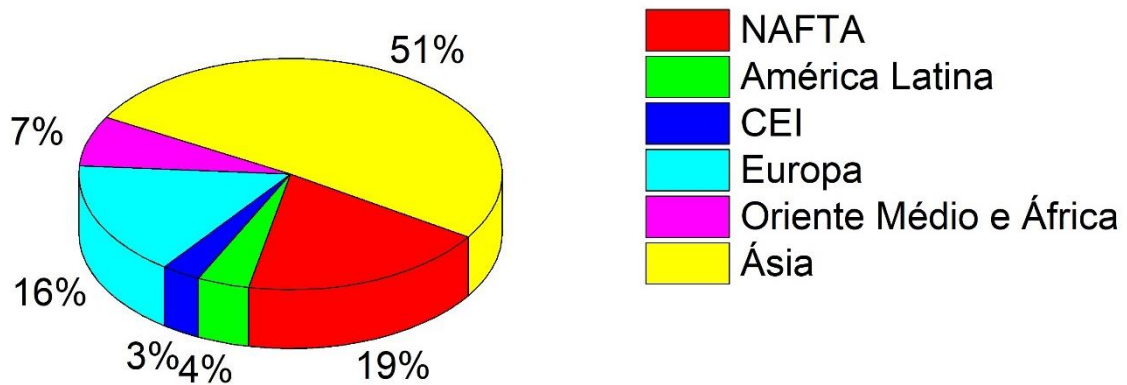


Figura 3.3 – Produção mundial de plásticos. Fonte: Própria, dados de PLASTICEUROPE (2020).

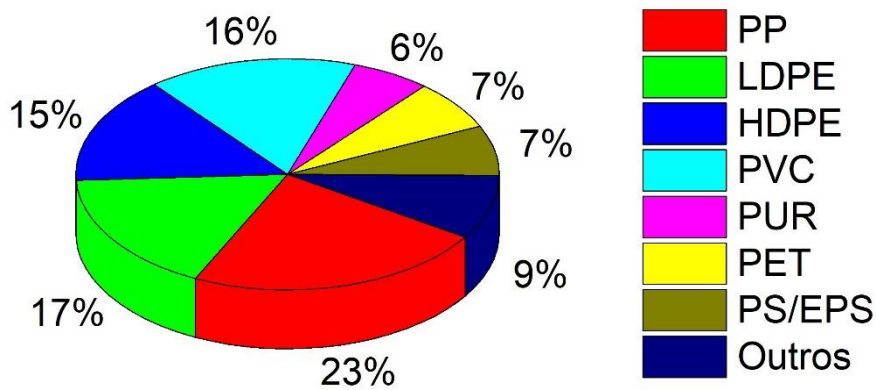


Figura 3.4 – Demanda de resinas plásticas no mundo. Fonte: Própria, dados de PLASTICEUROPE (2016).

As previsões indicam que a produção de plásticos mundial irá continuar crescendo exponencialmente, devendo haver, em 2050, cerca de mais 33 bilhões de toneladas de plástico produzidas e a produção global anual deverá estar entre 850 e 1124 milhões de toneladas (Crawford & Quinn, 2017).

3.1.3 Produção de plásticos no Brasil

O Brasil é responsável por cerca de 2% da produção de resinas plásticas mundial, o que corresponde a 8,3 milhões de toneladas produzidas. Este setor da indústria faturou cerca de 81,3 bilhões de reais e empregou cerca de 315 mil funcionários, no ano de 2019. As empresas transformadoras de plásticos no Brasil estão situadas principalmente nas regiões sul e sudeste,

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

sendo o estado de São Paulo detentor de 42,6% destas empresas, com 4693 empresas, enquanto o Rio Grande do Norte apenas 0,6%, com 69 empresas. Entre as resinas plásticas, o polipropileno (PP) foi o mais consumido, 21%, em segundo o PVC, 13,6%, e em terceiro o polietileno de alta densidade (HDPE), conforme ilustrado na Figura 3.5. Quanto ao consumo de transformados plásticos, a maior parcela, 22,5%, é destinada ao setor de construção civil, seguido do setor de alimentos, 20,3%, e do setor de automóveis e autopeças, com 8,6% (Fig. 3.6) (ABIPLAST, 2020).

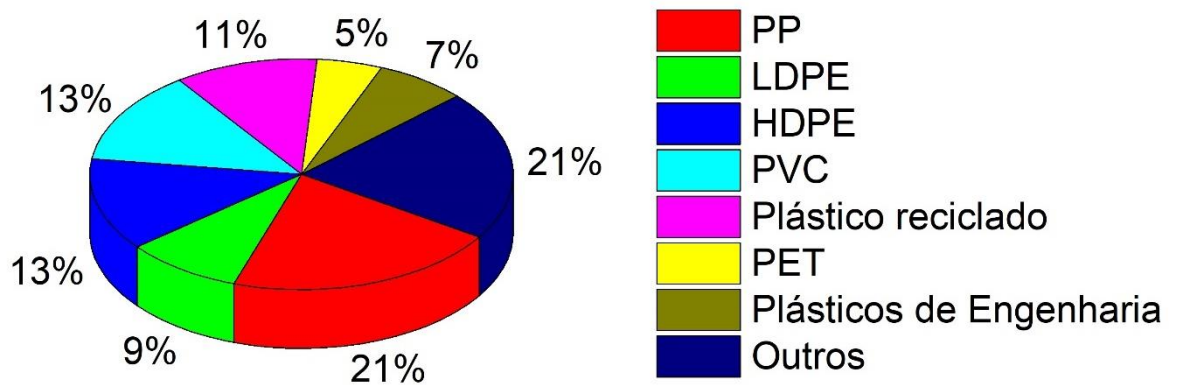


Figura 3.5 – Demanda de resinas plásticas no Brasil. Fonte: Própria, dados de ABIPLAST (2020).

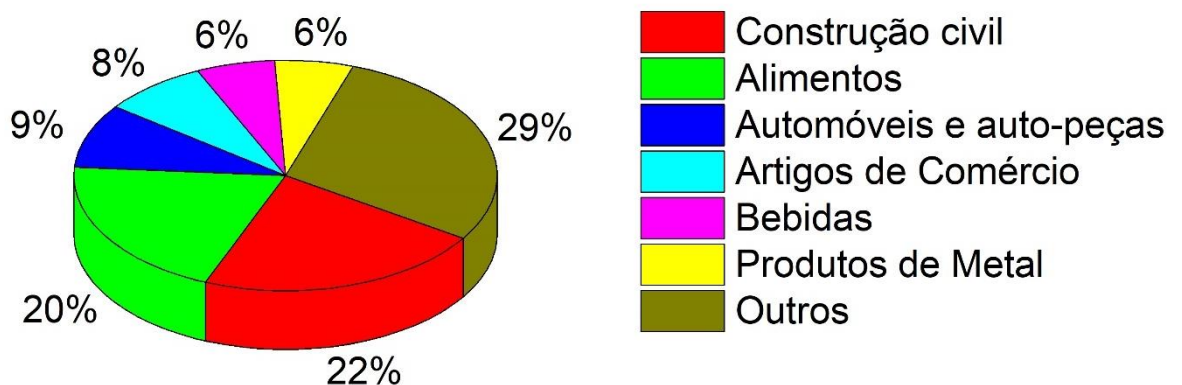


Figura 3.6 – Setores consumidores de plástico transformado no Brasil.
Fonte: Própria, dados de ABIPLAST (2020).

3.1.4 Resíduos Plásticos

Hoje em dia, o plástico é usado principalmente em embalagens e produtos descartáveis (Zamora, *et al.*, 2020), e estima-se que, de todo plástico produzido, 10% tenham ido parar nos oceanos e aproximadamente 33% não foi reciclado e foi descartado em um período de até 12 meses após sua produção (Crawford & Quinn, 2017). Geyer (2017) estudou o tempo de vida dos produtos plásticos para diversos setores da economia, para obter a probabilidade de tempo em que o material permanece em uso desde sua produção até o momento do descarte. O autor concluiu que no setor de embalagens os produtos são normalmente descartados em menos de um ano, enquanto nos setores de maquinário industrial e construção podem levar décadas (Fig. 3.7).

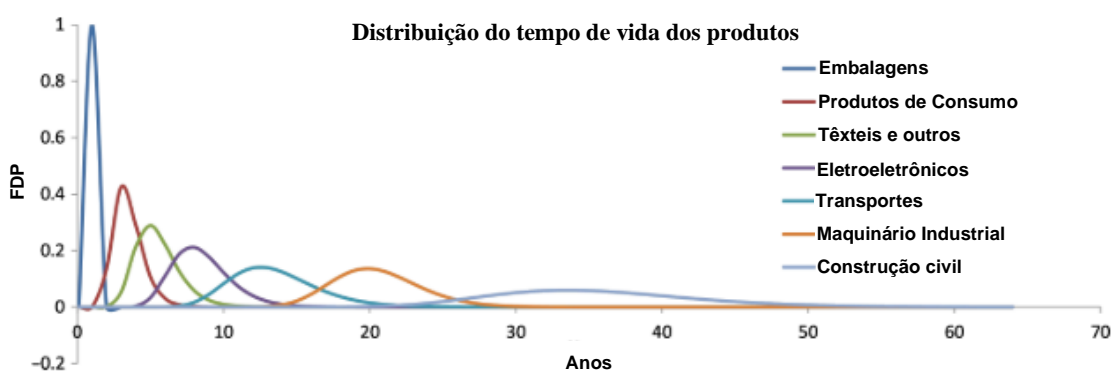


Figura 3.7 – Função distribuição de probabilidade (FDP) do tempo de vida dos produtos plásticos por setor. Fonte: adaptado de Geyer (2017).

Por serem compostos de moléculas grandes e complexas, os plásticos são de difícil degradação natural, levando centenas de anos para se degradar naturalmente no ambiente (De Asis & Santos, 2020; Rajmohan *et al.*, 2019). Portanto, devido a esses fatores, há um crescente acúmulo de resíduos plásticos em aterros e oceanos, o que vem levando à diversos problemas ambientais como poluição, contaminação de solos e oceanos por produtos químicos tóxicos comumente adicionados aos plásticos, perda de fertilidade de solos, ingestão de resíduos pela fauna, liberação de contaminantes voláteis, entre outros (Crawford & Quinn, 2017; Rajmohan *et al.*, 2019; Alhazmi *et al.*, 2021).

Mundialmente, os Estados Unidos é o maior produtor de resíduos plásticos, produzindo cerca de 70,7 milhões de toneladas por ano, seguido da China com 54,7 milhões de toneladas por ano, da Índia com 19,3 milhões de toneladas por ano e em quarto lugar, o Brasil com 11,3

milhões de toneladas por ano (Fig. 3.8). A maior parte dos resíduos plásticos vem do setor de embalagens, seguido do setor de construção civil e têxteis (Zamora *et al.*, 2020).

O método mais utilizado para se livrar de resíduos plásticos hoje em dia é a incineração, todavia, esta técnica apresenta problemas ambientais associados à liberação de gases e sólidos tóxicos no meio ambiente, como dioxinas, furanos, mercúrio, compostos halogenados e monómeros tóxicos, a depender do tipo de plástico e dos aditivos contidos no material incinerado. Estas substâncias podem causar danos ao meio ambiente, como contribuir com o aquecimento global (gases de efeito estufa), até ameaçar a saúde da fauna e da flora e contaminar colheitas. Também podem afetar a saúde humana com potencial de causar doenças neurológicas, carcinogênicas e respiratórias (Verma, *et al.*, 2016; Zamora, *et al.*, 2020; Alhazmi *et al.*, 2021).



Figura 3.8 – Geração de resíduos plásticos no mundo. Fonte: Zamora *et al.* (2020).

3.1.5 Reciclagem de resíduos plásticos

Reciclagem de resíduos plásticos significa aplicar uma técnica para que o plástico possa ser reutilizado em processos após seu descarte, gerando assim retorno econômico, diminuição do uso de matérias-primas brutas, como o petróleo, e, conseqüentemente, diminuindo a poluição

(De Asis & Santos, 2020). O processo de reciclagem de resíduos plásticos pode ser classificado em quatro tipos: primário, que significa reextrusão de resíduos homogêneos gerados pela própria indústria. Este método não é válido para resíduos pós-consumo; secundário, que consiste na separação mecânica de resíduos plásticos pós consumo, os quais são convertidos em pallets, substituindo o plástico bruto de uso industrial; terciário, que consiste em processos térmicos ou químicos para despolimerizar os resíduos em monômeros que podem ser reintroduzidos em processos químicos; e quaternário, que consiste na recuperação de energia através de processos térmicos, na maioria das vezes com geração de combustíveis líquidos (Fig. 3.9) (Merrington, 2017; Alhazmi *et al.*, 2021).

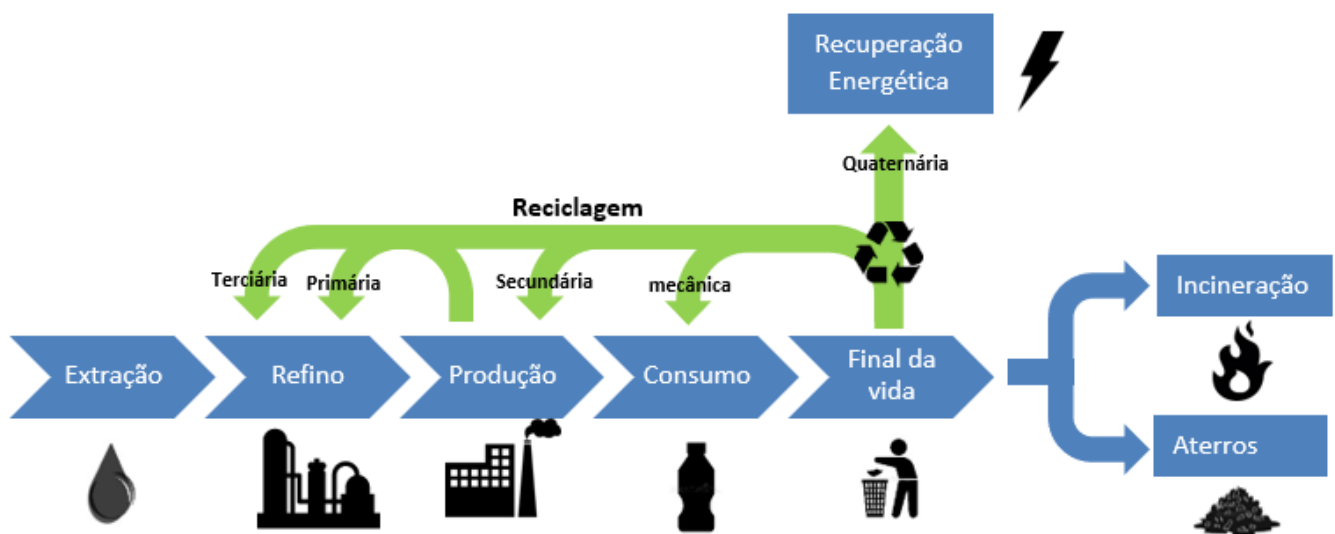


Figura 3.9 – Fluxograma do ciclo de vida dos plásticos. Fonte: própria.

Os resíduos plásticos podem ser classificados em resíduos pós-industrial e resíduos pós-consumo. O primeiro consiste nos plásticos recuperados diretamente das indústrias de resinas antes de chegar ao público, sendo considerado um resíduo mais limpo, homogêneo e, portanto, mais valioso e de fácil reciclagem. Já o segundo consiste no resíduo coletado após o descarte pelo consumidor final, logo, é, na maioria das vezes, encontrado como resíduos mais antigos e misturados com outras fontes de resíduos, tornando-se mais difícil e onerosa sua separação e reciclagem (Merrington, 2017).

No Brasil, das 11,3 milhões de toneladas de resíduo plástico produzidas, apenas cerca de 1,28% são reciclados e reinseridos na cadeia produtiva, equivalente a 145 mil toneladas, de acordo com a WWF (*World Wide Fund for Nature*), baseado em estudo do Banco Mundial.

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

Nos EUA essa taxa é de cerca de 34,60%, na China 21,92% e a média global é cerca de 9% (Zamora *et al.*, 2020). Estas baixas taxas se devem a uma série de empecilhos que torna a reciclagem de resíduos plásticos uma técnica economicamente inviável, tais como: misturas de plásticos diferentes no resíduo, diversidade de formas como o plástico se apresenta, existência de aditivos químicos e tintas, limite de reprocessamento que os plásticos apresentam sem perder suas propriedades, entre outros. Isto faz com que o custo do processo de reciclagem, em geral, não compense o retorno com o produto transformado, levando a ser mais prático e econômico o descarte do material pós-consumo. Devido a estes fatores, o ritmo da reciclagem de plásticos não tem acompanhado o ritmo de geração dos plásticos virgens (Fig. 3.10) (Merrington, 2017; Alhazmi *et al.*, 2021; Crawford, 2017; Rajmohan *et al.*, 2019; Díaz *et al.*, 2018).

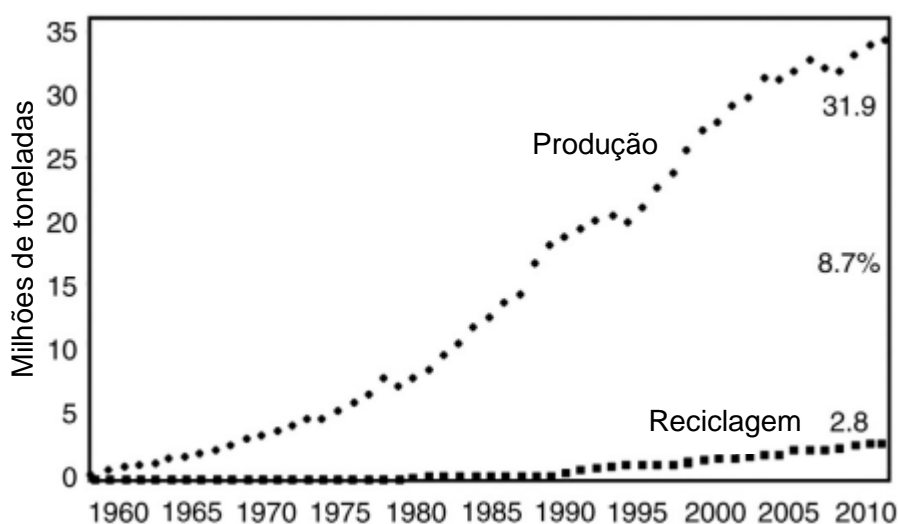


Figura 3.10 – Razão de produção e reciclagem de plásticos nos Estados Unidos de 1960 a 2012.

Fonte: Adaptado de Merrington (2017).

Os métodos de reciclagem, por sua vez, podem ser divididos em métodos físicos (tratamento UV, diminuição do tamanho do polímero e tratamento foto-oxidativo), que consiste em coletar o material e reprocessá-lo; termoquímicos (incineração, pirólise e gaseificação), que consiste em transformar os polímeros novamente em monômeros ou outras espécies químicas de maior valor econômico; biológicos (digestão anaeróbica e fermentação); e recuperação de energia, que consistem em transformar os plásticos em combustíveis líquidos (combustões controladas, pirólise) (Rajmohan *et al.*, 2019; Jubinville *et al.*, 2020). Embora estes métodos sejam de grande ajuda para diminuir a poluição por resíduos plásticos e a necessidade de produção de novos plásticos, eles também apresentam impactos ambientais como consumo

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

de energia, uso/produção de produtos químicos tóxicos e necessidade de transportes (Alhazmi *et al.*, 2021).

A depender do método escolhido, diferentes produtos são formados, alterando sua reentrada na cadeia produtiva. Os produtos são classificados como: primários, que são aqueles que não perdem sua complexidade e servem para o mesmo propósito do original; secundários, os quais são caracterizados por perder parte de sua complexidade, não podendo ser reutilizados para o mesmo uso; terciários, que sofrem alteração química em sua estrutura; e quaternários, que consiste na queima do produto para produção de energia (Davidson *et al.*, 2021).

Os polímeros termoplásticos podem ser remoldados diversas vezes por processos de aquecimento e resfriamento. Primeiramente, são aquecidos, até se tornarem fluidos e escoarem em certos moldes, seguido de um processo de resfriamento que irá modelá-los na nova forma desejada. Já os termofixos, não permitem ser remoldados. Devido a essas características, os termoplásticos são considerados de mais fácil reciclagem e mais benéficos ao meio-ambiente (Almaadeed *et al.*, 2020)

Segundo Jubinville *et al.* (2020), as chaves para se obter sucesso na reciclagem de polímeros são: gerar incentivos em negócios, obedecendo às leis econômicas; material reciclado deve ser separado e baseado em boas práticas de ciência e tecnologia; a reciclagem deve ser compatível com a infraestrutura e densidade populacional. É importante que as empresas e governos mundiais façam esforços para endereçar estes aspectos e fazer com que os materiais plásticos sejam inseridos em uma economia circular, que consiste em reutilizar ou reciclar os materiais plásticos, mantendo seu valor econômico, de modo a conservar recursos finitos (Jubinville *et al.*, 2020; Davidson *et al.*, 2021).

3.2 Polietileno reticulado

Uma molécula de polietileno (PE) é constituída por uma espinha dorsal de um grande número de átomos de carbono ligados de forma covalente com um par de átomos de hidrogênio ligados a cada carbono onde as extremidades da cadeia são terminadas por grupos metila, conforme a Figura 8. A resina de polietileno quimicamente pura consiste em alcanos com a fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização (Fig. 3.11), isto é, o número de monômeros de etileno polimerizados para formar a cadeia (Freitas, 2017).

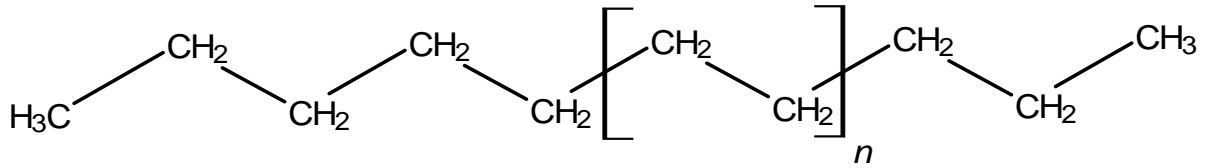


Figura 3.11 – Estrutura química do polietileno. Fonte: própria.

Os polietilenos (PE) são termoplásticos por natureza e, portanto, podem ser reprocessados repetidamente. Entretanto, quando submetidos a temperaturas entre 80 e 130 °C eles amolecem e escoam, perdendo propriedades físicas, o que limita as suas aplicações. Como todo termoplástico, o PE sofre fluência que aumenta com o aumento da temperatura. A manutenção de suas propriedades a temperaturas acima de 80 °C pode ser alcançada pela reticulação, que muda a natureza do polímero de termoplástica para termofixa, ou seja, insolúvel, infusível e mais durável. A reticulação, que é a formação de ligações químicas primárias entre as cadeias poliméricas adjacentes é mais favorável em polímeros ramificados do que em lineares (Fig. 3.12). As ligações podem ocorrer entre átomos de carbono ou formar uma ponte química ligando dois ou mais átomos de carbono (Freitas, 2017). Os métodos mais comuns de obtenção do polietileno reticulado (XLPE) são tratamentos com ácido, peróxido, silano ou radiação (Kim *et al.*, 2015).

As formas predominantes de XLPE variam de acordo com a técnica de reticulação, as quais incluem XLPE-a, gerado pelo método de peróxido para formação de radicais, XLPE-b pelo método de enxerto de silano e XLPE-c pelo método de radiação-gamma para formação de radicais. Enquanto XLPE-a e XLPE-c têm reticulação por ligação entre carbonos, XLPE-b tem siloxanos como espécies ligantes (Singh *et al.*, 2019).

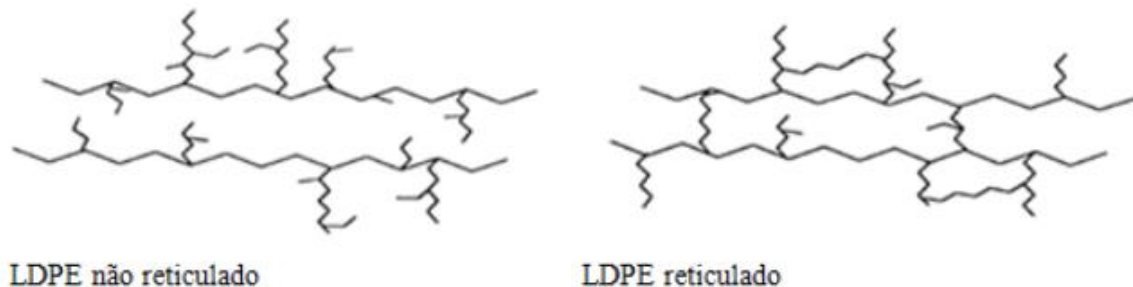


Figura 3.12– Estruturas químicas do polietileno de baixa densidade (LDPE) não reticulado e do XLPE, obtido a partir da reticulação do LDPE.

Fonte: Freitas (2017).

As propriedades mecânicas do XLPE dependem de vários fatores, como tipo de PE de que se deriva, peso molecular, método de processamento, condições de reticulação, entre outros. Por exemplo, a manutenção de certas propriedades mecânicas acima do ponto de fusão, como o percentual de alongamento de uma resina de XLPE-a, irá depender da concentração de peróxido utilizado, conforme ilustrado na Figura 3.13. Também nesta figura, observa-se que acima do ponto de fusão, o XLPE tem condições de manter as propriedades mecânicas originais, o que não é possível sem a reticulação (Chodak, 1995).

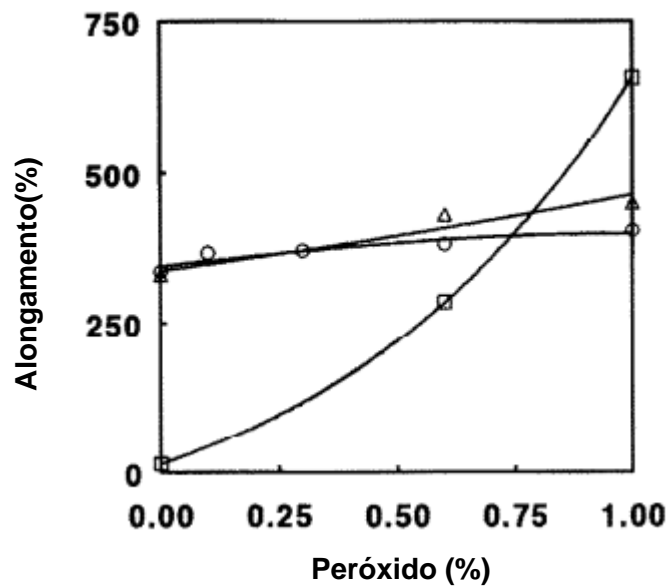


Figura 3.13 – Percentual de alongamento na quebra do LDPE em função do percentual de reticulação dado pela porcentagem de peróxido a 20°C (círculo), 80°C (triângulo) e 110°C (quadrado).

Fonte: Adaptado de Chodak (1995).

3.2.1 XLPE em fios e cabos elétricos

A área mais avançada de aplicação de polietileno reticulado é na utilização deste material como isolamento de cabos de média e alta voltagem (entre 10 e 110 kV). A reticulação fornece ao material certa resistência ao fluxo e à deformação permanente acima do ponto de amolecimento, ou seja, permite que o material não tenha problemas em ser utilizado em temperaturas pouco acima do que o estabelecido para o material virgem. No caso da utilização como reforço de fios e cabos elétricos, pode-se aumentar a temperatura do condutor, fazendo com que reduza o nível necessário de proteção contra curtos-circuitos e sobrecargas (Freitas, 2017).

Em comparação com os outros tipos de isolantes de fios e cabos elétricos mais comumente utilizados, PE e PVC, o XLPE apresenta maiores temperaturas máxima, de amolecimento e instantânea de curto-circuito. Além disso, apresenta melhores propriedades dielétricas e resistência ao envelhecimento. O cabo do XLPE também é de mais fácil instalação, pois tem um menor raio de curvatura, é leve e tem um processamento terminal simples (Shan-Jun *et al.*, 2013). Estas características conferem ao material resistência térmica, química e robustez mecânica, as quais são desejadas em fios e cabos elétricos, além de várias aplicações em outros setores da indústria, tais como encanamento, adesivos, partes automotivas, construção civil e vários outros (Singh *et al.*, 2019).

3.2.2 Reciclagem de XLPE

Diferente do PE, XLPE é um polímero termofixo, o que significa que ele endurece irreversivelmente durante a cura e não pode ser refundido ou remoldado e reutilizado, portanto, se tornando de difícil reciclagem, diminuindo significativamente a eficiência e viabilidade econômica deste processo. O reaproveitamento mecânico do XLPE não é viável porque até nas altas temperaturas sua estrutura impede o escoamento. Sua natureza insolúvel também impede processos de dissolução. Uma alternativa com maiores vantagens econômicas é a desreticulação, que retornaria o XLPE a sua forma simples (PE) e permitiria o uso de métodos mais consolidados de reciclagem. No entanto, esse processo ainda apresenta baixa seletividade e pode sofrer interferência das impurezas presentes na substância (Singh *et al.*, 2019).

A força motriz da reciclagem de resíduos de fios e cabos (Fig. 3.14) tem sido o alto valor econômico do condutor, cobre ou alumínio; e por razões ambientais é muito importante reciclar estes metais. No entanto, não houve muito esforço no que se trata da reciclagem da fração polimérica deste material. Todavia, este esforço tem que ser feito, devido à necessidade de evitar custos com a disposição do resíduo e gerar renda com material reciclado (Díaz *et al.*, 2018).

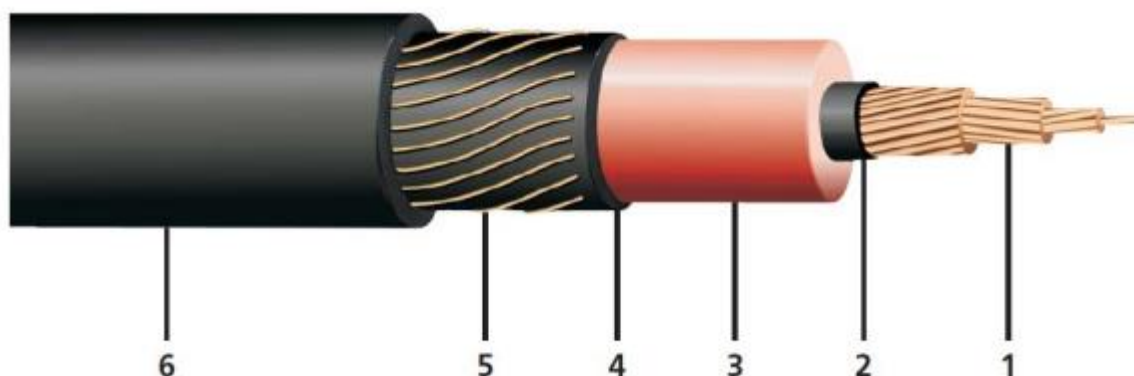


Figura 3.14 – Perfil típico de um condutor elétrico. 1: condutor, geralmente cobre ou alumínio; 2: blindagem do condutor, geralmente semicondutor termofixo; 3: isolamento, geralmente uma borracha ou plástico (EPR ou XLPE); 4: blindagem de isolamento, material não-metálico; 5: blindagem metálica, geralmente fios de cobre; e 6: cobertura, geralmente PVC. Fonte: Mendonça (2012).

A queima dos cabos de cobre envolve a incineração da capa plástica dos cabos e fios elétricos a céu aberto para recuperação da sucata de cobre e outros componentes dos cabos. Esse processo é muito trabalhoso, sendo realizado individualmente ou em pequenas instalações. Além disso, a queima ocorre em tambores abertos ou terreno a céu aberto sem a correta medição das emissões atmosféricas. Nenhum controle de temperatura ou adição de oxigênio é realizado para alcançar a combustão completa dos componentes plásticos. A incineração incompleta dos plásticos clorados causa a geração de dibenzodioxinas policloradas (PCDD)/ dibenzofuranos policlorados (PCDF). Técnicas alternativas à incineração devem ser consideradas para evitar a emissão de PCDD/PCDF, como a moagem dos cabos, decapagem dos cabos ou a incineração a altas temperaturas (ABCOBRE, 2016).

Métodos de reciclagem termoquímica do resíduo plástico, via pirólise e gaseificação, para produzir hidrocarbonetos de valor econômico têm sido aceitos como soluções promissoras em relação a fontes de energia renováveis. Com os valores de energia equivalente a gasolina e densidade energética maior que outros combustíveis convencionais, a conversão de PE para combustível pode ser atrativa não só para eliminação de resíduos, mas também para recuperação de combustível de alta densidade energética, juntamente com produtos como o gás de síntese, carvão e coque (Singh *et al.*, 2019).

3.3 Pirólise

A palavra pirólise deriva de duas palavras gregas, *pyro*, que significa fogo e *lysis*, que significa quebra. Portanto, pirólise significa a separação através de calor, ou seja, é o processo

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

de degradação térmica de polímeros de cadeias longas e altos pesos moleculares em moléculas menores e menos complexas, através de calor (Ibrahim, 2020; Anuar Sharuddin *et al.*, 2016a). Neste processo é fornecida energia às moléculas em quantidade superior à energia de dissociação de suas ligações químicas, quebrando estas ligações (Saiote, 2012). Este processo requer calor intenso na ausência de oxigênio. Os três produtos principais formados durante a pirólise são óleo, gás e carvão (Fig. 3.15), os quais são valiosos para indústrias, especialmente de produção e refinarias (Anuar Sharuddin *et al.*, 2016).

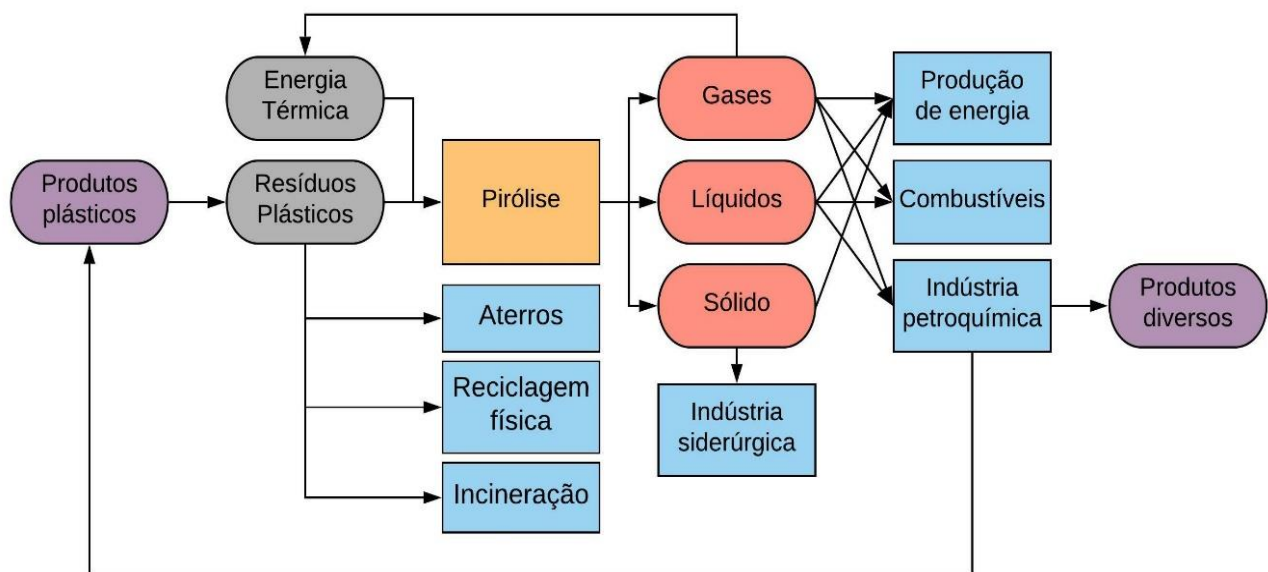


Figura 3.15 – Fluxograma do processo de pirólise de resíduos plásticos. Fonte: adaptado de Saiote (2012).

No estágio inicial do mecanismo desta reação, é fornecida energia térmica suficiente para iniciar a quebra das ligações C-C, produzindo cadeias de moléculas longas, ramificadas e instáveis (radicais livres). Uma série de mecanismos paralelos podem ocorrer gerando alcanos, olefinas e moléculas menores, provenientes das ramificações, via abstração de hidrogênio e cisão aleatória. A adição de um catalisador com acidez e reatividade eficiente, incrementa a taxa dessas reações e gera outros mecanismos no processo, tais como reações de Diel-Alder, ciclização, aromatização e recombinação, gerando moléculas menores e distintas (Dai *et al.*, 2021).

Portanto, o rendimento e a composição dos produtos dependem das condições do processo de pirólise, sendo os mais importantes: taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de residência. Além destes também é importante considerar o material, tamanho das partículas

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

na alimentação, pressão e a presença e características de um catalisador. Esses parâmetros devem ser combinados para que se possa obter os produtos de interesse com um bom rendimento. Em geral, a quantidade de sólidos em uma pirólise diminui com o aumento da temperatura (Fig. 3.16), enquanto o poder calorífico do carvão aumenta. Já uma taxa de aquecimento rápida para uma temperatura moderada (400-600°C) resulta em uma maior quantidade de líquido. (Basu, 2018; Ryu *et al.*, 2020).

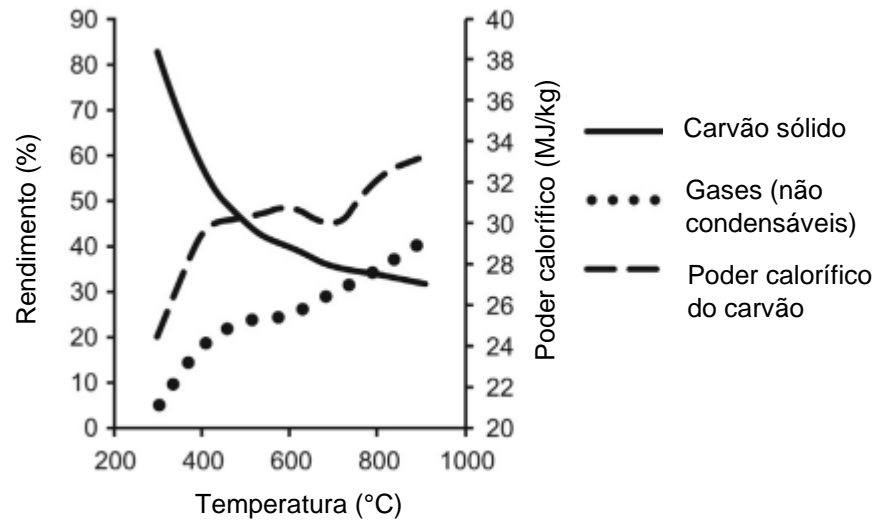


Figura 3.16 – Exemplo de rendimentos da pirólise, através da pirólise do bagaço de uva, em função da temperatura para cada tipo de produto. Fonte: adaptado de Basu (2018).

Os processos de pirólise são classificados em ultra rápidos (flash), rápidos, intermediários e lentos. As pirólises flash e rápidas são caracterizadas por taxas de aquecimentos altíssimas ($>1000^{\circ}\text{C/s}$), baixos tempos de residência ($\sim 1\text{s}$) e temperaturas finais na ordem de $450\text{-}1000^{\circ}\text{C}$. Estes tipos de pirólise são associados, na maioria dos processos, a alta produção de bio-óleo, e por concentrar energia no bio-óleo, sendo considerada a maneira mais economicamente viável de produção deste insumo. Já a pirólise intermediária ou convencional é realizada em temperaturas moderadas ($600\text{-}725^{\circ}\text{C}$), com taxas de aquecimento leves ($1\text{-}200^{\circ}\text{C/s}$) e tempo de residência na ordem dos minutos. Geralmente, este tipo de processo gera uma grande diversidade de componentes e uma boa distribuição entre as fases sólida, líquida e gasosa nos produtos. Os processos lentos atuam em baixas temperaturas ($300\text{-}450^{\circ}\text{C}$), com taxas de aquecimento lentas ($<1^{\circ}\text{C/s}$) e com tempos de residência na ordem de dias ou minutos. Geram uma grande quantidade de carvão, comparado com os demais tipos de pirólise.

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

(Zhang,2019; Basu, 2018; Ragula *et al.*, 2020; Itskos, 2016; Ryu *et al.*, 2020). A Tabela 3.1 resume os principais parâmetros do processo e demonstra como eles podem variar de acordo com o estudo, levando em conta a matéria-prima e produto de interesse.

Tabela 3.1 – Parâmetros do processo para cada tipo de pirólise.

Tipo de pirólise	Taxa de aquecimento (°C/s)	Temperatura final (°C)	Tempo de residência (s)	Resultados	Autor
Flash	1000	800-1000	0,5	75% - bio-óleo; 12% carvão; 13% gases	Zhang, 2019
	1000-10000	450-600	0,03-1,5	70-75% bio-óleo	Basu, 2018
	726,85	750-1000	<1	Gases não condensáveis	Ragula <i>et al.</i> , 2020
	não informado	750-950	1-5	53-76% bio-óleo; 9-27% carvão; 13-24% gases	Itskos, 2016
rápida	1000	800-1000	<1	Bio-óleo	Harussani <i>et al.</i> , 2021
	10-200	400-800	0,5-5	50% bio-óleo; 20% carvão; 30% gases	Zhang, 2019
	1000-10000	650°C-1000	<3	não informado	Basu, 2018
Intermediária	10-200	400-800	<5	Bio-óleo	Harussani <i>et al.</i> , 2021
	não informado	600	minutos	Produtos bem distribuídos	Basu, 2018
Lenta	1-200	600-725	10-60	Produtos bem distribuídos	Ragula <i>et al.</i> , 2020
	0,1-1	300-700	600-6000	30% bio-óleo; 35% carvão; 35% gases	Zhang, 2019
	não informado	400	Dias	Carvão	Basu, 2018
	<1	300-700	450-750	Não informado	Ragula <i>et al.</i> , 2020
	não informado	600-950	30-200	23-35% líquido; 22-33% carvão; 25-48% gases	Itskos, 2016
	<5	300-600	1800-18000	Produtos bem distribuídos	HARUSSANI <i>et al.</i> , 2021

Fonte: Zhang (2019); Basu (2018); Ragula *et al.* (2020); Itskos (2016); Harussani *et al.* (2021).

As vantagens do processo de pirólise em relação a outros processos de transformação consiste nos seguintes fatores: tecnologia relativamente simples, podendo ser projetada para operar em largas escalas industriais, com reatores fixos e robustos, até reatores móveis, em

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

escala menor para aplicações em campo; não necessita de tratamento da matéria-prima; grande aproveitamento dos produtos; baixa produção de compostos oxigenados poluentes, tais como óxidos de nitrogênio e enxofre gás carbônico, devido à atmosfera pobre em oxigênio; e alto teor de bio-óleo nos produtos (Ibrahim, 2020; Zhang, 2019).

A pirólise também pode ser realizada com a presença de um catalisador, neste caso é chamada de pirólise catalítica. Em geral, os estudos sobre pirólise catalítica têm levado a conclusões que há um aumento no produto gasoso em relação à pirólise convencional em condições operacionais similares, devido ao maior craqueamento das moléculas promovido por esse agente (Morris, 2011; Hafeez *et al.*, 2019).

3.3.1 Pirólise de resíduos plásticos

A pirólise de plásticos é realizada na maioria das vezes com o objetivo de se reciclar o plástico, transformando-o em óleo e gás com composição rica em hidrocarbonetos na faixa de combustíveis de interesse econômico ou outros produtos químicos finos. Desse modo, este processo pode mitigar os problemas de poluição por resíduos plásticos e de demanda energética de combustíveis fósseis, simultaneamente (Dogu *et al.*, 2020).

Esse objetivo é favorecido, uma vez que, em geral, os plásticos apresentam um alto teor de voláteis e um baixo teor de cinzas, possuindo, portanto, grande potencial como reagente de pirólises, cujo produto majoritário é o óleo. Além disso, eles apresentam alto teor de carbono e baixo teor de oxigênio em sua composição elementar, como visto na Tabela 3.2, indicando que a tendência é a produção de baixas concentrações de compostos oxigenados na corrente de produtos (Dogu *et al.*, 2020). Em um processo otimizado, o plástico pirolisado pode gerar óleo com propriedades físico-químicas e composição química similares à gasolina e ao diesel comercial (Maqsood, 2021).

Tabela 3.2 – Composição elementar dos principais tipos de plástico.

Tipo de polímero	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cl (%)
HDPE	86,99	12,12	0,27	0,07	0,56	0,00
LDPE	85,60	13,40	0,26	0,00	0,74	0,00
PS	91,57	7,80	0,15	0,04	0,45	0,00
PP	86,88	12,50	0,28	0,03	0,32	0,00
PET	63,94	4,52	0,01	0,04	31,49	0,00
PVC	37,21	4,99	0,08	0,08	0,00	57,61

Fonte: Adaptado de Dogu (2020).

No entanto, é necessário estudar profundamente o processo, para otimizar a seletividade dos produtos, uma vez que os rendimentos variam entre sólidos, líquidos e gasosos, de acordo com o tipo de plástico utilizado e as condições operacionais. Em geral, estudos têm demonstrado que a pirólise de resíduos plástico segue certas tendências baseada nas condições operacionais, tais como: aumentar a temperatura de operação aumenta a fração de gás nos produtos; e aumentar o tempo de residência resulta em uma leve diminuição da concentração de ceras no produto, traduzida em sua quebra em produtos aromáticos (Dogu *et al.*, 2020).

O mecanismo principal da pirólise de polímeros plásticos consiste em reações de degradação térmica, nas quais ocorrem a quebra da macromolécula em moléculas menores com a formação de radicais livres. Essa quebra ocorre em várias partes do esqueleto molecular, portanto irá gerar hidrocarbonetos com cadeias de tamanhos variados (Williams & Williams, 1999; Marcilla *et al.*, 2009; Wan *et al.*, 2020).

Os radicais livres formados no estágio de iniciação da pirólise são moléculas de vida curta e instáveis, portanto, irão tender à estabilização que ocorre via transferência de elétrons de outros radicais livres de forma intra e intermolecular. Ambos os modos envolvem a perda de um átomo de H com a formação de um hidrocarboneto saturado e a formação de outro radical livre, contudo, na primeira o H é abstraído da própria molécula, enquanto na segunda, de uma molécula vizinha. Para estabilizar o radical livre formado dessa reação a rota mais provável é através da cisão- β , a qual ocorre com a formação de alceno e outro radical livre (Williams & Williams, 1999).

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

Durante o processo de pirólise também ocorrem reações secundárias dos produtos primários da pirólise, as quais estão associadas com a formação de hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos, através de reações de adição de íon carbônio a uma molécula com ligação C=C, ou através da reação Diels-Alder (Fig. 3.17). Estes mecanismos explicam a grande variedade de produtos da pirólise, bem como sua sensibilidade a fatores como temperatura, estrutura dos reagentes (como grau de ramificações e reticulação) e aditivos de outras espécies químicas (Williams & Williams, 1999).

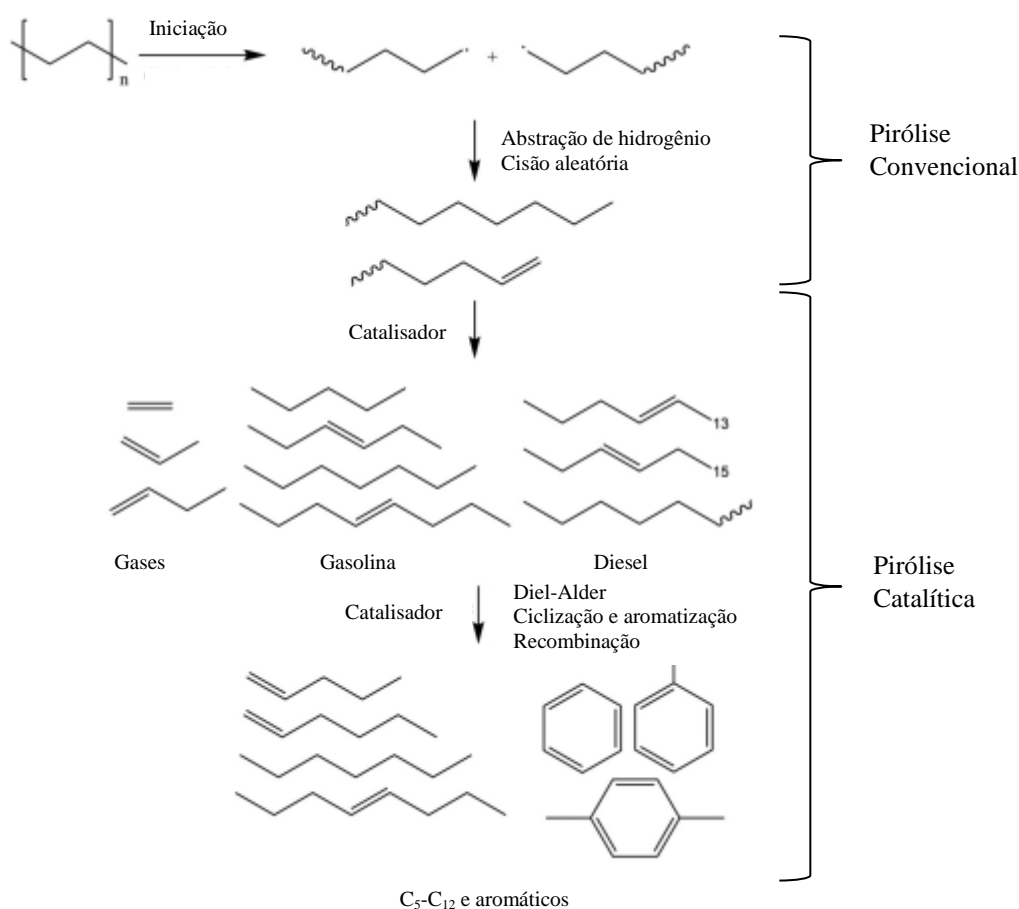


Figura 3.17 – Proposta de mecanismo para a pirólise. Fonte: adaptada de Dai *et al.* (2021).

Os desafios para realização deste processo em larga escala encontra-se prioritariamente na obtenção e tratamento da matéria-prima. Os resíduos plásticos pós-consumo são encontrados, em grande parte dos casos, em misturas com outros polímeros, com formas diversas e sua produção é realizada com copolímeros, aditivos e outros contaminantes. A separação ou purificação desse material oneraria mais o processo, portanto, torna-se necessário o desenvolvimento de modelos que permitam o projeto de processos com estes tipos de

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

misturas, de forma a garantir uma maior seletividade de produtos mais economicamente interessantes (Merrington, 2017; Dogu, 2020).

As pirólises dos tipos mais comuns de plásticos (PP, PS, PE, PVC e PET) têm sido amplamente estudadas na literatura. A revisão bibliométrica realizada por Armenise, (2021), baseada quantitativamente na co-ocorrência de palavras nos títulos, resumos ou palavras chaves em artigos, mostra que, nos estudos relacionados à pirolise de plásticos, os monômeros mais comumente estudados são o PE (2179 co-ocorrências), PP (1041 co-ocorrências) e PS (463 co-ocorrências). Estudos de pirólise do PE obtiveram bons rendimentos de produtos gasosos, operando em temperaturas superiores a 700 °C, com composições variadas dependendo do tempo de residência, temperatura, composição da amostra, razão de alimentação e meio reacional (Singh *et al.*, 2019).

Embora o XLPE seja um derivado do PE, poucos estudos de sua pirólise com viés de conversão energética foram encontrados na literatura (Singh *et al.*, 2019). Mo *et al.* (2013) e Du *et al.* (2016) investigaram a pirólise do XLPE baseados apenas nos estudos de curvas TGA. Eles indicaram que o estágio de pirólise deste material, ou seja, o primeiro estágio de degradação térmica, ocorre em temperaturas próximas a 400 °C. Singh *et al.* (2019) realizou experimentos de pirólise do XLPE para obtenção de gás de síntese e avaliou sua composição gasosa e o efeito da temperatura sobre o rendimento dos produtos, além de comparar estes resultados com os de outras formas mais comuns de PE. Este autor concluiu que o rendimento de gás de síntese obtido do processo de pirólise teve seu rendimento máximo a uma temperatura aproximada de 800 °C e que quanto maior a quantidade de reticulação e ramificações no polímero, maior a energia de ativação do processo.

3.3.2 Pirólise catalítica de resíduos plásticos

A pirólise catalítica de plásticos mostrou grande potencial para a conversão do resíduo plástico em óleo líquido com uma qualidade melhor dos produtos a menores temperaturas e tempos de reação, maior seletividade e remoção de contaminantes via adsorção, quando comparado à pirólise térmica convencional, sem uso de catalisadores. Esses fatores podem reduzir a demanda de consumo de energia no processo e, portanto, otimizar o processo como um todo (Miandad *et al.*, 2016; Armenise *et al.*, 2021).

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

Este processo produz um gás rico em hidrogênio e hidrocarbonetos gasosos e uma mistura de hidrocarbonetos líquidos. Os gases resultantes podem ser utilizados para fornecer energia térmica ao reator, para produção de combustíveis ou para produção energética em turbinas (Saiote, 2012). Para se aumentar o rendimento e a qualidade do óleo neste processo, estudos mostraram que isso pode ser feito aumentando a área específica e a acidez de Lewis da superfície, nos catalisadores de argila; e diminuindo a acidez, nos catalisadores zeólitas (Fadillah *et al.*, 2021). No entanto, perdem sua eficiência no processo quando a parte sólida gerada na reação (carvão) fica impregnada nos poros e sítios ativos, tornando-o inútil. Portanto, a escolha do catalisador no processo, também deve levar em conta seus custos, seu tempo de vida, e a possibilidade de regeneração sem perdas de suas propriedades catalíticas.

Na literatura, a pirólise catalítica de plásticos é geralmente explicada através do mecanismo do íon carbônio (Wong *et al.*, 2016). Neste tipo de reação, as interações ocorrem no interior dos poros catalíticos, garantindo um maior tempo de vida para os radicais livres, favorecendo a quebra de moléculas maiores em menores (Sakata *et al.*, 1999). Estas reações apresentam 4 estágios: iniciação, gerando quebra da ligação C-C devido ao calor, gerando oligômeros e radicais livres, os quais reagem com prótons dos sítios ácidos do catalisador e formam o íon carbônio; propagação, em que o reagente inicial reage com os íons carbônio formando parafinas e mais radicais livres; cisão- β , em que os íons carbônio formam olefinas e íons carbônio de cadeias menores, na superfície catalítica; e reações terminais, em que um série de mecanismos reacionais, tais como transferência de hidrogênio, adição e ciclização, extinguem os radicais livres. Além desses estágios, também pode haver interações intermoleculares, gerando hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos (Fig. 3.18). Estes mecanismos são influenciados pela acidez e tamanho dos poros do catalisador (Ligenzowska *et al.*, 2015; Wong *et al.*, 2016).

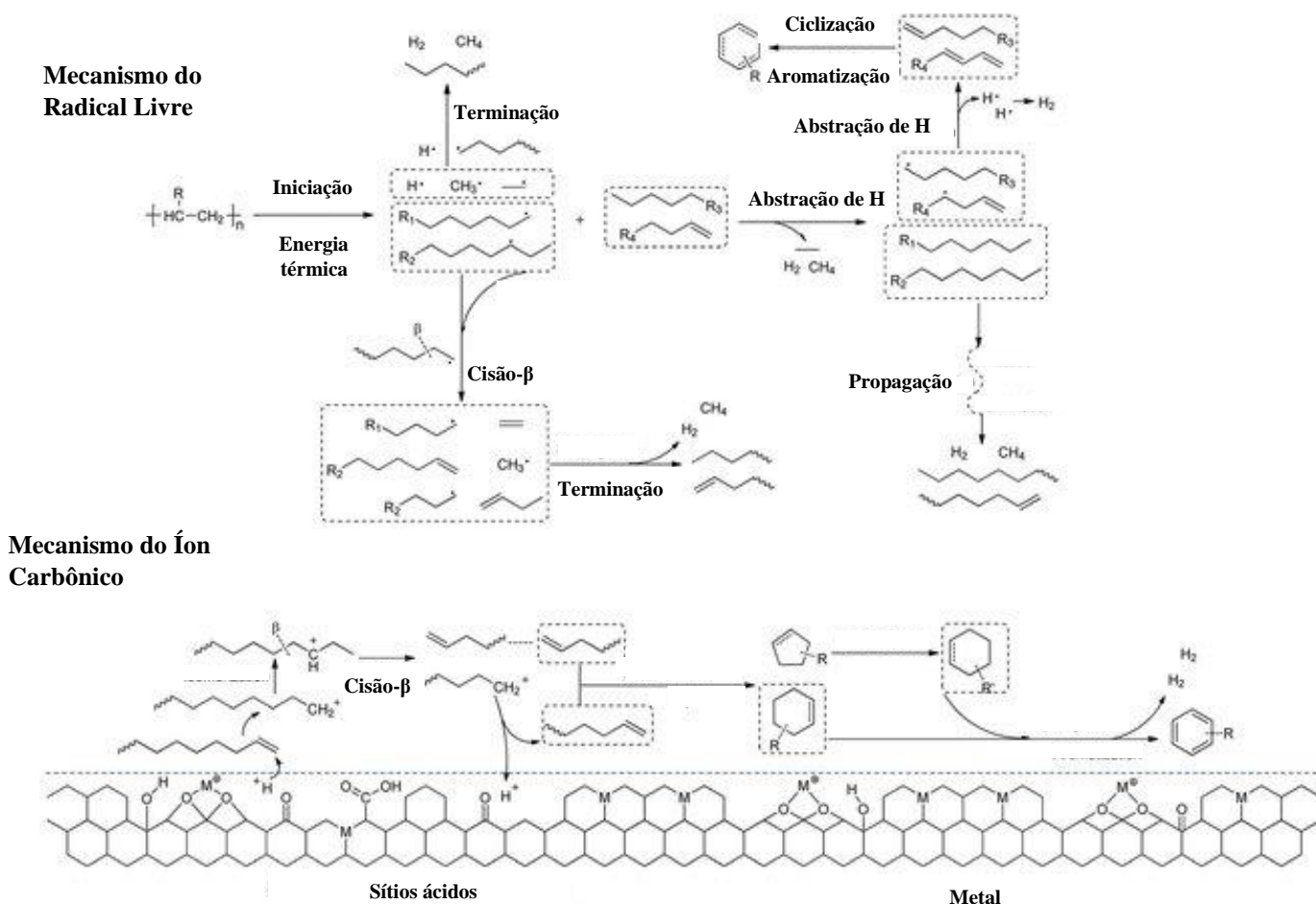


Figura 3.18 – Modelo dos mecanismos de pirólise por radicais livres e íon carbônico. Fonte: Wang *et al.* (2020)

A acidez do catalisador influencia no tipo de mecanismo utilizado. Catalisadores com maior acidez tendem a proporcionar uma maior predominância do mecanismo do íon carbônico, enquanto que catalisadores com menor acidez são mais favoráveis a apresentar o mecanismo de radicais livres mais dominante. Já a estrutura e quantidade de poros catalíticos tem um papel fundamental na seletividade dos hidrocarbonetos gerados (Wong *et al.*, 2016).

Os principais fatores que afetam esta reação são: modo de contato e razão polímero/catalisador. Em relação ao primeiro efeito, pode haver dois modos de contato: in-situ, em que o polímero e o catalisador são misturados e inseridos no reator, e ex-situ, onde o polímero é aquecido até se volatilizar e o catalisador é inserido no caminho da corrente gasosa gerada. Estudos demonstraram que de acordo com o modo de contato, a composição dos produtos, principalmente em relação aos produtos aromáticos, e o mecanismo da reação são alterados. Já em relação ao segundo fator, estudos concluíram que a razão polímero/catalisador pode influenciar no rendimento e composição dos produtos. No entanto, esta influência não

segue uma regra de proporcionalidade, existindo uma razão ideal para a conversão máxima (Eze *et al.*, 2021).

Poucos estudos foram encontrados para a pirólise catalítica do XLPE com o objetivo de conversão energética. Uddin (1997) estudou e comparou a degradação térmica convencional e catalítica de vários tipos de PE (LDPE, HDPE, LLDPE e XLPE) a 430 °C utilizando um catalisador aluminossilicato ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Este estudo concluiu que na pirólise convencional o HDPE e o XLPE produziram uma quantidade de líquido menor (58 e 63%, respectivamente) que o LDPE e o LLDPE (75 e 78%, respectivamente) e os dois primeiros apresentaram uma produção de produtos cerosos (26 e 20%, respectivamente) maior em relação aos dois últimos (8 e 5%, respectivamente). Todavia, a degradação catalítica foi capaz de promover uma maior conversão em produtos líquidos em todos os plásticos estudados, HDPE (77%), LDPE (80%), LLDPE (82%) e XLPE (78%), reduzindo praticamente 0% a produção de produtos cerosos. Além disso, na degradação catalítica, os compostos formados foram em sua maioria hidrocarbonetos na faixa $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ (faixa da gasolina), enquanto na convencional houve a formação de hidrocarbonetos mais pesados, na faixa $\text{C}_5\text{-C}_{25}$, portanto, esse processo promoveu uma maior seletividade dos produtos de interesse.

3.3.3. Características e aplicações de combustíveis da pirólise de plásticos

As características do óleo produzido na fração líquida da pirólise foram estudadas em diversos estudos. Ware *et al.* (2017), realizou a pirólise convencional de uma mistura de plásticos (PE, PP e PS) e concluiu que a composição química do óleo pirolítico do plástico (OPP) era similar à do petróleo, contendo principalmente alcanos e aromáticos de um anel, de modo a formar um produto ceroso. Jaafar *et al.* (2022) estudou a pirólise convencional do LDPE e do HDPE, concluindo que o OPP continha, em sua maioria, hidrocarbonetos de cadeias lineares compostos de alcanos e alcenos, atingindo concentrações de compostos na faixa de número de carbonos do diesel, com 38 e 30% em massa, respectivamente; e 15 e 12% em massa, respectivamente, na fração da gasolina.

Mangesh *et al.* (2019) estudou a pirólise catalítica dos plásticos LDPE, HDPE, PP e PS, utilizando o catalisador ZSM-5, comparando seus resultados com os parâmetros do diesel comercial. Este estudo obteve como resultados quatro OPP's contendo, cada um, concentração maior de alcanos, na faixa de carbono $\text{C}_{20}\text{-C}_{30}$, alcenos, na faixa de carbono $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, e baixa

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

quantidade de aromáticos. Já Ratnasari *et al.* (2016) estudou a composição do OPP produzido na pirólise do HDPE catalisada por ambos a MCM-41 e ZSM-5, observando que, com o primeiro catalisador foi produzido um óleo rico em produtos alifáticos, enquanto no segundo, o óleo se apresentou rico em produtos aromáticos, podendo ser utilizada uma combinação de ambos os catalisadores para produzir um óleo com fração de aromáticos similar aos combustíveis de uso comercial. Estes autores também observaram que uma fração de mistura de 1:1 dos dois catalisadores e de 1:2 de plástico/catalisador pode ser utilizada para produzir um óleo pirolítico com concentração de compostos na faixa de carbono da gasolina (C₈-C₁₂) próximo a 100%.

Contudo, embora os OPP's, principalmente os oriundos da pirólise catalítica, apresentem composições química similares à gasolina e ao diesel, suas propriedades físico-químicas podem apresentar divergências dos padrões comerciais estabelecidos em lei, dificultando sua utilização. Portanto, há a necessidade do aprimoramento dessas características, o qual é realizado, na maioria das vezes, através de mistura de frações do combustível produzido da pirólise de resíduos plásticos com combustíveis padrões (Sekar *et al.*, 2022; Owusu *et al.*, 2018; Ratnasari *et al.*, 2017).

Sharuddin *et al.* (2017) realizou um levantamento da literatura comparando as propriedades dos OPP's oriundos das pirólises convencionais dos principais tipos de plásticos utilizados no mundo e os valores padrões das propriedades da gasolina e diesel de uso comercial (Tabela 3.3). O autor chegou à conclusão de que os óleos do HDPE, LDPE, PP e PS apresentam características bastante similares aos dos valores padrões, enquanto o PET e o PVC, por possuírem ácido benzoico e cloro, respectivamente, em sua estrutura, apresentaram poder calorífico bastante inferior. Também foi observado que o óleo oriundo do PS apresenta menor poder calorífico do que do polímero propriamente dito, devido ao anel aromático em sua composição, que apresenta menor energia de combustão do que os hidrocarbonetos alifáticos produzidos.

Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas dos óleos produzidos na pirólise dos principais tipos de plásticos

Propriedade física	Óleo pirolítico dos plásticos						Valores padrões (ASTM)	
	PET	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	Gasolina	Diesel
Poder Calorífico (MJ/kg)	28,2	40,5	21,1	39,5	40,8	43,0	42,5	43,0
Grau API a 15,6°C	n.d.	27,48	38,98	47,75	33,03	n.d.	55	38
Viscosidade (mm ² /s)	n.d.	5,08 ^a	6,36 ^b	5,56 ^c	4,09 ^a	1,4 ^d	1,17	1,9-4,1
Densidade a 15°C(g/cm ³)	0,90	0,89	0,84	0,78	0,86	0,85	0,780	0,807
Cinzas (% em massa)	n.d.	0,00	n.d.	0,02	0,00	0,006	-	0,01
Octanagem MON (min)	n.d.	85,3	n.d.	n.d.	87,6	n.d.	81-85	-
Octanagem RON (min)	n.d.	95,3	n.d.	n.d.	97,8	90-98	91-95	-
Ponto de fluidez (°C)	n.d.	-5	n.d.	n.d.	-9	-67	-	6
Ponto de fulgor (°C)	n.d.	48	40	41	30	26,1	42	52
Ponto de anilina	n.d.	45	n.d.	n.d.	40	n.d.	71	77,5
Índice diesel	n.d.	31,05	n.d.	n.d.	34,35	n.d.	-	40

n.d., não disponível na literatura

^a viscosidade a 40°C^b viscosidade a 30°C^c a 25°C^d viscosidade a 50°CFonte: Sharuddin *et al.* (2017)

Para testar a qualidade do OPP como combustível, diversos autores estudaram sua performance em motores diesel, através da avaliação de fatores como eficiência, combustão e emissões de gases (Sekar *et al.*, 2022). Mani *et al.* (2009), testou um OPP, produzido de uma alimentação de resíduos plásticos urbanos, em um motor diesel e chegou à conclusão que o motor é capaz de funcionar apenas com este combustível, havendo um pequeno decréscimo de eficiência, quando comparado com o diesel convencional (de 28,7% para 27,4%), e emissões maiores de NO_x e CO.

Outros estudos avaliaram a performance dos motores diesel com misturas de OPP e óleo diesel padrão, nas frações de 10 até 90% (Owusu *et al.*, 2018). Mani *et al.* (2011), conclui que na concentração de 30% de OPP, o motor teve uma performance similar à do diesel puro, enquanto para Kaimal & Vijayabalan (2015), Mukherjee & Thamotharan (2014) e Singh *et al.* (2020), esses valores foram de 25, 20 e 50%, respectivamente. A diferença das propriedades dos óleos se deve a diversos fatores como tipos de plásticos, parâmetros do processo e catalisador utilizado. Além da aplicação em motores diesel, o OPP também é comumente utilizado em caldeiras de combustão, turbinas, matéria-prima para combustíveis de transportes e insumo para produção de outros produtos químicos (Van de Beld *et al.*, 2013)

3.4 Catalisadores da pirólise

A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento de velocidade (Afonso, 2013). Os catalisadores são amplamente utilizados nas indústrias e em pesquisas para otimizar a distribuição de produtos e aumentar a seletividade (Anuar Sharuddin *et al.*, 2016a), este controle de reação é muitas vezes mais importante do que a atividade catalítica (Afonso, 2013). Por isso a degradação catalítica é interessante para se obter produtos de grande interesse comercial como combustível automotivo (diesel e gasolina) e olefinas C2-C4, as quais têm uma grande demanda na indústria petroquímica (Anuar Sharuddin *et al.*, 2016a).

No estágio inicial da pirólise catalítica, a degradação térmica ocorre na superfície externa do catalisador. Os poros internos da estrutura do catalisador atuam como canais para o movimento seletivo e para a quebra de compostos maiores em compostos menores. Devido aos poros de tamanho pequeno os gases são principalmente produzidos no interior dos poros, enquanto a cera é produzida devido a degradação externa nos sítios catalíticos externos (Miandad *et al.*, 2016).

Os catalisadores mais utilizados atualmente para este fim podem ser divididos em grupos: catalisadores a base de argilas, como bentonita de cálcio, ferro e caulim; e zeólitas, como o HZSM-5 e Y-zeólitas, e materiais mesoporosos como MCM-41. Estes tipos de catalisadores são utilizados pois possuem uma grande quantidade de microporos e mesoporos existentes em suas estruturas, são baratos, de fácil produção e apresentam boas estabilidade

térmica e seletividade. Os principais mecanismos que envolvem estas reações catalíticas são fracionamento, isomerização, oligomerização, ciclização e aromatização, os quais são governados principalmente por certas características dos catalisadores, tais como acidez, densidade e tamanho e estrutura dos poros catalíticos (Fadillah *et al.*, 2021).

3.4.1 Argilominerais

As argilas são minerais formados por estruturas menores, compostas de silicatos hidratados de Al, Fe e Mg. Estas estruturas apresentam dois tipos de folhas com coordenações diferente, sendo uma folha tetraédrica, com um átomo de Si no centro e quatro átomos de carbono ao seu redor, ocupando os vértices; e uma folha octaédrica com um átomo de Al, Fe ou Mg central e seis átomos de carbono ao seu redor, ocupando os vértices (Fig. 3.19) (Oliveira, 2019; Luiz, 2019). O arranjo e composição das folhas são responsáveis pelas propriedades do material, podendo diferenciá-lo em caulins, esmectitas e paligorsquitas, com propriedades físico-químicas diferentes (Roopa *et al.*, 2016).

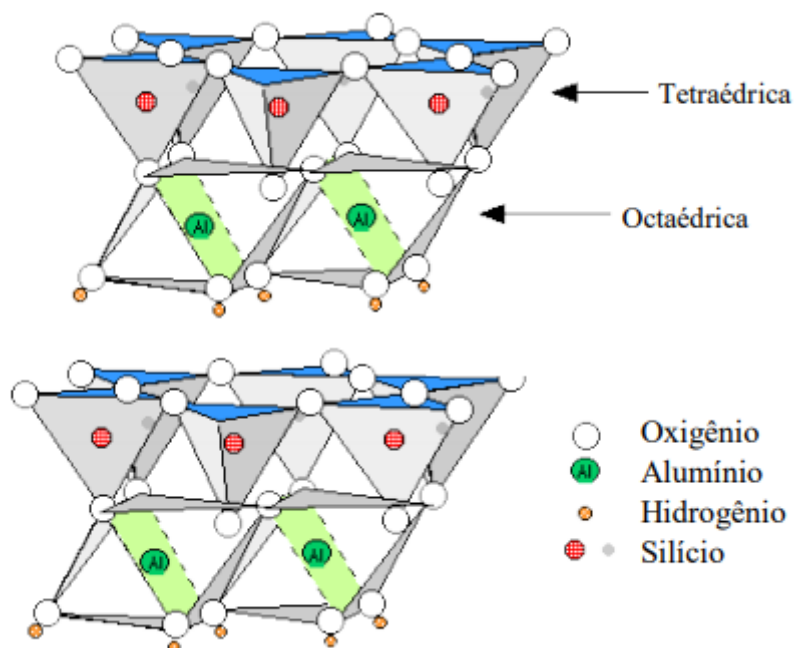


Figura 3.19 – Esquema ilustrativo das folhas. Fonte: Oliveira (2019).

As argilas são produtos naturais, facilmente encontradas na natureza, portanto são consideradas catalisadores de baixo custo e podem apresentar impurezas minerais em sua estrutura. O uso deste material como catalisador está associado principalmente à sua grande

área específica da superfície e alta estabilidade térmica (Hakeem *et al.*, 2018; Roopa *et al.*, 2016).

Estudos foram realizados utilizando argilas como catalisadores em pirólise de resíduos de diferentes tipos de plásticos, principalmente PP, LDPE e HDPE. Os resultados destes estudos mostraram, no geral, sucesso na conversão de plástico em hidrocarbonetos na faixa de combustíveis como diesel e gasolina, uma boa seletividade para o produto líquido, uma melhora na qualidade e rendimento do óleo, e que o processo é influenciado principalmente pela proporção catalisador/plástico (Fadillah *et al.*, 2021).

3.4.1.1 Caulim

Caulim é uma rocha formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio (aluminossilicato), principalmente caulinita e haloisita, organizados em uma lâmina tetraédrica de SiO_4 , a qual se encontram ligadas por um átomo de oxigênio compartilhado com uma lâmina octaédrica de AlO_6 e apresentando grupos hidroxila entre as lâminas (Fig. 3.20). Contém outras substâncias sob forma de impurezas como areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH; tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes, pois é encontrado em abundância na natureza e não causa grandes problemas ambientais (Sperinick *et al.*, 2010; Alaba *et al.*, 2015; DNPM, 2009).

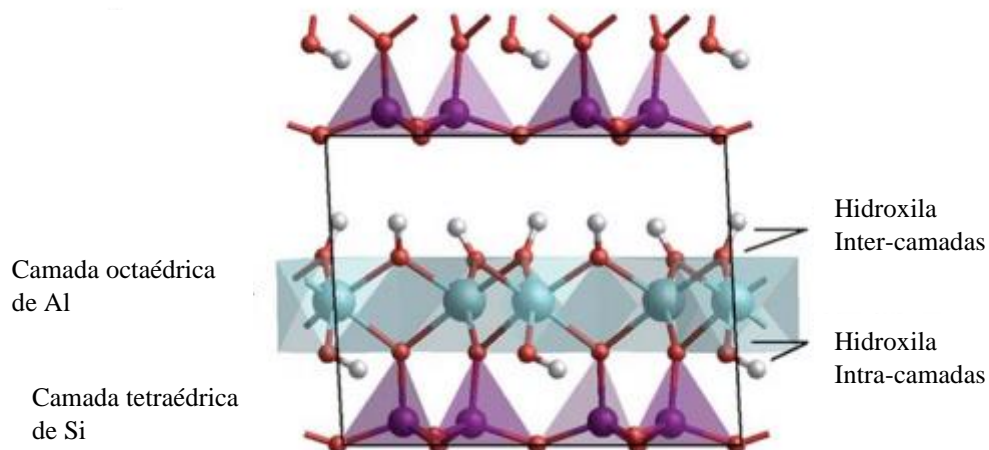


Figura 3.20 – Configuração da estrutura do caulim. Fonte: Adaptada de Sperinick *et al.* (2010)

No Brasil, apenas 7 estados (Amapá, Bahia, Pará, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo) possuem minas industriais de caulim. Destes, apenas Pará e Amapá, possuem minas de grande porte (produção acima de 1 milhão de toneladas por ano), as quais produzem caulim de alta qualidade. Todavia, este tipo de mina corresponde a apenas 9% das minas totais, sendo 6% de médio porte e 85% de pequeno porte. Apesar da indústria estar concentrada nestes estados, é o Amazonas, o qual possui cerca de 68% das reservas brasileiras deste recurso (Fig. 3.21). A quantidade de reservas totais no Brasil se encontrava na faixa de 1 bilhão de toneladas por ano no período das décadas de 1970 até meados da de 1990. Porém, a partir de 1995, houve um “boom” na descoberta e exploração de reservas, dobrando de tamanho entre 2002 e 2004 e chegando a apresentar um acréscimo de 66% entre 2005 e 2007 (Fig. 3.22). A produção de caulim brasileira corresponde a cerca de 7% da produção mundial (Sabadot *et al.*, 2011; Ministério de Minas e Energia, 2009).

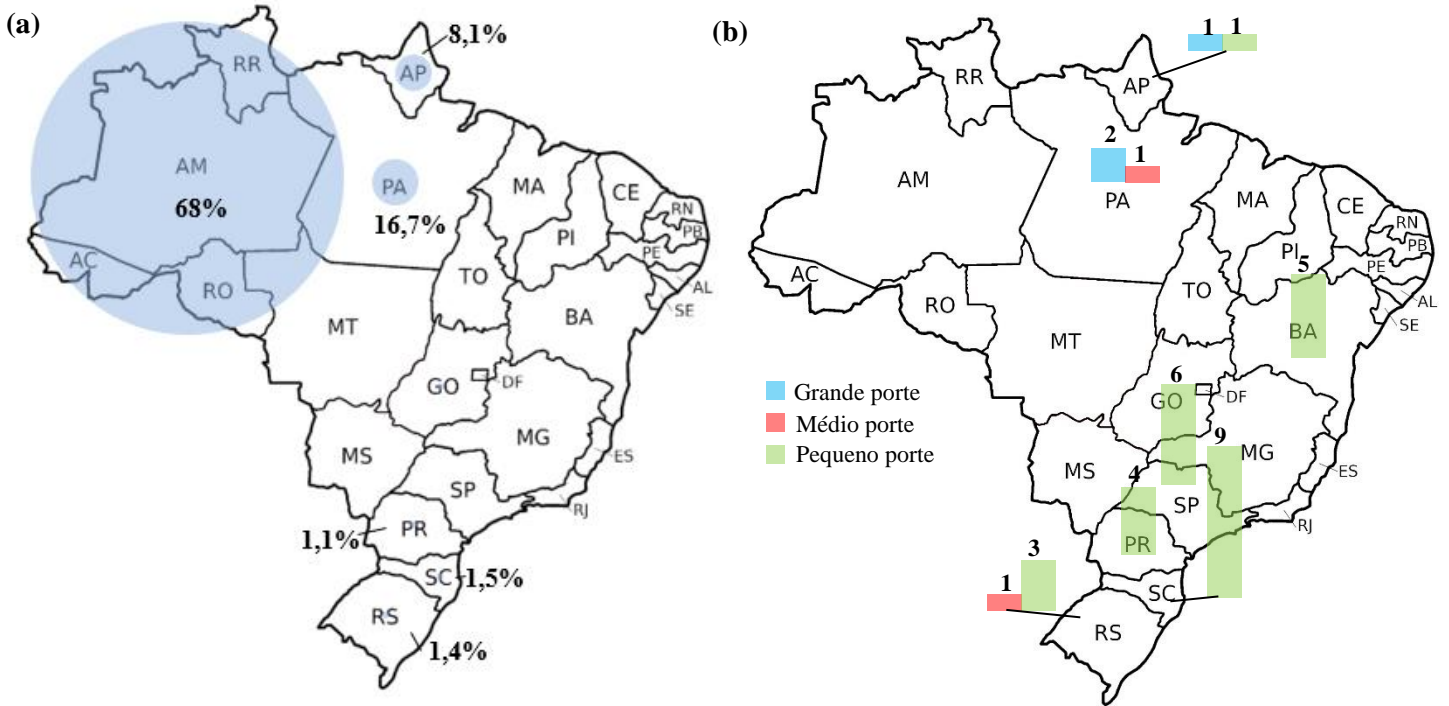


Figura 3.21 – Concentração das Reservas de caulim (a) e número de minas de caulim (b) no Brasil.

Fonte: Própria, dados de Ministério de Minas e Energia (2009).

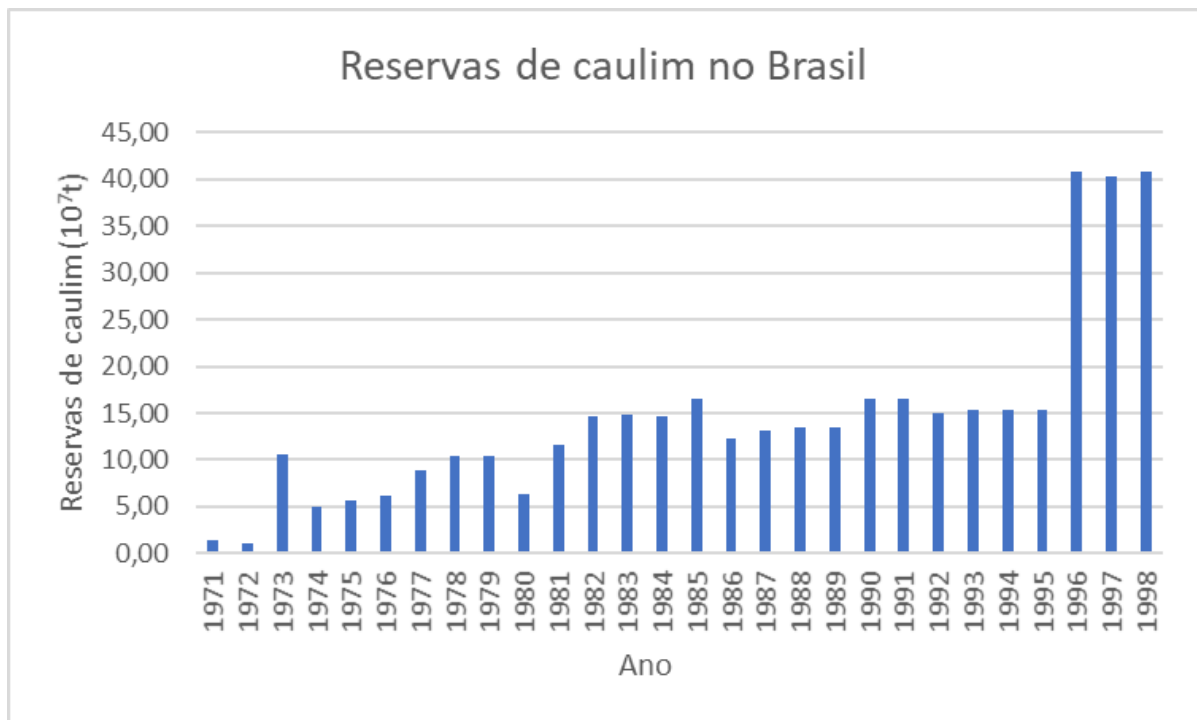


Figura 3.22 – Reservas de Caulim no Brasil, em toneladas por ano.

Fonte: Própria, dados de Ministério de Minas e Energia (2009)

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

As principais aplicações industriais do caulim são na indústria de papel, na qual atua como carga (reduz a quantidade de celulose necessária e melhora características de impressão e impermeabilidade do papel) e revestimento (melhora a qualidade de impressão); na indústria de cerâmica, onde confere a cor branca e atua como suporte do óxido de alumínio; indústria de vidro, atuando como fornecedor de sílica e alumina para as fibras de vidro; na indústria de plástico, sendo um aditivo para vários tipos de plásticos, com o objetivo de garantir um acabamento liso, ocultar fibras, reduzir a contração e a fratura durante a moldagem, proteger da corrosão química e dar estabilidade dimensional; e entre outros setores produtivos, como tintas e borrachas (Ministério de Minas e Energia, 2009).

A aplicação do caulim como catalisador em reações químicas é relativamente recente e vem ganhando destaque nas últimas décadas. Várias propriedades tornam este material interessante para este uso, tais como disponibilidade abundante na natureza, baixo custo econômico, estabilidade térmica, resistência à lixiviação, possuir superfície porosa e ser inerte quimicamente, preservando sua característica mesmo após aplicações prolongadas (Alaba, *et al.*, 2015). Segundo Roskill (2006), o consumo mundial de caulim pela indústria de catalisadores foi de cerca de 500 mil toneladas em 2005. Todavia, antes de ser utilizado para este fim, o caulim necessita de tratamentos, devido às limitações em suas propriedades catalíticas tais como impurezas, porosidade, baixa área específica e acidez (Alaba *et al.*, 2015).

O caulim é considerado pouco reativo, devido à sua organização cristalina bem definida. Para aumentar sua reatividade, é reportado na literatura sua transformação em metacaulim, através de reação de desidroxilação por tratamento térmico sob temperaturas entre 450 °C e 700 °C, de acordo com a seguinte reação da Figura 3.23 (Sperinick *et al.*, 2010; Bessa, 2016):

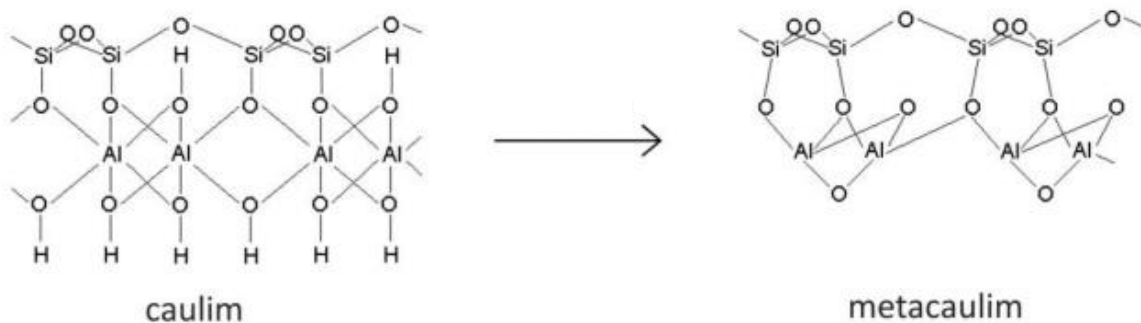
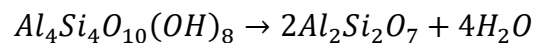


Figura 3.23 - Reação de transformação do caulim em metacaulim. Fonte: adaptado de Bessa (2016).

Esta transformação causa uma perda de organização na estrutura, gerando um mineral amorfo, mais reativo (Fig. 3.24). Wahyuni *et al.* (2018), estudaram e compararam as propriedades térmicas e a acidez do caulim e metacaulim. Eles concluíram por uma análise TG que a perda de massa, com o aquecimento do caulim é muito maior que no metacaulim (12,19% e 1,05%, respectivamente), devido à desidroxilação que ocorre em maior abundância no caulim (Fig. 3.24). Além disso, realizaram medidas de acidez desses compostos e chegaram à conclusão de que o metacaulim apresenta uma acidez de 0,89 mmol/g, enquanto que o caulim 0,6 mmol/g.

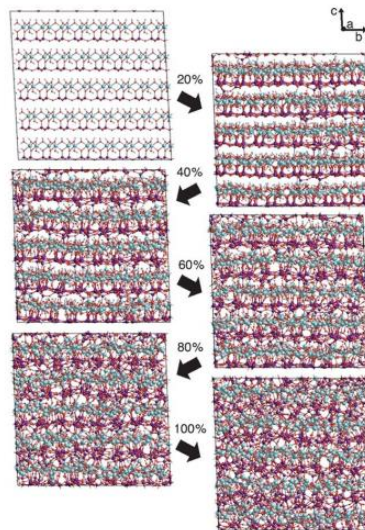


Figura 3.24 – Fonte: Ilustração da organização estrutural do caulim durante o processo de desidroxilação (de 0% a 100%), transformando-se em metacaulim. adaptado de Sperinck *et al.* (2010)

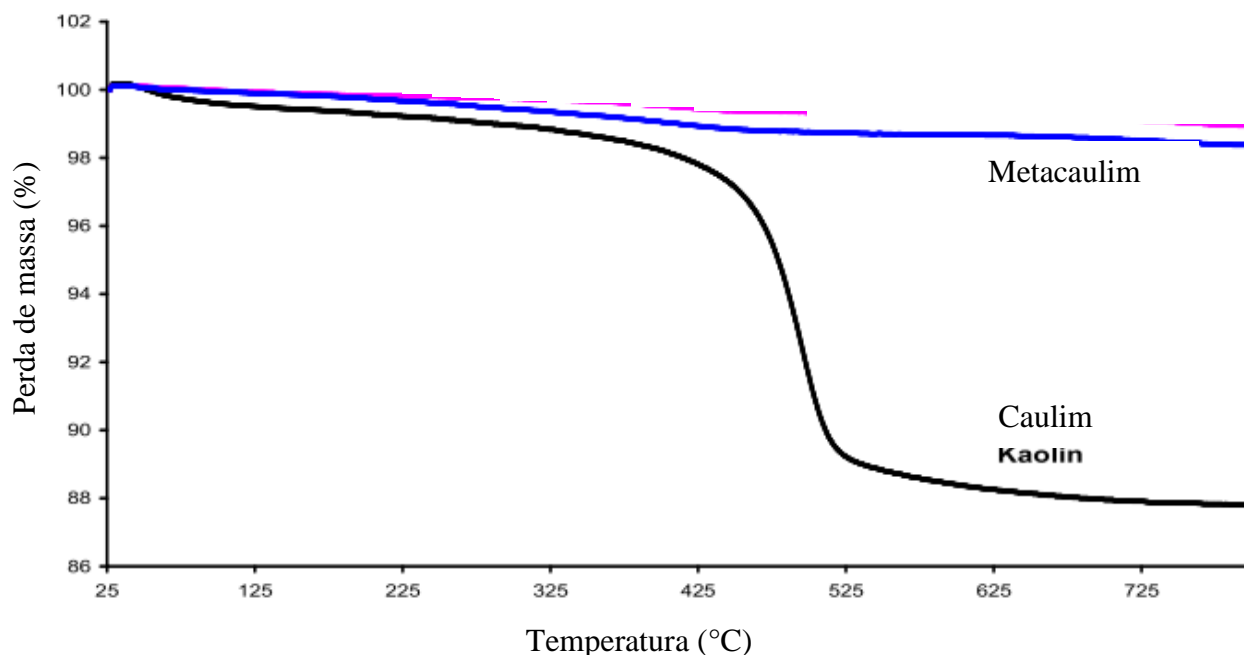


Figura 3.25 – Análise termogravimétrica do caulim e do metacaulim.

Fonte: adaptado de Wahyuni *et al.* (2018).

Entre as aplicações do caulim como catalisador, destacam-se seu uso nas reações de esterificação de ácidos oleicos, reações de Friedel-Crafts, isomerização do 1-buteno e quebra de plásticos e petróleo cru. Também é reportado na literatura, o seu uso como suporte para FCC, para aumentar a porosidade do catalisador, ajudando na quebra das moléculas para produção de gasolina com alto índice de octanagem e aumentar o rendimento de olefinas leves (Alaba, *et al.*, 2015).

Panda & Singh (2011), estudaram o efeito do caulim e da sílica-alumina como catalisador na pirólise de polipropileno. A degradação térmica realizada pelos autores resultou em uma conversão maior em produtos líquidos, contendo hidrocarbonetos leves e de baixa viscosidade, com o uso dos catalisadores, como mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Resultados da pirólise de polipropileno obtidas por Panda & Singh (2011)

Parâmetros	Pirólise Térmica	Caulim	Sílica- alumina
Líquido (% em peso)	82,85	89,50	91
Gás (% em peso)	16,25	9,75	8
Sólido (% em peso)	0,9	0,75	1

Densidade a 15°C (g/mL)	0,84	0,745	0,7702
Viscosidade a 30°C (cst)	4,31	2,18	2,21

Fonte: adaptado de Panda & Singh (2011)

Panda & Singh (2014) estudaram o efeito do caulim como catalisador para a pirólise catalítica do resíduo de polietileno em uma faixa de temperatura de 400 a 500 °C. Eles observaram que a depender da concentração de caulim, os produtos da reação mudaram completamente. A reação catalítica apresentou menores tempos de reação e maior rendimento de produtos condensáveis em todas as faixas de temperatura, o que pode ser atribuído à superfície contendo mesoporos e acidez, o que facilita as reações de quebra. Os autores também observaram que o óleo produzido na pirólise apresentava propriedades físico-químicas similares a de combustíveis de uso comercial como gasolina, querosene e diesel (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 – Propriedades do óleo pirolítico de LDPE obtido por Panda & Singh (2014) comparados com as de combustíveis de uso comercial.

Propriedade	Óleo de LDPE	Gasolina	Querosene	Diesel
Densidade a 15 °C (kg/cc)	0,7787	0,72-0,736	0,78-0,82	0,83-0,85
Viscosidade cinemática (cst)	1,89 (40 °C)	1,076-1,140 (30 °C)	1,54-2,20 (30°C)	2,4-5,3 (30°C)
Poder calorífico (MJ/kg)	42,416	46,9	45,5	43,7

Fonte: adaptado de Panda & Singh (2014)

Hakeem *et al.* (2018), utilizou o caulim encontrado na argila de Ahoko como uma alternativa de baixo custo para a pirólise catalítica de polipropileno (PP). O experimento demonstrou que este catalisador foi eficaz para produzir hidrocarbonetos na faixa da gasolina/diesel, em uma temperatura ideal de 450 °C e razão catalisador/plástico de 1:3. O rendimento de líquido no processo sofreu influência da razão plástico/catalisador, conforme apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Rendimento das pirólises catalíticas realizadas por Hakeem *et al.* (2018)

Produtos	Rendimento (%) em diferentes razões catalisador/plástico			
	1:1	1:2	1:3	1:4
Líquido (óleo)	69,75	72,52	79,85	76,49
Sólido (carvão)	14,01	10,42	1,48	1,99
Gás	16,24	17,06	18,67	21,52

Fonte: adaptado de Hakeem *et al.* (2018)

4. Metodologia

4 Metodologia

O resíduo de XLPE foi coletado (Fig. 4.1) diretamente dos produtos da indústria do setor de reciclagem, localizada em São Gonçalo do Amarante/RN. Deste material foram retiradas amostras para caracterização e pirólise. Na etapa de caracterização, foram avaliadas as propriedades físicas e químicas do material, para avaliar sua capacidade energética e viabilidade para o processo de pirólise. Na parte de pirólise catalítica, foi utilizado o caulim comercializado pela empresa ARMIL MINERAÇÃO DO NORDESTE, in natura, sem tratamento prévio, como catalisador, no qual foram realizadas caracterizações a fim de se determinar sua viabilidade para tal uso. As etapas da metodologia experimental estão ilustradas na Figura 4.2, abaixo:



Figura 4.1 – XLPE coletado. Fonte: Própria

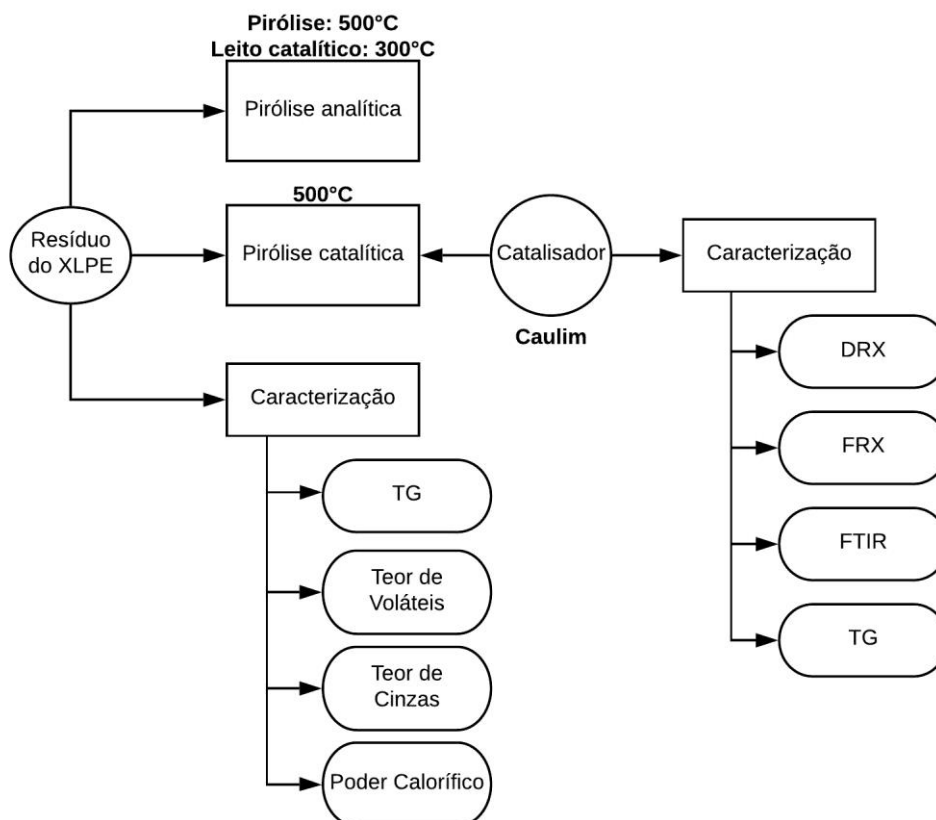


Figura 4.2 – Fluxograma da metodologia experimental proposta para este trabalho

4.1 Caracterização do resíduo polietileno reticulado (XLPE)

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A avaliação do comportamento térmico da amostra de XLPE, baseado na variação da massa em função da mudança de temperatura, foi realizado em uma balança termogravimétrica modelo DTG-60/DTA-60A Shimadzu, do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTam) da UFRN, com atmosfera inerte de N₂ (99,999%), variando-se a temperatura a uma taxa de 5 °C/min de 30 a 900 °C, utilizando uma amostra de aproximadamente 9mg do material polimérico.

4.1.2 Poder Calorífico

O poder calorífico foi realizado para estimar a densidade energética da amostra de XLPE. Para isso, foi utilizada uma bomba calorimétrica IKA C200 a 30 atm a quantidade de energia

por massa da amostra em kcal/kg foi estimada através de equações de correlações disponíveis na literatura.

4.1.3 Teor de Voláteis

Para determinar a quantidade de vapores liberados no aquecimento da amostra, foi realizada a análise do Teor de Voláteis, seguindo as normas da NBR 8112 e ASTM E872. Os experimentos foram realizados com os equipamentos disponíveis no LabTam. Uma amostra de aproximadamente 2 g do XLPE foi pesada e inserida em um cadinho e submetida a um aquecimento em temperatura de 750 °C por 7 minutos em uma mufla da marca EDG 7000. Após esse período, a amostra foi pesada depois do resfriamento. O Teor de Voláteis pode, então, ser obtido pela Equação (1). Estas experimento foram realizadas em triplicata e o resultado calculado em função da média e do desvio padrão dos valores obtidos.

$$\text{Teor de Voláteis (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde, m_i é a massa da amostra antes do aquecimento e m_f é a massa da amostra após o aquecimento.

4.1.4 Teor de Cinzas

O Teor de Cinzas foi realizado nas dependências do LabTam para determinar a quantidade de material resultante da combustão do XLPE. Para isso, esta técnica seguirá os procedimentos preconizados nas normas NBR 8112 e ASTM D1102. Foi pesado aproximadamente 1 g da amostra de material polimérico e inserido em um cadinho previamente pesado, o qual foi levado a um forno do tipo mufla da marca EDG 7000 a 750 °C por uma hora. O Teor de Cinzas foi obtido pela Equação (2):

$$\text{Teor de Cinzas (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde m_i é a massa da amostra antes do aquecimento e m_f é a massa da amostra após o aquecimento.

4.2 Caracterização do catalisador

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Para estudar a estrutura cristalina do catalisador, foi realizada a análise de Difração de Raios X (DRX), através de um difratômetro Eco D8 ADVANCE da Bruker, utilizando uma

Capítulo 4. Metodologia

fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, em um intervalo de faixa angular de 7 a 70° e rotação do porta amostras de 15 rpm. Os difratogramas foram analisados qualitativamente através de comparação dos picos obtidos com as cartas padrões contidos no banco de dados do COD (Crystallography Open Database).

O grau de cristalinidade do material foi calculado através do índice de Hinckley, seguindo a metodologia de Janick & Keeling (1996) e Gardolinski (2005), que se dá medindo a altura dos picos dos picos entre as regiões 19-22° 2 θ , seguindo a Equação (3) e a Figura 4.3. A interpretação dos resultados se dá segundo a Tabela 4.1.

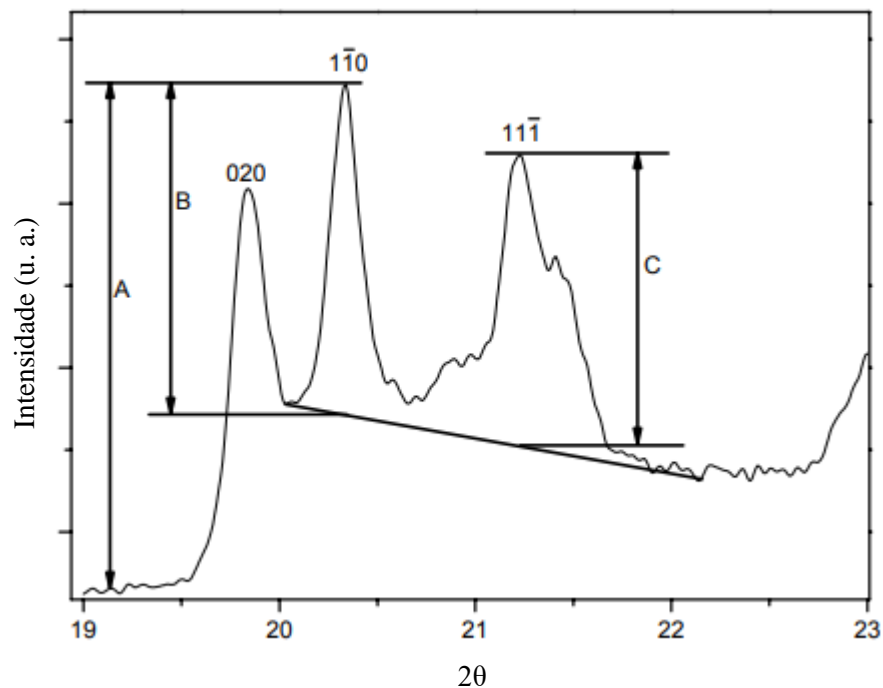


Figura 4.3 – Parâmetros de cálculo do Índice de Hinckley. Fonte: Gardolinski (2005)

$$\text{Índice de Hinckley} = \frac{B+C}{A} \quad (3)$$

Tabela 4.1 – Interpretação do índice de Hinckley

Índice de Hinckley	Cristalinidade
<0,3	Muito baixa
0,3-0,7	baixa
0,7-1,5	Alta
>1,5	Muito alta

Fonte: Janick & Keeling (1996)

4.2.2 FTIR

Para analisar os grupos funcionais constantes na estrutura do catalisador, os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo IRPrestige-21 da Shimadzu, localizado no LabTam, utilizando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante para preparação de pastilhas com concentração de 1% em relação a massa de caulim. O espectro foi obtido na região 4000–400 cm^{-1} no modo de transmitância.

4.2.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Para analisar a composição química inorgânica do caulim, foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) realizada no equipamento Shimadzu modelo EDX-820 com aproximadamente 200 mg da amostra, disposta em porta amostra de filme plástico de polietileno.

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

Para os catalisadores, foi utilizado uma balança termogravimétrica modelo DTG-60/DTA-60A Shimadzu com atmosfera inerte de N_2 (99,999%) e ar sintético (99,999%), variando-se a temperatura a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$, utilizando uma amostra de aproximadamente 10 mg do catalisador.

4.3 Pirólise

A pirólise analítica do XLPE foi realizada com os equipamentos disponíveis no LabTam, utilizando aproximadamente 2 mg da amostra, retirada em lascas, inserida em um tubo de quartzo no interior de um pirolisador 5200 HP-R da CDS *Analytical* (Py GC/MS) acoplado a um cromatógrafo a gás 3900 VARIAN, com detecção por espectrometria de massa (Saturn 2100T VARIAN) (Fig. 4.4). A amostra, já pesada, é inserida em tubo de quartzo, o qual é envolto por filamento de platina, responsável pelo seu aquecimento a 500 $^{\circ}\text{C}$, gerando gases. Estes foram arrastados por corrente de N_2 com vazão de 50 mL/min e armazenados em um *trap* de Tenax, onde foram dessorvidos com aumento da temperatura de 30-300 $^{\circ}\text{C}$, e em seguida injetados automaticamente no cromatógrafo, com *slip* 1/50. Os produtos da pirólise foram separados em uma coluna cromatográfica VF-5 ms de dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm , programada a uma temperatura inicial de 40 $^{\circ}\text{C}$, por 2 min com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 10min. A detecção no

Capítulo 4. Metodologia

espectrofotômetro de massa se deu sob ionização eletrônica (IE) de faixa de 70 eV e m/z de 40 a 500.

A pirólise catalítica segue o mesmo procedimento metodológico da pirólise analítica, contudo, os gases oriundos da pirólise foram direcionados para o leito catalítico aquecido a 300 °C, onde estará disposto o catalisador preenchendo todo o volume disponível do leito (quantidade aproximada de 3 mg), sendo, posteriormente, direcionados ao *trap* de Tenax para análise GC/MS.

A identificação dos produtos da pirólise foi realizada através da similaridade espectral, comparando os picos do cromatograma com os constantes na biblioteca comercial NIST, devendo sua similaridade ser superior a no mínimo 85%. A área dos picos foi obtida por integração para indicar a concentração relativa dos compostos identificados. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados expressos em termos de média e desvio padrão.

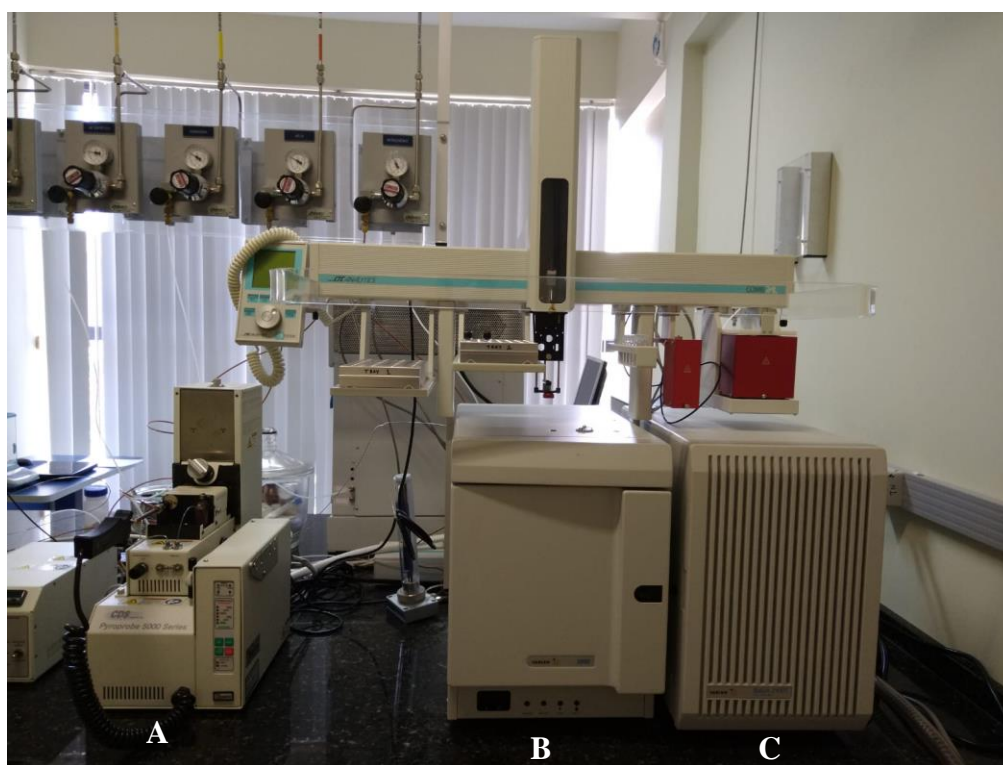


Figura 4.4 – Instrumentação utilizada para realização da pirólise (py GC/MS). A: pirolisador Pyroprobe 5200 Series da CDS Analytical®; B: cromatógrafo 3900 VARIAN; e C: espectrômetro de massa Saturn 2100T VARIAN. Fonte: própria.

5. Resultados e Discussão

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização do resíduo do polietileno reticulado (XLPE)

A análise termogravimétrica do resíduo de XLPE foi realizada a fim de averiguar a decomposição deste material em atmosfera inerte (N_2), similar ao ambiente do pirolisador. A Figura 5.1, mostra as curvas termogravimétricas do material estudado. De acordo com o resultado, pôde-se perceber que o resíduo do XLPE passa por apenas um estágio de perda de massa, com início em $396\text{ }^\circ\text{C}$ e finalizando aos $514\text{ }^\circ\text{C}$. Este intervalo é próximo ao encontrado na literatura, relatado por Mo *et al.* (2013), de $400\text{ }^\circ\text{C}$ - $500\text{ }^\circ\text{C}$, e Du *et al.* (2016), de $395\text{ }^\circ\text{C}$ - $503\text{ }^\circ\text{C}$. A curva DTG apresenta apenas um pico e aponta a temperatura máxima de decomposição aproximada de $478\text{ }^\circ\text{C}$. A perda de massa se deve ao fato da transformação dos compostos sólidos em gasosos e a massa final de resíduo sólido ser muito pequena. O intervalo de temperatura encontrado representa o estágio pirolítico principal deste material (Tang *et al.*, 2018). Desse modo, vemos que a temperatura da reação de pirólise de $500\text{ }^\circ\text{C}$ utilizada neste trabalho está próxima ao valor encontrado no pico da curva DTG e ao estágio final da decomposição.

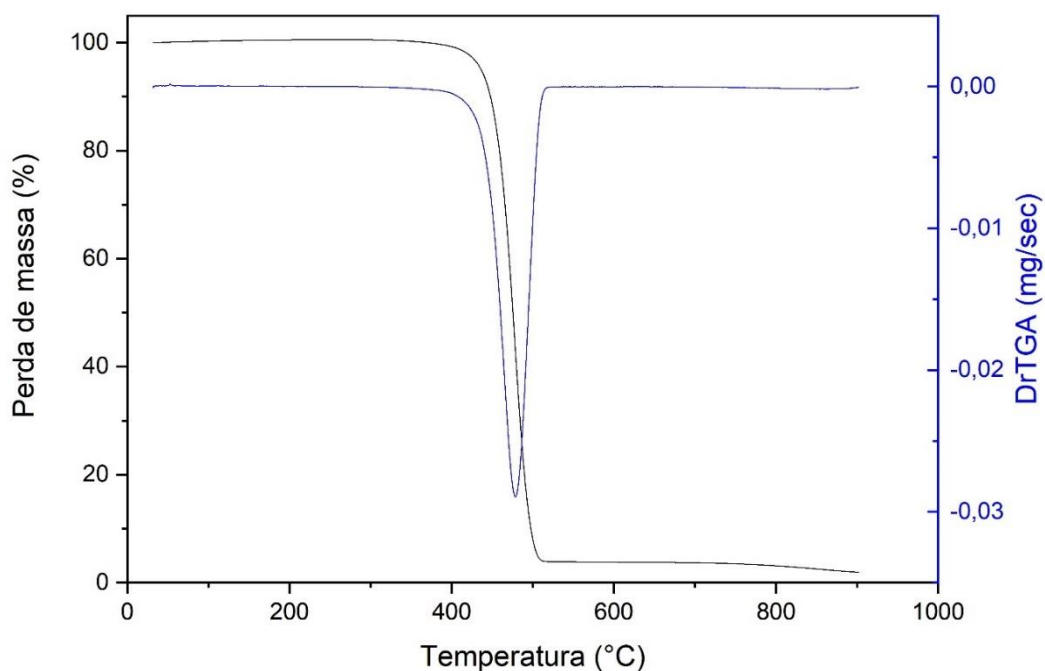


Figura 5.1 – Análise termogravimétrica e curva DTA do resíduo de XLPE. Fonte: própria.

Capítulo 5. Resultados e Discussão

A determinação do teor de cinzas, voláteis e carbono fixo foi realizada na amostra de XLPE estudada, uma vez que estes parâmetros são os principais indicativos do rendimento da fração líquida da pirólise. Em geral, alto teor de voláteis está associado a maiores rendimentos de líquido ao final da pirólise, enquanto que alto teor de cinza resulta em menores quantidade de líquido e, conseqüentemente, maior concentração de produtos gasosos e sólidos (Anuar Sharuddin *et al.*, 2016). A Tabela 5.1 mostra os resultados comparados a outros tipos de plásticos mais comumente utilizados no mundo. Os resultados das análises indicam um teor de cinzas médio de $1,0 \pm 0,08\%$, teor de voláteis médio de $98,70 \pm 0,27\%$, carbono fixo de $0,29\%$, poder calorífico superior (PCS) de $43,88 \text{ MJ/kg}$ e poder calorífico inferior (PCI) de $44,58 \text{ MJ/kg}$

Observa-se que, em geral, os plásticos apresentam um alto teor de voláteis e um baixo teor de cinzas. A amostra de resíduo de XLPE estudada não fugiu desta tendência. Sendo assim, estes materiais apresentam-se como valiosos substratos de pirólise para a obtenção de óleos líquidos. Também se observa que a maioria destes materiais brutos apresentam baixos poderes caloríficos quando comparados a combustíveis de uso comercial, como gasolina e diesel e que após o processo de pirólise, sua densidade energética é aumentada (com exceção do PP). O XLPE, no entanto, já apresenta densidade energética, em geral, superior aos combustíveis comuns, então, seguindo a tendência de aumento deste parâmetro pelo processo de pirólise, relativo à maioria dos outros plásticos, este material possui grande potencial para produção de combustíveis com poderes caloríficos bastante favoráveis, fornecendo insumos de alta qualidade e eficiência. Os parâmetros analisados estão descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Teor de cinzas, teor de voláteis, carbono fixo e poder calorífico do resíduo de XLPE estudado e dos principais tipos de plásticos e combustíveis comerciais

Material	PCI, material bruto (MJ/kg)	PCI, óleo da pirólise (MJ/Kg)	Teor de Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Amostra de resíduo de XLPE ¹	44,58	-	98,701	1,0	0,29
PET ²	21,28	28,2	91,75 86,63	0,02 0	7,77 13,7
HDPE ²	34,11	40,5	99,81 98,57	0,18 1,4	0,01 0,03
PVC ²	-	21,1	93,7 94,82	0 0	6,3 5,19

LDPE ²	38,95	39,5	99,7 99,6	0 0,45	0 -
PP ²	42,28	40,8	95,08 97,85	3,55 1,99	1,22 0,16
PS ²	39,14	43,0	99,63 99,5	0 0	0,12 0,2
Gasolina ²	42,5	-	-	-	-
Diesel ²	43,0	-	-	-	-

Fonte: própria (1) e Anuar Sharuddin (2016) (2).

5.2 Caracterização do catalisador

A estrutura cristalina do caulim foi estudada pela técnica de DRX. A Figura 5.2 apresenta o difratograma obtido nesta análise. Foram identificadas três fases, correspondentes à caulinita (referente à carta COD - 9009230) nas posições 12,37°, 19,84°, 24,88°, 35,94°, 38,43°, 45,52°, 55,17° e 62,29°; ilita (referente à carta COD - 9013723) na posição 8,85°; e quartzo (referente à carta COD - 9013321) na posição 26,61°. Estes resultados estão de acordo com a literatura, segundo Obada *et al.* (2020) e Tironi *et al.* (2012). O cálculo do Índice de Hinckley para este material foi de 1,15, indicando que é um material com cristalinidade alta (Janick & Keeling, 1996).

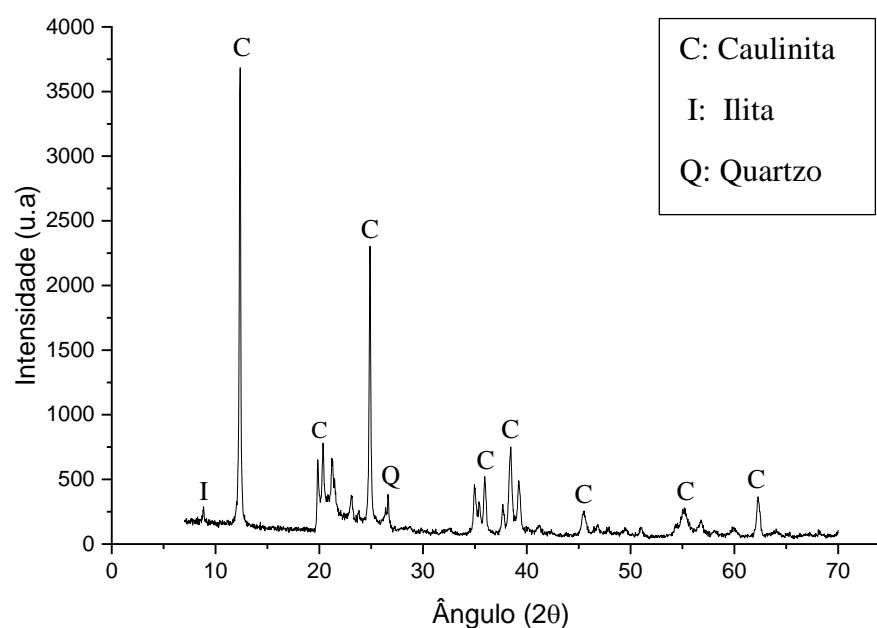


Figura 5.2 – Difratograma obtido do caulim obtido através de análise DRX. Fonte: própria.

Os resultados do FRX estão descritos na Tabela 5.2, demonstrando que este material é composto em sua maioria (93.53%) por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que está diretamente ligado à presença em maior quantidade da caulinita. Estes compostos, no entanto, estão 15,63% e 6,05%, respectivamente, acima da média dos valores de referência do caulim comercializado no Brasil e da caulinita teórica, obtidos dos estudos de Qiu *et al.* (2014) e Dos Santos (2013). Esta diferença pode ser atribuída à presença de impurezas de quartzo encontradas no material, como observado na Figura 5.2 (Dos Santos *et al.*, 2013). Também é possível observar a presença de outras impurezas de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, bastante acima desta média.

Tabela 5.2 – Composição do caulim, obtida através da análise FRX

Óxido	Composição (%)			
	Este estudo	Qiu <i>et al.</i> (2014)	Dos Santos <i>et al.</i> * (2013)	Caulinita teórica ¹
SiO_2	53,24	46,58	45,04	46,51
Al_2O_3	40,29	38,33	36,11	39,53
Na_2O	1,8	0,03	0,112	-
K_2O	1,69	0,01	0,106	-
MgO	1,5	0,03	0,02	-
Fe_2O_3	0,73	0,41	2,654	-
Outros	0,75	14,16	15,96	13,96

*média

(1) Qiu *et al.* (2014)

Fonte: própria

A Figura 5.3 apresenta o espectro vibracional obtido na análise FTIR do caulim, a qual foi realizada com o objetivo de discriminar as bandas de ligações presentes na estrutura deste material. Foram identificadas as frequências vibracionais correspondentes aos grupos OH representados pelos picos 3695 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} , representadas por picos bem definidos (Tironi *et al.*, 2012; Hildebrando *et al.*, 2014). Segundo Bich *et al.* (2009), podemos definir dois parâmetros para averiguar se a estrutura do caulim é bem ordenada, P_0 e P_2 , em que o primeiro pode ser definido como a razão entre as intensidades nos comprimentos de onda 3695 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} ; e o segundo, a razão entre as intensidades nos comprimentos de onda 3670 cm^{-1} e 3650 cm^{-1} . No caso em estudo, temos que $P_0 = 1,156 > 1$ e $P_2 = 0,996 < 1$,

portanto a estrutura do caulim utilizado neste trabalho é bem ordenada, corroborando com o resultado encontrado pelo Índice de Hinckley.

Os picos entre os comprimentos de onda 1115 cm^{-1} e 1009 cm^{-1} , e entre 939 cm^{-1} e 912 cm^{-1} , correspondem às ligações assimétricas Si-O e Al-O, respectivamente. A deformação das ligações Si-O é indicada pelos picos em 470 cm^{-1} e 430 cm^{-1} . Já os picos entre os comprimentos de onda 789 cm^{-1} , 754 cm^{-1} e 538 cm^{-1} , correspondem às ligações Si-O-Al e podem ser atribuídas a presença de quartzo na estrutura. A banda 694 cm^{-1} representa o alongamento da ligação Mg/Al-OH (Tironi *et al.*, 2012; Caponi *et al.*, 2017). Não foram encontrados picos relevantes entre as faixas 1400 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} .

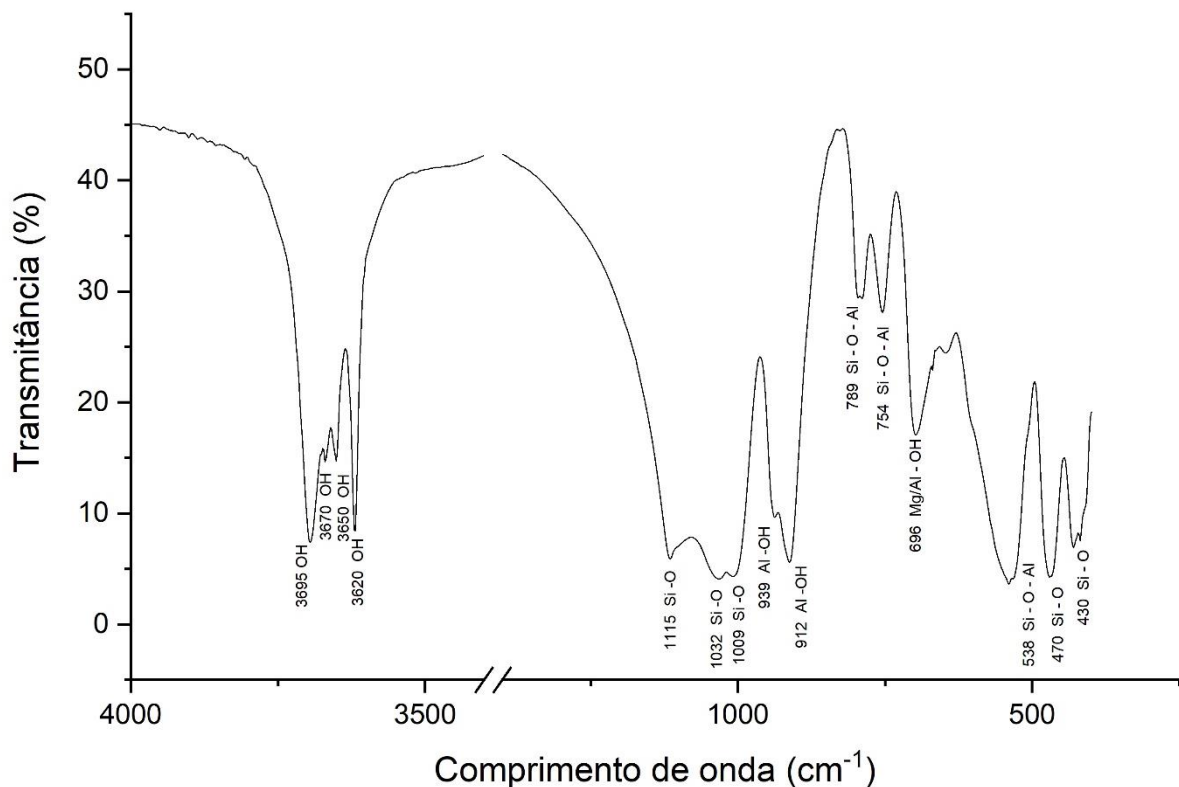


Figura 5.3 – Espectro vibracional obtido na análise FTIR do caulim. Fonte: própria.

Na Figura 5.4 vemos o resultado das análises TG e DTG para o caulim. Podemos observar dois eventos de perda de massa, de acordo com a curva DTG, correspondentes as temperaturas de 38 e 526 °C. Segundo Tironi *et al.* (2012) e Wahyuni *et al.* (2018), o primeiro corresponde à perda das moléculas de água com perda de massa de 0,36%. Já o segundo, está associado ao processo de desidroxilação, correspondendo a uma perda de massa de 13,07%. Portanto, pode-se concluir que a temperatura de desidroxilação da caulinita ocorre inicialmente

397 °C e finalizando a 728 °C . Por conseguinte, concluímos que a temperatura de 300 °C utilizada no leito catalítico não alterou a estrutura cristalina do caulim.

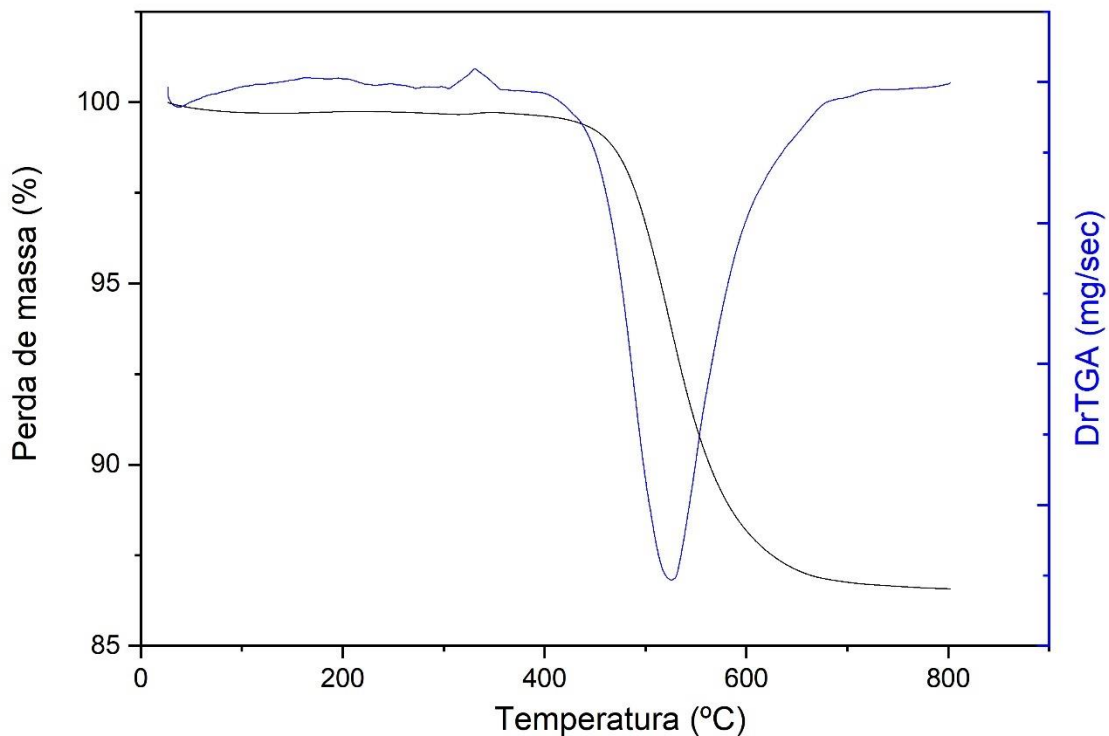


Figura 5.4 – Curvas termogravimétricas TG e DTG do caulim. Fonte: própria.

Segundo Almeida & Marques (2016), fatores topológicos relacionados à estrutura amorfa ou cristalina do catalisador estão diretamente relacionados à força dos sítios ácidos em sua estrutura, implicando diretamente na disponibilidade para realizar transferência de hidrogênio, atuando como ácido de Brønsted no mecanismo do íon carbônio. Como indica Serrano *et al.* (2005), quanto maior a acidez dos sítios, mais leve é a mistura de hidrocarbonetos obtida no produto. Desse modo, utilizar um catalisador cristalino e bem ordenado na reação em estudo, como o caulim, favorece o mecanismo de quebra da macromolécula polimérica, de modo a atingir os objetivos desejados de se obter polímeros na faixa de hidrocarbonetos da gasolina e diesel.

5.3. Pirólise

A constituição química dos produtos das pirólises convencional e catalítica do resíduo de XLPE foi estudada via Py-GC/MS, em que foi identificada a composição química dos

Capítulo 5. Resultados e Discussão

vapores oriundos da reação. A Figura 5.5 apresenta os cromatogramas obtidos no experimento. É importante considerar que nem todos os picos foram passíveis de identificação da substância correspondente, estando descritos os maiores picos obtidos. As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam a composição química, baseada no tempo de retenção dos cromatogramas, e a porcentagem relativa de cada substância identificada para os dois tipos de pirólise. Os produtos obtidos são hidrocarbonetos, oriundos da quebra da macromolécula do XLPE, gerando hidrocarbonetos menores, com tamanhos diferentes, variando das faixas de C₅ a C₂₆.

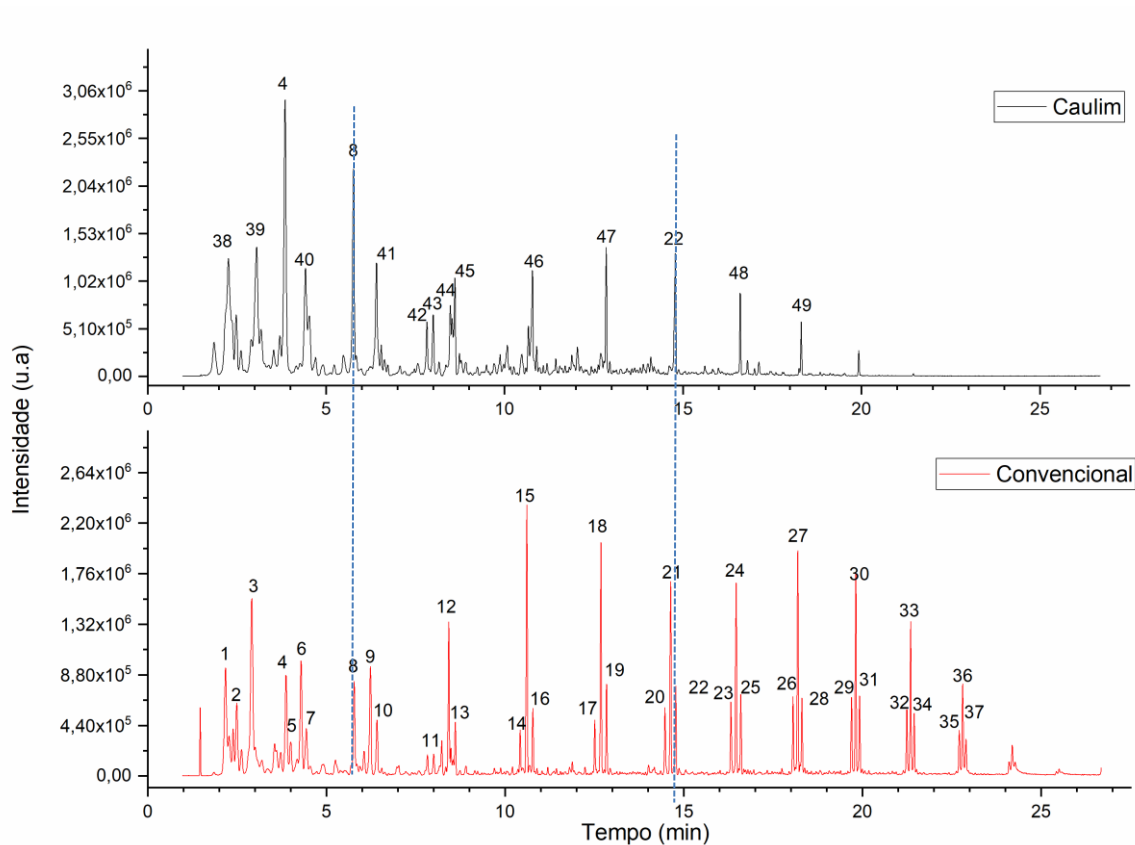


Figura 5.5 – Cromatogramas obtidos das pirólises catalíticas e convencional do resíduo de XLPE. Fonte: própria.

Tabela 5.3 – Produtos da pirólise convencional do resíduo de XLPE identificados no cromatograma

Pico	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula Molecular	Área média x10 ⁶ (u.a.)	Desvio Padrão x10 ⁶ (u.a.)	Area Relativa (%)
1	2,18	2,3-dimetil-1-hexeno	C ₈ H ₁₆	2,77	0,67	3,22
2	2,49	etnil-ciclopropano	C ₅ H ₆	1,22	0,45	1,42
3	2,92	2,2-dimetil-3-octeno	C ₁₀ H ₂₀	8,89	4,96	10,31
4	3,87	Benzeno	C ₆ H ₆	1,67	0,88	1,94
5	4,01	1-metil-1,3-ciclopentadieno	C ₆ H ₈	5,08	0,27	0,59
6	4,29	3,5-dimetil-1-hexeno	C ₈ H ₁₆	4,06	2,54	4,71
7	4,44	3-metil-hexano	C ₇ H ₁₆	1,69	0,93	1,97
8	5,78	Tolueno	C ₇ H ₈	1,24	0,62	1,44
9	6,24	(E)-3-tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	3,69	2,07	4,28
10	6,42	2,3,5-trimetil-hexano	C ₉ H ₂₀	1,56	0,75	1,81
11	8,23	4,5-nonadieno	C ₉ H ₁₆	0,60	0,38	0,70
12	8,42	(E)-5-tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	3,34	1,88	3,88
13	8,61	Nonano	C ₉ H ₂₀	0,90	0,40	1,04
14	10,42	7-tetradecino	C ₁₄ H ₂₆	0,83	0,58	0,96
15	10,61	(E)-9-eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	6,23	3,48	7,23
16	10,78	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	1,20	0,56	1,39
17	12,51	1-tridecino	C ₁₃ H ₂₄	0,10	0,62	1,15
18	12,69	9-nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	5,32	2,99	6,18
19	12,84	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	1,63	0,73	1,89
20	14,47	7-hexadecino	C ₁₆ H ₃₀	1,31	0,95	1,51
21	14,63	9-eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	4,28	2,39	4,96
22	14,78	tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	1,64	0,73	1,90
23	16,32	7-hexadecino	C ₁₆ H ₃₀	1,62	1,13	1,88
24	16,46	(E)-3-eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	4,21	2,40	4,88
25	16,59	Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	1,40	0,65	1,62
26	18,06	3-hexadecino	C ₁₆ H ₃₀	1,63	1,19	1,89
27	18,19	9-eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	4,76	2,54	5,52
28	18,31	2,6,10-trimetil-dodecano	C ₁₅ H ₃₂	1,20	0,57	1,39
29	19,69	3-octadecino	C ₁₈ H ₃₄	1,62	1,22	1,88
30	19,81	9-nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	4,30	2,68	4,99
31	19,92	Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	1,32	0,62	1,54
32	21,23	1-octadecino	C ₁₈ H ₃₄	1,43	1,20	1,65
33	21,35	(Z)-9-tricoseno	C ₂₃ H ₄₆	3,08	2,01	3,58
34	21,45	hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	0,94	0,45	1,09
35	22,70	1-heptadecino	C ₁₇ H ₃₂	0,94	0,77	1,09
36	22,81	9-hexacoseno	C ₂₆ H ₅₂	1,72	1,11	1,99
37	22,89	nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	0,45	0,18	0,53

Fonte: própria.

Tabela 5.4 – Produtos da pirólise catalítica do resíduo de XLPE

Pico	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula Molecular	Área média x10 ⁶ (u.a.)	Desvio Padrão x10 ⁶ (u.a.)	Area Relativa (%)
38	2,27	1,4-pentadieno	C ₅ H ₈	7,92	2,70	18,61
39	3,06	2,4,6-trimetil-3-hepteno	C ₁₀ H ₂₀	4,43	1,31	10,40
4	3,86	benzeno	C ₆ H ₆	7,18	3,25	16,86
40	4,42	3-etil-2-metil-heptano	C ₁₀ H ₂₂	2,60	0,77	6,10
8	5,77	tolueno	C ₇ H ₈	4,07	2,06	9,55
41	6,41	3,3-dimetil-hexano	C ₈ H ₁₈	3,63	1,22	8,51
42	7,83	etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	0,87	0,37	2,03
43	8,00	p-xileno	C ₈ H ₁₀	1,02	0,51	2,38
44	8,48	estireno	C ₈ H ₈	1,08	0,45	2,54
45	8,611	6-metil-tridecano	C ₁₄ H ₃₀	1,50	0,58	3,53
46	10,78	decano	C ₁₀ H ₂₂	1,95	0,64	4,59
47	12,85	undecano	C ₁₁ H ₂₄	2,37	0,61	5,56
22	14,79	tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	2,19	0,70	5,15
48	16,60	2,6,10-trimetil-dodecano	C ₁₅ H ₃₂	1,20	0,38	2,82
49	18,31	nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	0,58	0,32	1,36

Fonte: própria.

Percebe-se que a maioria dos compostos produzidos difere entre os dois tipos de pirólises estudadas, sendo apenas as substâncias benzeno (C₆H₆), tolueno (C₇H₈), tetradecano (C₁₄H₃₀), 2,6,10-trimetil-dodecano (C₁₅H₃₂) e nonadecano (C₁₉H₄₀), presentes em ambos os produtos. A concentração destes compostos também variou em cada reação. A pirólise convencional gerou em seus produtos, uma concentração mais proeminente de alcenos (cerca de 66,43%), com a presença de concentrações intermediárias de alcanos (16,17%) e alcinos (12,02%), e pouca quantidade de aromáticos (3,38%) e hidrocarbonetos cíclicos (2,01%). Enquanto isso, na pirólise catalítica, vemos uma distribuição mais igualitária da concentração dos produtos, em que se diminui a concentração de alcenos (29,01%), aumentando significativamente a concentração de alcanos e aromáticos (37,62% e 33,37%, respectivamente). Não foram detectados alcinos e hidrocarbonetos cíclicos (Fig. 5.6).

Concomitantemente, foi observado, que na pirólise convencional os produtos obtidos estão mais concentrados nas faixas mais pesadas de carbono (maior que C₁₂), enquanto na pirólise catalítica, os produtos foram craqueados em maior proporção, gerando uma distribuição tendendo para as frações mais leves de hidrocarbonetos (menores que C₁₂), como observado na Figura 5.7.

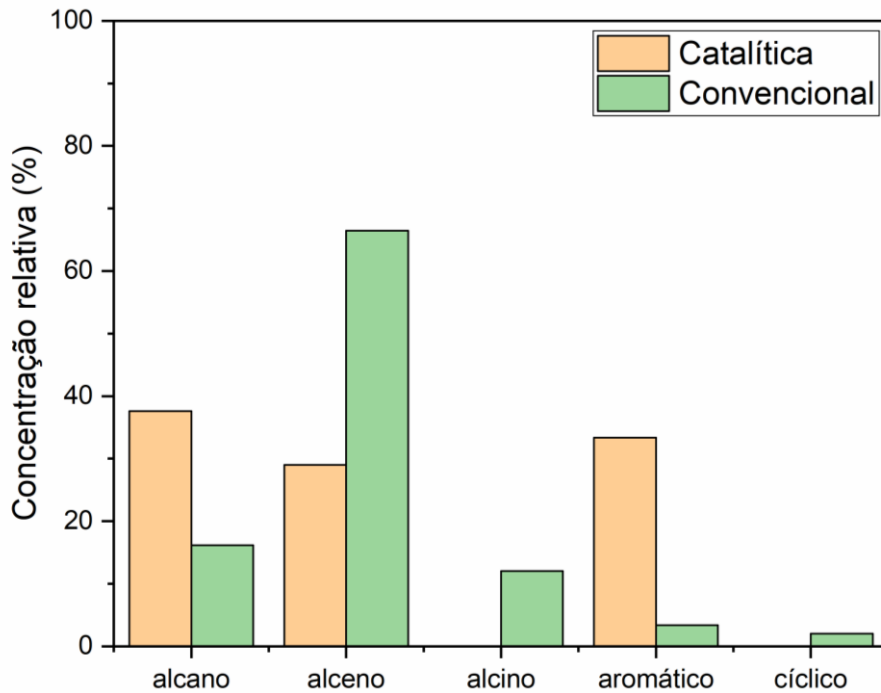


Figura 5.6 – Concentração relativa das classes de hidrocarbonetos obtidos nas pirólises do resíduo de XLPE. Fonte: própria.

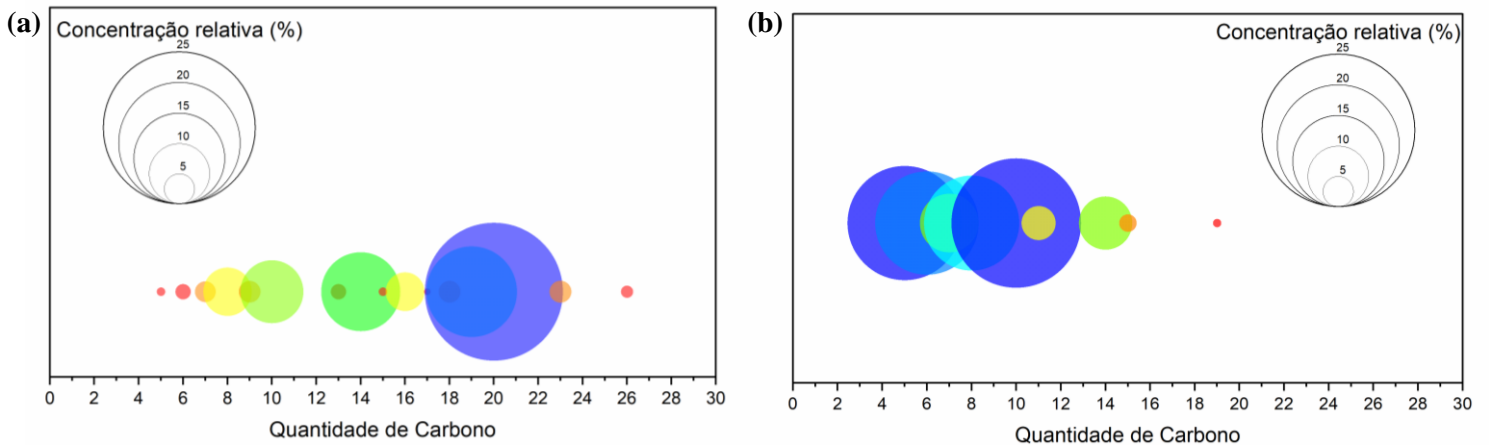


Figura 5.7 – Distribuição da concentração relativa dos hidrocarbonetos, por número de carbonos na molécula, produzidos nas pirólises convencional (a) e catalítica (b). Fonte: própria.

Para analisar a seletividade, rendimento e distribuição dos produtos em cada tipo de pirólise, os componentes principais dos produtos foram divididos em quatro faixas de carbono correspondente as categorias dos combustíveis: gasolina, diesel, querosene e óleos lubrificantes, conforme classificação proposta por Romero (2014). A Figura 5.8 exibe a comparação de concentração relativa dessas diferentes faixas para as reações pirolíticas estudadas.

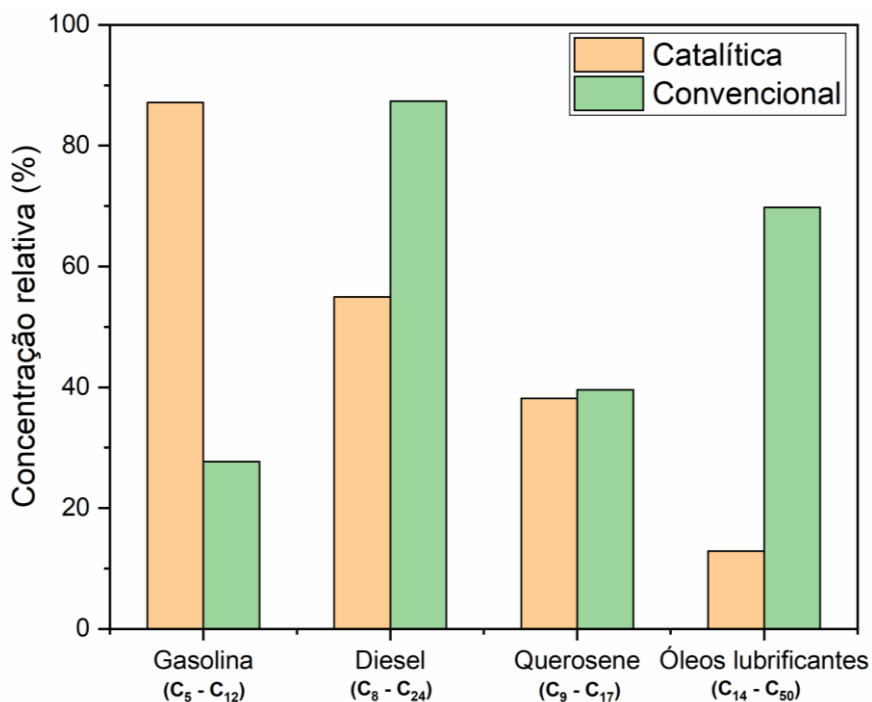


Figura 5.8 – Percentual relativo de hidrocarbonetos nas faixas dos combustíveis comerciais mais comuns para cada tipo de pirólise. Fonte: própria.

Observa-se que, na pirólise catalítica, a maioria dos produtos identificados continham número de carbono dentro da faixa da gasolina, e houve uma diminuição drástica na concentração de hidrocarbonetos mais pesados, representados pelos óleos lubrificantes. Isto está em conformidade com o estudo de Uddin (1997), o qual observou que o catalisador promove a degradação de diversos tipos de polietileno em hidrocarbonetos mais leves. Estes resultados corroboram com os estudos de Duan *et al.* (2020), Fadillah *et al.* (2021), Lee & Park (2018) e Zhang *et al.* (2021), os quais indicam que este efeito se deve aos poros catalíticos e aos sítios ácidos localizados nestas estruturas. Os catalisadores ácidos (como o caulim), atuam como ácidos de Brønsted, doando prótons e gerando íons carbônio no meio, o que garante um mecanismo diferente da reação convencional, favorecendo os mecanismos de cisão- β , isomerização, aromatização e transferência de hidrogênio, gerando um incremento no craqueamento da reação e, conseqüentemente, no rendimento de hidrocarbonetos mais leves (Fig. 5.9). Portanto, a pirólise catalítica obteve sucesso em degradar de forma efetiva e seletiva as moléculas de cadeias longas em moléculas de cadeias mais curtas.

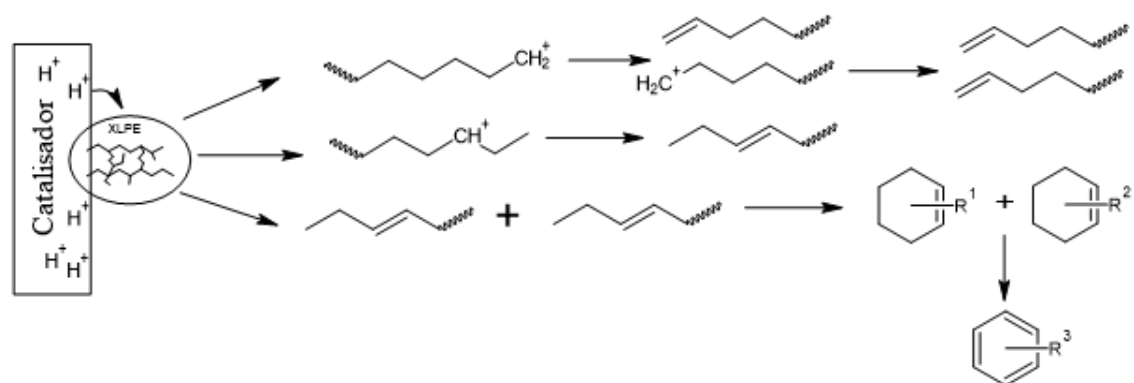


Figura 5.9 – Representação esquemática do mecanismo reacional do íon carbônio. Fonte: Própria

6. Conclusões

6 Conclusões

A análise do poder calorífico do resíduo de XLPE, indicou que este material apresenta densidade energética similar ao de combustíveis comercialmente aceitos, (como gasolina e diesel). Portanto, a reciclagem quaternária deste resíduo (aproveitamento energético), pode fornecer um combustível altamente energético, com ótima qualidade para a indústria e o comércio. As análises imediata e termogravimétrica deste material demonstraram um bom potencial para utilização como reagente da pirólise para obtenção de produtos líquidos, relativamente a outros tipos de plástico mais amplamente estudados.

A pirólise convencional do material em estudo, analisada através de CG/MS, mostrou que foram gerados praticamente apenas hidrocarbonetos nos produtos. Os compostos foram em sua maioria alcenos, estando distribuídos em frações mais pesadas (maior número de carbono), entre C_{14} e C_{20} . Assim, a eficiência do processo é baixa, pois apresenta pouco potencial de uso como gasolina ou diesel.

Já a pirólise catalítica apresentou um resultado muito mais satisfatório na seletividade do processo, gerando uma quantidade muito superior de alcanos e aromáticos, em relação à convencional, além de fornecer uma distribuição mais proeminente de hidrocarbonetos mais leves (C_4 a C_{10}), traduzindo em um maior rendimento de produtos na faixa da gasolina e diesel, e diminuindo a quantidade de óleos lubrificantes.

O caulim utilizado apresentou estrutura cristalina bem definida, composta em sua maioria pelo mineral caulinita, porém com impurezas de quartzo acima dos valores de referência, evidenciado pelas análises termogravimétrica, DRX, FRX, FTIR. Este mineral se mostrou como uma opção barata e eficaz como catalisador deste processo, evidenciado pela cristalinidade do material, favorecendo sua atuação no mecanismo catalítico e, principalmente, pelos resultados da pirólise catalítica.

Desse modo, este estudo conclui que a pirólise catalítica do resíduo do XLPE pode ser uma alternativa eficiente e econômica, com baixos impactos ambientais, de reciclagem deste material, o qual é de difícil reaproveitamento por métodos convencionais, com viés de conversão energética. Além disso, contribuiria para a redução da necessidade de uso de combustíveis fósseis, uma vez que estaria sendo produzido combustíveis de alta qualidade por meios sustentáveis. Mais estudos podem ser realizados para melhorar a eficiência e seletividade, testando outros fatores que influenciam o processo, como razão

Capítulo 6. Conclusões

plástico/catalisador, acidez e grau de pureza do catalisador, temperatura, entre outros, além de análises do combustível obtido na fração líquida dos produtos da pirólise.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

ABCOBRE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO COBRE. Reciclagem Consciente. São Paulo: ABCOBRE, 2016. Disponível em:< <http://abcobre.org.br/wp-content/uploads/2021/03/cartilha-reciclagem-consciente.pdf> > . Acesso em: 12 ago. 2021.

ABIPLAST – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Perfil 2019. São Paulo: ABIPLAST, 2020. Disponível em:< http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil_2019_web_abiplast.pdf > . Acesso em: 12 ago. 2021.

AFONSO, D. C. B. R. S. Pirólise térmica e catalítica de resíduos plásticos. 2013. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica). Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.

ALABA, P. A.; SANI, Y. M.; ASHRI WAN DAUD, W. M. Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. *RSC Advances*, v. 5, n. 122, p. 101127–101147, 2015.

ALHAZMI, H.; ALMANSOUR, F. H.; ALDHAFEERI, Z. Plastic Waste Management: A Review of Existing Life Cycle Assessment Studies. *Sustainability*, v. 13, n. 10, p. 5340, 11 maio 2021.

ALMAADEED, M. A. A.; PONNAMMA, D.; EL-SAMAK, A. A. Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical, and chemical needs. In: *Polymer Science and Innovative Applications*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 1–19.

ALMEIDA, D.; MARQUES, M. DE F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros*, v. 26, n. 1, p. 44–51, 4 mar. 2016.

ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 364, n. 1526, p. 1977–1984, 27 jul. 2009.

ANUAR SHARUDDIN, S. D. et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 308–326, maio 2016.

ARMENISE, S. et al. Plastic waste recycling via pyrolysis: A bibliometric survey and literature review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 158, p. 105265, set. 2021.

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

- BASU, P. Pyrolysis. In: Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 155–187.
- BESSA, R. A. Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas. 2016. 68f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- BICH, CH.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, v. 44, n. 3–4, p. 194–200, maio 2009.
- BIRON, M. The Plastics Industry. In: Thermoplastics and Thermoplastic Composites. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 31–132.
- BRASIL, Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
- CAPONI, N. et al. Use of Brazilian Kaolin as a Potential Low-cost Adsorbent for the Removal of Malachite Green from Colored Effluents. *Materials Research*, v. 20, p. 14–22, 11 maio 2017.
- CHODAK, I. Properties of crosslinked polyolefin-based materials. *Progress in Polymer Science*, v. 20, n. 6, p. 1165–1199, 1995.
- CRAWFORD, C. B.; QUINN, B. Plastic production, waste and legislation. In: Microplastic Pollutants. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 39–56.
- DAI, L. et al. Catalytic fast pyrolysis of low density polyethylene into naphtha with high selectivity by dual-catalyst tandem catalysis. *Science of The Total Environment*, v. 771, p. 144995, jun. 2021.
- DAVIDSON, M. G.; FURLONG, R. A.; MCMANUS, M. C. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 293, p. 126163, abr. 2021a.
- DAVIDSON, M. G.; FURLONG, R. A.; MCMANUS, M. C. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 293, p. 126163, abr. 2021b.
- DE ASSIS, M. W. V.; DOS SANTOS, T. T. Propriedades químicas, problemas ambientais e reciclagem de plástico: uma revisão de literatura. *Jornal Interdisciplinar de Biociências*, v. 5, n. 1, p. 31–37, 2020.

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

DÍAZ, S. et al. Recycling of polymeric fraction of cable waste by rotational moulding. *Waste Management*, v. 76, p. 199–206, jun. 2018.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. *Economia Mineral no Brasil*. Brasília-DF: DNPM, 2009. Disponível em: < <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-2-caulim> >. Acesso em: 12 ago. 2021.

DOGUDOGU, O. et al. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 84, p. 100901, maio 2021.

DOS SANTOS, S. C. A. et al. Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. *Cerâmica*, v. 59, p. 431–444, 2013.

DU, Y. et al. TG-DSC and FTIR study on pyrolysis of irradiation cross-linked polyethylene. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 19, n. 4, p. 1400–1404, out. 2017.

DUAN, D. et al. Production of renewable jet fuel and gasoline range hydrocarbons from catalytic pyrolysis of soapstock over corn cob-derived activated carbons. *Energy*, v. 209, p. 118454, out. 2020.

EZE, W. U. et al. Plastics waste management: A review of pyrolysis technology Wilson. *Clean Technologies and Recycling*, v. 1, n. 1, p. 50–69, jul. 2021.

FADILLAH, G. et al. Recent Progress in Low-Cost Catalysts for Pyrolysis of Plastic Waste to Fuels. *Catalysts*, v. 11, n. 7, p. 837, 10 jul. 2021.

FREITAS, R. S. Efeito do teor e do tamanho de partícula do polietileno reticulado (XLPE) nas propriedades de engenharia de polietileno de alta densidade (HDPE). 2007. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo.

GARDOLINSKI, J. E. F. da C. Interlayer grafting and delamination of Kaolinite. 2005. 227f. Tese (Doutorado em Matemática e Ciências Naturais). Christian-Albrechts-University, Alemanha.

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

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

GIN, A. W. et al. Recent progress on catalytic co-pyrolysis of plastic waste and lignocellulosic biomass to liquid fuel: The influence of technical and reaction kinetic parameters. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 14, n. 4, p. 103035, abr. 2021.

HAFEEZ, S. et al. Catalytic Conversion and Chemical Recovery. In: *Plastics to Energy*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 147–172.

HAKEEM, I. G.; ABERUAGBA, F.; MUSA, U. Catalytic pyrolysis of waste polypropylene using Ahoko kaolin from Nigeria. *Applied Petrochemical Research*, v. 8, n. 4, p. 203–210, dez. 2018.

HARUSSANI, M. M. et al. Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic. *Science of The Total Environment*, v. 803, p. 149911, jan. 2022.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. *Materials Research*, v. 17, n. suppl 1, p. 174–179, 25 mar. 2014.

IBRAHIM, H. A.-H. Introductory Chapter: Pyrolysis. [s.l.] IntechOpen, 2020.

ITSKOS, G. et al. Energy and the Environment. In: *Environment and Development*. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 363–452.

JAAFAR, Y. et al. Pyrolysis of common plastics and their mixtures to produce valuable petroleum-like products. *Polymer Degradation and Stability*, v. 195, p. 109770, 1 jan. 2022.

JANIK, L. J.; KEELING, J. L. Quantitative determination of halloysite using FT-IR PLS analysis and its application to the characterisation of kaolins from north-western Eyre Peninsula, South Australia. Australia: CSIRO, 1996.

JUBINVILLE, D. et al. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 25, p. e00188, set. 2020.

KAIMAL, V. K.; VIJAYABALAN, P. A detailed study of combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil and its blends. *Energy Conversion and Management*, v. 105, p. 951–956, nov. 2015.

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

KIM, K.-W. et al. Effects of cross-linking methods for polyethylene-based carbon fibers: review. *Carbon letters*, v. 16, n. 3, p. 147–170, 15 set. 2015.

KUMAR, B. et al. A review paper on plastic, it's variety, current scenario and it's waste management. *Plant Archives*, v. 20, n. Special, p. 53–56, ago. 2020.

LIGENZOWSKA, D. K. A. Plastic Pyrolysis Using Montmorillonite-Based Catalysts. Master of Science Degree—Lisboa: Técnico Lisboa, outubro 2015.

LUIZ, D. S. Estudo da atividade catalítica de argilas na modificação química de resíduos poliméricos pós-consumo de polietileno. 2019. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Programa de Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo. Lorena.

MANGESH, V. L. et al. Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel. *Journal of Cleaner Production*, v. 246, p. 119066, 10 fev. 2020.

MANI, M.; NAGARAJAN, G.; SAMPATH, S. Characterisation and effect of using waste plastic oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Energy*, v. 36, n. 1, p. 212–219, 1 jan. 2011.

MANI, M.; SUBASH, C.; NAGARAJAN, G. Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil. *Applied Thermal Engineering*, v. 29, n. 13, p. 2738–2744, 1 set. 2009.

MAQSOOD, T. et al. Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 159, p. 105295, out. 2021.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, n. 1–2, p. 78–86, fev. 2009.

MENDONÇA, GABRIEL A. Avaliação das Abordagens Empregadas em Estudos de Propagação Harmônica em Sistemas Elétricos. Mestrado em Engenharia Elétrica—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, mar. 2012.

MERRINGTON, A. *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2. ed. Midland, MI, United States: Midland Compounding and Consulting, 2017.

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

MIANDAD, R. et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 822–838, jul. 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA . Perfil do Caulim: Projeto Estal - Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia. [s.l.] Secretaria De Geologia, Mineração E Transformação Mineral-SGM, 2009.

MO, S. et al. Study on Pyrolysis Characteristics of Cross-linked Polyethylene Material Cable. *Procedia Engineering*, v. 52, p. 588–592, 2013.

MORRIS, M. A. Production of bio-oils via catalytic pyrolysis. In: *Handbook of Biofuels Production*. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 349–389.

MUKHERJEE, K.; THAMOTHARAN, C. Performance and emission test of several blends of waste plastic oil with diesel and ethanol on four stroke twin cylinder diesel engine. *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, v. 11, n. 2, p. 47–51, 2014.

OBADA, D. O. et al. Crack behaviour and mechanical properties of thermally treated kaolin based ceramics: The influence of pore generating agents. *Applied Clay Science*, v. 194, p. 105698, set. 2020.

OLIVERIA, J. L. F. Cinética e pirólise do óleo de licuri (*Syagrus coronata*) utilizando vermiculita sódica/ácida com óxido de zinco para obtenção de bio-óleo. 2019. 77f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

PANDA, A. K.; SINGH, R. Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 39, n. 3, p. 198–202, mar. 2011.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K. Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene to liquid fuel over kaolin catalyst. *International Journal of Environment and Waste Management*, v. 13, n. 1, p. 104, 2014.

PARENTE, R. A. Elementos estruturais de plástico reciclado. 2006. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas). Universidade de São Paulo. São Carlos.

PLASTICSEUROPE – ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS. *Plastics – The Facts 2016: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Bélgica:

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

PlasticsEurope, 2016. Disponível em:< <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2016-Plastic-the-facts.pdf> >. Acesso em: 26 nov. 2021

PLASTICSEUROPE – ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS. *Plastics – The Facts 2020: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Bélgica: PlasticsEurope, 2020. Disponível em:< <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020> >. Acesso em: 12 ago. 2021.

QIU, X. et al. Comparison of the physicochemical properties and mineralogy of Chinese (Beihai) and Brazilian kaolin. *Ceramics International*, v. 40, n. 4, p. 5397–5405, maio 2014.

RAGULA, U. B. R.; DEVANATHAN, S.; SUBRAMANIAN, S. *Modeling and Optimization of Product Profiles in Biomass Pyrolysis*. [s.l.] IntechOpen, 2019.

RAJMOHAN, K. V. S. et al. Plastic pollutants: effective waste management for pollution control and abatement. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, v. 12, p. 72–84, dez. 2019.

RATNASARI, D. K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 124, p. 631–637, 1 mar. 2017.

ROMERO, M. B. *Behaviour of fuel organic compounds in contaminated soils and development of a phytoremediation procedure*. Tese de Doutorado—Santiago de Compostela : Universidade de Santiago de Compostela, dezembro 2014.

ROOPA, F.; RAVISHANKAR, R.; ANTONY RAJ, M. A. L. Clay Catalyst in PP and LLDPE Conversion to Fuel. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, v. 4, p. 52–55, 2016.

ROSKILL. *The economics of Kaolin*. 12. ed. [s.l.: s.n.] 2006.

RYU, H. W. et al. Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons. *Bioresource Technology*, v. 310, p. 123473, ago. 2020.

SABEDOT, S.; PETTER, C. O.; SAMPAIO, C. H. Espectrocolorimetria de variedades de caulim da Jazida Ipixuna, no Estado do Pará. *Revista*, [s.d.].

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

- SAIOTE, R. M. L. Estudo da pirólise catalítica de resíduos plásticos. 2012. 175f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia e do Ambiente). Universidade de Lisboa. Lisboa.
- SAKATA, Y.; UDDIN, MD. A.; MUTO, A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. v. 51, p. 135–155, 1999.
- SEKAR, M. et al. Production and utilization of pyrolysis oil from solid plastic wastes: A review on pyrolysis process and influence of reactors design. *Journal of Environmental Management*, v. 302, p. 114046, 15 jan. 2022.
- SERRANO, D. P. et al. Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Pyrolysis 2004*. v. 74, n. 1, p. 353–360, 1 ago. 2005.
- SINGH, P. et al. Energy recovery from cross-linked polyethylene wastes using pyrolysis and CO₂ assisted gasification. *Applied Energy*, v. 254, p. 113722, nov. 2019.
- SPERINCK, S. et al. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem.*, v. 21, n. 7, p. 2118–2125, 2011.
- TANG, X. et al. Development of a relationship between kinetic triplets and heating rates to improve pyrolysis kinetic modeling of polymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 154, p. 10–26, ago. 2018.
- TIRONI, A. et al. Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. *Procedia Materials Science*, v. 1, p. 343–350, 2012.
- UDDIN, M. A. et al. Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*, v. 56, n. 1, p. 37–44, abr. 1997.
- VAN DE BELD, B.; HOLLE, E.; FLORIJN, J. The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications. *Applied Energy, Special Issue on Advances in sustainable biofuel production and use - XIX International Symposium on Alcohol Fuels - ISAF*. v. 102, p. 190–197, 1 fev. 2013.
- VERMA, R. et al. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences*, v. 35, p. 701–708, 2016.
- WAHYUNI, N.; ZISSIS, G.; MOULOUGUI, Z. Characterization of acid sites on modified kaolinite by FTIR spectra of pyridine adsorbed. . In: 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

ON CHEMISTRY, CHEMICAL PROCESS AND ENGINEERING (IC3PE). Yogyakarta, Indonesia: 2018. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5065002>>. Acesso em: 26 nov. 2021

WAN, L. et al. Analysis of Internal Pyrolysis Characteristics of Crosslinked Polyethylene Cable. 2020 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Anais... In: 2020 IEEE ELECTRICAL INSULATION CONFERENCE (EIC). Knoxville, TN, USA: IEEE, jun. 2020. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/9158707/>>. Acesso em: 26 nov. 2021

WANG, C. et al. Application of highly stable biochar catalysts for efficient pyrolysis of plastics: a readily accessible potential solution to a global waste crisis. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 4, n. 9, p. 4614–4624, 2020.

WARE, R. L. et al. Advanced Chemical Characterization of Pyrolysis Oils from Landfill Waste, Recycled Plastics, and Forestry Residue. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 8, p. 8210–8216, 17 ago. 2017.

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

WONG, S. L. et al. Conversion of low density polyethylene (LDPE) over ZSM-5 zeolite to liquid fuel. *Fuel*, v. 192, p. 71–82, mar. 2017.

ZAMORA, A. M. et al. Atlas de Plástico: Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll, 2020. Atlas. Disponível em: <<https://br.boell.org/sites/default/files/2020-11/Atlas%20do%20PI%C3%A1stico%20-%20vers%C3%A3o%20digital%20-%2030%20de%20novembro%20de%202020.pdf>> . Acesso em: 12 ago. 2021.

ZHANG, Y. et al. Gasification Technologies and Their Energy Potentials. In: *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 193–206.