UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO PARA PRODUÇÃO DO ÓLEO DE PIRÓLISE A PARTIR DE EMBALAGENS DE POLIPROPILENO

HERACLITO ALEXANDRE DOS SANTOS

OURO BRANCO

2021

HERACLITO ALEXANDRE DOS SANTOS

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO PARA PRODUÇÃO DO ÓLEO DE PIRÓLISE A PARTIR DE EMBALAGENS DE POLIPROPILENO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São João del Rei, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Linha de pesquisa: Engenharia das reações químicas e desenvolvimento de materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

Co-orientador(a):

Prof^{a}. Dra. Cristiane Medina Finzi Quintão

OURO BRANCO

2021

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237m

Santos, Heraclito Alexandre dos.
Modelagem e Otimização do Processo para Produção do Óleo de Pirólise a partir de Embalagens de Polipropileno / Heraclito Alexandre dos Santos ; orientador Fabiano Luiz Naves; coorientadora Cristiane Medina Finzi Quintão. -- Ouro Branco, 2021.
59 p.

Dissertação (Mestrado - Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2021.

1. Pirólise. 2. Polipropileno. 3. Otimização NBI. 4. Querosene de Aviação. I. Naves, Fabiano Luiz , orient. II. Quintão, Cristiane Medina Finzi, co orient. III. Título.

MINISTÉRIO DA DUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 22 / 2021 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.030844/2021-37

Ouro Branco-MG, 23 de agosto de 2021.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **HERÁCLITO ALEXANDRE DOS SANTOS**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 20 DE AGOSTO DE 2021.

BANCA EXAMINADORA:

"Assinado por concordância com Ata de Defesa e Folha de Aprovação realizada por videoconferência"

(E-mail do examinador externo enviado para o PPGEQ)

Prof. Dr. Mateus de Souza Amaral
UFOP

(Assinado digitalmente em 24/08/2021 14:51)
CRISTIANE MEDINA FINZI QUINTÃO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
GABIN (11:00)
Matrícula: 1861356

(Assinado digitalmente em 23/08/2021 21;32)
FABIANO LUIZ NAVES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12:29)
Matrícula: 1985765

(Assinado digitalmente em 24/08/2021 13:23
MARIANA ARRUDA PEREIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DETCH (12:27)
Matrícula: 1870897

Para verificar a autenticidade deste documento entre em
https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp
informando seu número: **22**, ano: **2021**, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **23/08/2021** e o código de verificação: **2bed0404d8**

Aprendi que o tempo cura, que a mágoa passa, que decepção não mata, que hoje é reflexo de ontem ...

Compreendi que a palavra tem força, que olhar não mente e que viver é aprender com os erros. Aprendi que é ser nós mesmos e que o segredo da vida é viver.

Jenário de Fátima

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, nosso criador, sem sua presença nada seriamos e com sua presença tudo se torna possível. Somos uma benção a seus olhos os que permite viver a cada dia para buscarmos nossos sonhos.

Aos meus pais, João dos Santos e Maria de Lourdes dos Santos, com eles aprendi a forma de caminhar com passos firmes em busca de um objetivo. Pela educação, caráter e honestidade, valores fundamentais na construção de um ser humano. Aos meus irmãos, Heliton e Heverton, pelo companheirismo enquanto nos foi dada a oportunidade de estarmos juntos. A todos, meu eterno agradecimento.

A minha esposa Anali, pela nossa união na caminhada da vida. Aos meus filhos Heitor e Amanda por estarem ao meu lado, compreendendo os momentos de angustias e ausência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves, por todos os ensinamentos, pelo apoio incondicional prestado durante o desenvolvimento do projeto e sobre tudo por estender a mão no momento mais difícil durante o mestrado. Obrigado pela dedicação de seu precioso tempo, confiança, dedicação e incentivo. Você é um exemplo de dedicação e profissionalismo.

A Prof.ª Dra. Cristiane Medina Finzi Quintão pelo conhecimento e dedicação; não medindo esforços na realização das análises; meu muito obrigado.

Ao CAPES por propiciar toda a estrutura de laboratório que propiciou o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Os plásticos são encontrados nos mais diversos tipos de bens de consumo, sejam eles, duráveis ou pouco duráveis e os imediatamente descartáveis, no qual se encaixam as embalagens plásticas. Quando descartados de forma incorretas podem causar entupimentos de bueiros, causando enchentes, poluindo as águas, prejudicando assim a fauna e a flora. Na literatura é possível verificar estudos relacionados ao desenvolvimento e aplicação de processos e tecnologias que permitem o reuso e tratamento deste tipo de resíduos. O uso da técnica de degradação térmica tem sido utilizado para realizar a decomposição dos polímeros, sendo uma delas a pirólise que, faz com que as moléculas dos plásticos sejam rompidas o que possibilita obter um produto que pode ser transformado em combustíveis de valor agregado. A pirólise pode ser aplicada como parte de uma solução para reduzir os efeitos poluidores dos plásticos. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo otimizar o processo de pirólise utilizando embalagens de polipropileno reciclado, empregando o algoritmo *Normal Boundary Intersection* (NBI) visando uma maior seletividade e rendimento do óleo produzido e, posteriormente aplicar o processo de pirólise em escala industrial. Amostras de 50g de polipropileno com tamanho médio de 1,68mm foram empregadas para execução dos experimentos. Junto com as amostras foi adicionado frações de caulim de acordo com a matriz experimental definida. Para cada experimento foi definido uma rampa de aquecimento sendo que a temperatura de trabalho no reator foi fixada em 512ºC e, o tempo de cada experimento em 90min. Foi possível verificar que utilizando rampas de aquecimento menores, favorecia a produção volumétrica do óleo de pirólise; e, em relação ao uso do caulim, quando adicionado uma massa maior trabalhando com rampa de aquecimento mais alta, apresentaram fatores que poderiam prejudicar a produção. Para cada um dos experimentos o óleo bruto gerado na pirólise era reprocessado em um sistema de destilação à temperatura de 230 a 250ºC. Análises comparativas foram realizadas entre o óleo obtido e amostras padrão de óleo diesel, gasolina e querosene de aviação através da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS) de forma que a diferença entre as áreas de picos fosse minimizada concomitante com a maximização do rendimento da reação através de algoritmo *Normal Boundary Intersection* (NBI). A partir da análise dos mecanismos propostos na literatura juntamente com a modelagem e otimização aplicada a este trabalho, foi possível, a partir de uma massa de caulim de 9,12g e de uma rampa de aquecimento de 19,37°C/min, obter maiores percentuais de um produto que se assemelha ao querosene de aviação e para, ao mesmo tempo, um desempenho satisfatório.

Palavras Chave: Pirólise; Polipropileno; Otimização NBI, Querosene de Aviação.

ABSTRACT

Plastics are found in the most diverse types of consumer goods, whether durable or short-lived and immediately disposable, in which plastic packaging fits. When discarded incorrectly, they can cause clogging of manholes, causing floods, polluting the water, thus harming fauna and flora. In the literature it is possible to verify studies related to the development and application of processes and technologies that allow the reuse and treatment of this type of waste. The use of the thermal degradation technique has been used to carry out the decomposition of polymers, one of which is pyrolysis, which causes the molecules of plastics to be broken, which makes it possible to obtain a product that can be transformed into value-added fuels. Pyrolysis can be applied as part of a solution to reduce the polluting effects of plastics. Within this context, this work aims to optimize the pyrolysis process using recycled polypropylene packaging, using the Normal Boundary Intersection (NBI) algorithm, aiming at greater selectivity and yield of the oil produced and, subsequently, applying the pyrolysis process on an industrial scale. Samples of 50g of polypropylene with an average size of 1.68mm were used to carry out the experiments. Kaolin fractions were added along with the samples according to the defined experimental matrix. For each experiment a heating ramp was defined, with the working temperature in the reactor being fixed at 512ºC and the time of each experiment at 90min. It was possible to verify that using smaller heating ramps favored the volumetric production of pyrolysis oil; and, in relation to the use of kaolin, when a greater mass was added, working with a higher heating ramp, they presented factors that could affect production. For each of the experiments, the crude oil generated in the pyrolysis was reprocessed in a distillation system at a temperature of 230 to 250ºC. Comparative analyzes were carried out between the oil obtained and standard samples of diesel oil, gasoline and aviation kerosene through Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (CG-MS) so that the difference between the peak areas was minimized concomitant with the maximization of the reaction yield using the Normal Boundary Intersection (NBI) algorithm. From the analysis of the mechanisms proposed in the literature together with the modeling and optimization applied to this work, it was possible, from a kaolin mass of 9.12g and a heating ramp of 19.37°C/min, to obtain higher percentages of a product that resembles aviation kerosene and, at the same time, a satisfactory performance.

Keywords: Pyrolysis; polypropylene; Optimization NBI; Aviation Kerosene.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA 14
1.1 Objetivos do Projeto 16
1.1.1 Objetivo Geral 16
1.1.2 Objetivos Gerais 16
2.0 REVISÃO BIBLIOGRAFICA 17
2.1 Gerenciamento de Resíduos Sólidos 17
2.2 Produção Mundial de Plásticos 19
2.2.1 Plástico no Brasil 20
2.3 Degradação Térmica dos Polímeros 23
2.4 Processo de Pirólise dos Plásticos 25
2.5.1 Óleo de Pirólise 29
2.5 Modelos de Superfície de Resposta 30
2.6 Otimização Multiobjetiva e NBI 32
3.0 METODOLOGIA 36
3.1 Materiais 36
3.2 Métodos 37
3.2.1 Cominuição de Polímeros pós-consumo 37
3.2.2 Ensaios de Pirólise 38
3.2.3 Planejamento de Experimentos 39
3.2.4 Métodos de Quantificação das Respostas 39
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO 41
4.1 Mecanismo Reacional 49
4.2 Otimização das Respostas 50
5.0 CONCLUSÕES 53
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 54

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1	Gráfico Disposição Final Adequada x Inadequada de RSU no Brasil (t/ano).	17
Figura. 2	Volume coletado dos Resíduos de Plásticos em 2017 e 2018 (t/ano).	18
Figura. 3	História e Evolução do Plástico	19
Figura. 4	Distribuição setorial da produção de plástico - 2017	20
Figura. 5	Orientação e separação correta para cada material	21
Figura. 6	Esquema de um processo de pirólise aplicada a resíduos	25
Figura. 7	Método de Interseção Normal à Fronteira (NBI)	34
Figura. 8	Processo de produção de óleo de pirólise	36
Figura. 9	Fluxograma do Desenvolvimento do processo de pirolise	37
Figura. 10	Preparação do material	38
Figura. 11	Processo de Destilação do óleo de pirólise	40
Figura. 12	Gráfico de efeitos principais e interações	43
Figura. 13	Análise de Difração dos Raios X do caulim	44
Figura. 14	Distribuição das fases nos experimentos	47
Figura. 15	Relação entre grupos alifáticos e aromáticos para os experimentos	47
Figura. 16	Comparação entre cromatogramas óleo de pirólise e querosene de aviação	48
Figura. 17	Gráfico de efeitos principais e interações para rendimento e comparação das áreas dos picos	49
Figura. 18	Fronteira de Pareto para rendimento e comparação das áreas de pico CG-MS	51
Figura. 19	Detalhe do óleo de pirólise vias condições otimizadas NBI após processo de destilação	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Produção / Reciclagem do Plástico no mundo	22
Tabela 2	Principais processos básicos de pirólise	26
Tabela 3	Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise	27
Tabela 4	Arranjo *Central Composite Design*	38
Tabela 5	Matriz Experimental Fatorial	41
Tabela 6	Análise de variância para processo de pirólise	42
Tabela 7	Análise de regressão para processo de pirólise	42
Tabela 8	ANOVA para Rendimento	45
Tabela 9	ANOVA para Resposta comparação das areas do CG	45
Tabela 10	Valores otimizados pelo NBI para respostas das diferenças entre as áreas CG-MG e rendimentos (%) e configurações para cada par de respostas	50
Tabela 11	Configurações escolhidos para validação da otimização	51
Tabela 12	Diferença entre as áreas de CG-MG %	52

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ANCAT	Associação dos Catadores e Catadoras de Materiais Recicláveis
ºC	Grau Celsius
ANOVA	Análise de Variância
ºC/min.	Graus Celsius por minuto
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
kg	Quilograma
Kg/l	Quilograma por litro
MJ/kg	Mega Joule por quilograma
Mt	Toneladas Métricas
Ml/min.	Mililitros por minuto
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NBI	Normal Boundary Intersection
NBR	Norma Brasileira
OLS	Ordinary Least Square
PA	Polacetal
PE	Polipropileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEEK	Termoplástico
PET	Politereftalo de etileno
PGA	Ácido poliglicólico
Ph	Potencial hidrogeniônico
PLA	Ácido poliláctico

PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Polisulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinila
SR	Borracha de Silicone
RS	Resíduos Sólidos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
W	Watts
WWF	World Wildlife Fund
t/ano	Tonelada por ano

1.0 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os plásticos podem ser encontrados nos mais diversos tipos de bens de consumo; desde os duráveis até os pouco duráveis e os imediatamente descartáveis, no qual se encaixam as embalagens plásticas. O polímero utilizado na produção desse material está diretamente relacionado ao objetivo de utilização e ao custo de produção. Na literatura é possível verificar estudos relacionados ao desenvolvimento e aplicação de processos e tecnologias que permitam o reuso e tratamento desse tipo de resíduo plástico. O descarte incorreto das embalagens poderá provocar desde passivos ambientais e, até conduzir à destruição das biotas (THAHIR et al., 2019). Sua presença em corpos receptores ou nos oceanos, podem ser fontes de contaminação e morte de animais presentes na biota, com problemas associados inclusive na diminuição ou aumento de espécies, o que culmina em problemas ambientais aos níveis tróficos da cadeia alimentar, causando um desequilíbrio que poderá levar ao colapso (CHEN et al., 2021).

O destino de todo resíduo urbano deveria ser os aterros sanitários para que sejam incorporados a células de tratamento, entretanto, grande parte das embalagens presentes no mercado não são degradadas pela ação biológica das bactérias anaeróbias presentes nessas células (LUO et al., 2020). A baixa ou nenhuma degradabilidade desse material reduz o tempo de vida útil do aterro e torna a área completamente inutilizável. Neste contexto, a separação dos resíduos plásticos é essencial para a manutenção da vida útil do aterro, pois, permite que sejam submetidos a processos de classificação, recuperação e reciclagem para a incorporação em células de tratamento biológico nos aterros sanitários (ATTIQUE et al., 2020).

Inúmeras formas da destinação dos resíduos plásticos têm sido aplicadas por pesquisadores, principalmente utilizando o método conhecido como 3 R, reciclar, reutilizar e reduzir a geração. Um dos grandes gargalos deste tipo de aplicação, é justamente o custo que envolve todo o processo deste a separação até o reaproveitamento deste material (MAITY et al., 2020). No entanto, a segregação desse tipo de material possibilita a criação de cooperativas de catadores e separadores, o que pode ser um grande viés para parte da solução de supressão de desemprego, fato social hoje que deve ser discutido e mitigado.

Os resíduos plásticos não recicláveis, podem contribuir também para a diversificação da matriz energética mundial, através da conversão termoquímica em combustíveis (diesel, gasolina, querosene de aviação etc.), uma vez que as fontes fósseis,

além de potencialmente poluidoras, não são renováveis (CZAJCZYNSKA et al., 2017). Além da escassez dos combustíveis fósseis, o aquecimento global evidência um tema de extrema importância atual, relacionado principalmente pela emissão de dióxido de carbono na atmosfera (MARIAPPAN et al., 2021); sendo possível estimar que se ocorrer a redução da queima de combustíveis fósseis haverá uma considerável redução da emissão desses gases de efeito estufa na atmosfera. Watts et al., (2021) relata que durante a pandemia da COVID 19, foi possível reduzir 8% da emissão desses gases relacionando especificamente a redução da produção industrial e ao mesmo tempo do transporte. Entretanto com o uso maior de serviços de delivery, ocorreu um aumento considerável da produção de recipientes plásticos.

Muitos pesquisadores têm utilizado uma grande quantidade de resíduos para produção de combustíveis, considerando que desta forma poderá alcançar um equilíbrio entre a cadeia produtiva e o consumo (PARKU et al., 2020), possibilitando assim uma redução dos lançamentos de gases na atmosfera. Os plásticos vem despertando um maior interesse em processos de conversão de combustíveis, visto que a nível mundial apenas 12% tem sido destinado a processos de incineração (KUMAR et al., 2013).

A pirólise é um processo de decomposição térmica que pode ocorrer associando calor à pressão, podendo utilizar catalisadores e também processos híbridos passíveis de recuperação de alguns materiais plásticos. A pirólise é considerada um processo eficiente e de baixo custo, pois retorna a energia contida nos plásticos em outros processos associados. Aminu et al., (2020) e Oliveira et al., (2009) definem o tratamento por pirólise como a degradação de resíduos por aquecimento em atmosfera com pouco oxigênio, de baixo nível estequiométrico de combustão. Este processo é endotérmico e por isso é necessário fornecer calor para o sistema.

O processo de decomposição dos plásticos através de pirólise, ocorre a temperaturas que podem variar entre 400 a 800°C. Na pirolise de plásticos é possível reduzir a longa cadeia carbônica a elementos com cadeias menores (hidrocarbonetos) que podem ser associados à produção de combustíveis com tempos curtos de reação (PANDA et al., 2020). A decomposição térmica fragiliza as ligações permitindo a liberação dos radicais que facilitam a propagação da reação ao longo das cadeias poliméricas associadas (GALA et al., 2020). O sucesso do processo de pirólise está associado à avaliação prévia do poder calorífico de cada um dos plásticos utilizados. Contudo, o uso de catalisadores pode melhorar a eficiência do processo em termos de rendimento e seletividade.

Os polipropilenos são utilizados para embalagens que podem ser submetidas a variações de calor, sem risco de interação com o produto armazenado. A pirólise aplicada a essa classe de polímeros tem sido estudado para produção de óleo cru (GOPINATH et al., 2020). O produto gasoso da pirolise do polipropileno pode ser caracterizado através de técnicas cromatográficas que identificam a presença das cadeias carbônicas C7 – C30 com maior pico em C9 no gás (ERAWATI et al., 2020).

Sendo assim, a partir do exposto, verifica-se que há a possibilidade de reutilização dos plásticos pois além de trazer um cunho científico e ao mesmo tempo socioeconômico, propicia de tal forma que a fronteira tecnológica possa ser fomentada para produção de energia. Neste trabalho foi destinado uma atenção especial para a geração de combustível a partir da pirólise de polipropileno com utilização de catalisador a base de caulim. Análises comparativas foram realizadas entre o produto obtido e amostras padrão de gasolina e querosene de aviação através da Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS), de forma que a diferença entre as áreas de picos fosse minimizada concomitantemente com a maximização do rendimento da reação através de algoritmo *Normal Boundary In*tersection (NBI).

1.1 OBJETIVOS DO PROJETO

1.1.1 **Objetivo Geral**

Otimizar o processo de pirólise de embalagens de polipropileno, empregando algoritmo *Normal Boundary Intersection* (NBI) para obtenção de óleo e posteriormente aplicá-lo em um processo de maior escala.

1.1.2 Objetivos específicos

- Projetar e construir o reator para o processo de pirólise;
- Adequar o equipamento para realização dos experimentos;
- Avaliar a influência da rampa de temperatura e frações de caulim na pirólise do PP;
- Utilizar a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas para conhecer o óleo obtido na pirólise;
- Validar a otimização do processo que atenda a produtividade e seletividade.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

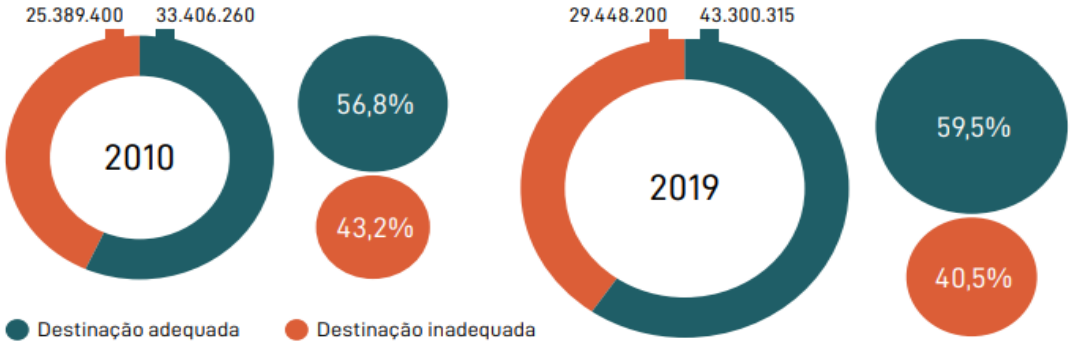
2.1 Gerenciamento de Resíduos Sólidos

A revolução industrial fez aparecer a sociedade do consumo, com ela uma demanda cada vez maior por produtos e bens não duráveis. Os plásticos passaram a ser incorporados na sociedade a partir da década de 70, quando nas casas passaram a ter móveis, utensílios domésticos e sacolas de transporte feitos de plásticos. As embalagens e as sacolas plásticas foram incorporadas no dia a dia das pessoas; e, levou-se aproximadamente duas décadas para que se percebesse o impacto ambiental promovido pelo descarte incorreto desse material. Os plásticos derivados de petróleo não são degradáveis; apresentam baixa taxa de reciclagem; e, quando não descartados de forma correta, reduzem o tempo de vida útil de aterros sanitários, podendo transformar em um passivo ambiental perigoso.

No ano de 2018, foram gerados no Brasil, cerca de 29,5 milhões de toneladas de Resíduos Sólidos Urbano (RSU) sendo que parte deles foram disponibilizados em aterros sanitários ou lixões, sendo que estes locais não apresentam medidas necessárias para resguardar a saúde dos habitantes inseridos na comunidade do seu entorno. (ABRELPE, 2019).

Dados da Associação Brasileira de Empresa de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2020) mostram que na última década foi registrado um aumento de 10 milhões de toneladas de RSU, passando de 33 para 43 milhões de toneladas. Sendo que a quantidade de resíduos que são destinados para unidades inadequadas (lixões e aterros controlados), passou de 25 para 29 milhões de toneladas por ano (**Fig. 1**); mas em termos percentuais pode-se considerar uma melhoria na destinação adequada destes resíduos (56,8 para 59,5%).

Figura 1 - Gráfico Disposição Final Adequada x Inadequada de RSU no Brasil (t/ano)



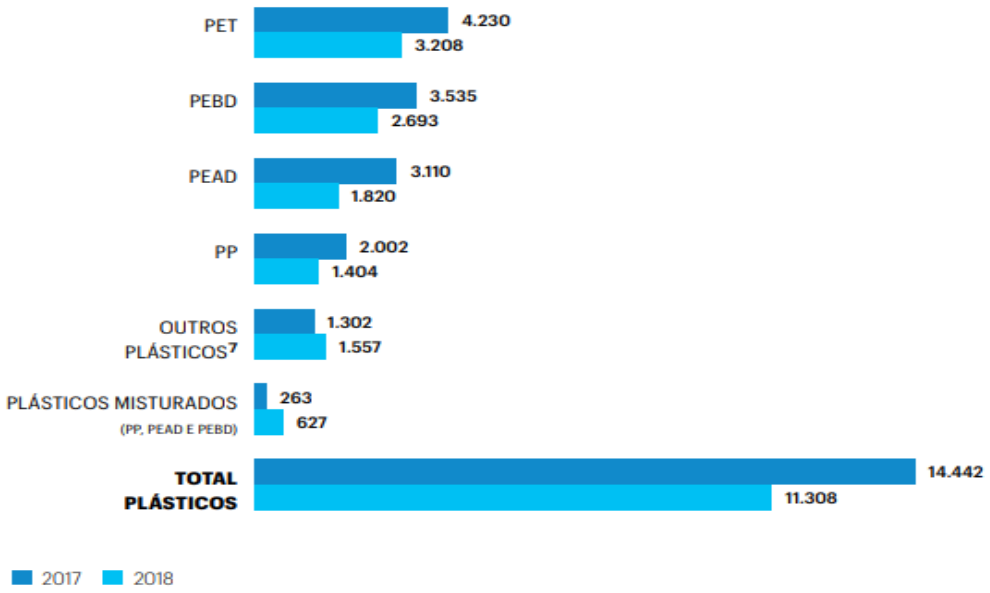
Fonte: ABRELPE (2020).

Apesar de ter apresentado uma melhoria para destinação adequada, de 2010 quando foi sancionada a Lei nº 12.305/2010 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, até ao final de 2019 não foram registrados iniciativas e programas para encerrar a destinação do RSU para locais inadequados; estes, ainda recebem mais de 40% dos resíduos coletados no país. Segundo ABRELPE (2020), considerando que seja mantida o cenário apresentado atualmente, seriam necessários aproximadamente 55 anos para encerrar com os aterros controlados e lixões. Assim, é necessário investir em processos e tecnologias para melhorar o aproveitamento dos RSU.

Thompson et al. (2009) já se preocupavam em reduzir a quantidade de RSU que eram depositados nos ambientes naturais e em aterros, citam que esta redução poderia ser alcançadas através do descarte adequado e do manuseio destes materiais. Para os autores, se aumentar a capacidade de reciclar e ou reutilizar, poderia reverter estes produtos considerados em fim de vida útil em matérias-primas para abastecer um novo processo em vez de descarta-los.

Um dos processos utilizados no Brasil para amenizar o descarte inadequado têm sido a reciclagem conforme citado pela ABRELPE (2019), e desta forma, vem gerando empregos e renda através de várias associações de catadores de materiais recicláveis espalhadas pelo país. O plástico é um dos produtos que são reciclados por estas associações apresentando um bom volume conforme apresentado no gráfico da **Figura 2.**

Figura 2 - Volume Coletado dos Resíduos de Plásticos em 2017 e 2018 (t/ano)



Fonte: ABRELPE (2019).

Além da reciclagem também são utilizadas outras tecnologias para recuperação energética dos plásticos; sendo uma delas a conversão térmica que possibilita convertê-los em produtos químicos e compostos. A reciclagem energética busca liberar o potencial calorífico do plástico (35MJ/kg médio) para geração de energia através de métodos tais como a incineração, pirólise, hidrogenação e gaseificação (GOODSHIP, 2007).

2.2 Produção Mundial de Plásticos

O plástico surgiu no início do século XX, sendo considerado na época como uma revolução tecnológica devido a sua maleabilidade e resistência mecânica, apresentando baixo peso e viavelmente econômico devido a seu preço reduzido. O plástico foi produzido pensando na substituição de metais na produção de produtos que vão desde a indústria automobilística aos bens de consumo (ABIPLAST, 2015).

A produção mundial de plástico cresceu nas décadas de 60 e 70, com a produção de embalagens plásticas, sacolas de supermercado para substituição do vidro e metal utilizados em utensílios domésticos e artigos de decoração (GOURMELON et al., 2015). Roland Geyer (2017) estimou que em 2015 foram gerados 6.300 milhões de toneladas métricas (Mt) de resíduos plásticos no mundo; sendo que somente 9% foram reciclados, 12% incinerados e 79% destinados para aterros sanitários.

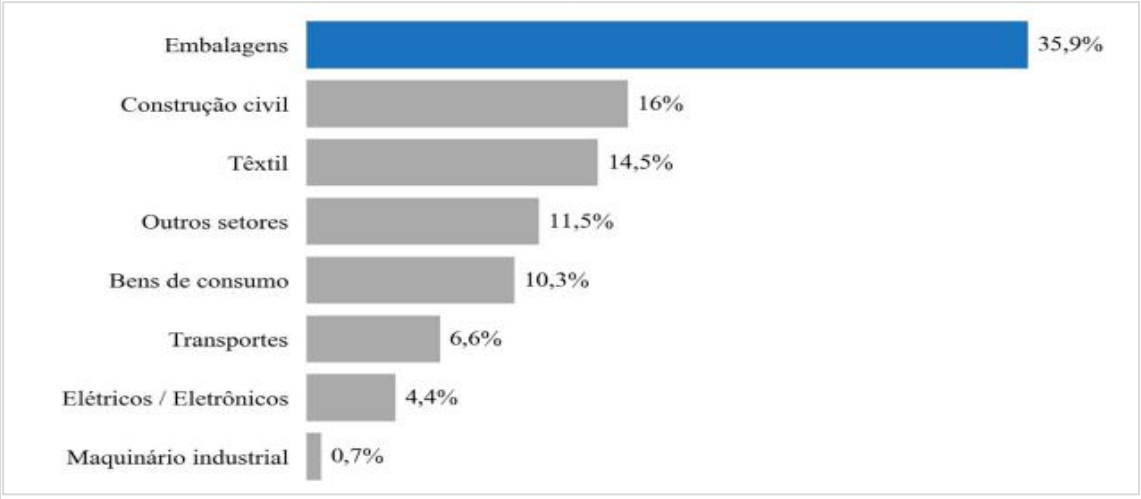
A Associação Brasileira da Indústria de Plásticos, apresentou um estudo da evolução do seu uso nos bens de consumo a partir de 1900. Em 1905 foi inventado o celofane a partir da celulose pelo engenheiro têxtil Suíço Jacques Brandenberger que tentou criar uma película protetora impermeável para toalhas de mesa, passando a ser utilizado para confecção de vestuários e utensílios domésticos e, após 1960 começou a ser aplicado em fabricação de móveis e brinquedos. Próximo aos anos de 1990 já estava na indústria automobilística e alimentícia; sendo que, nos dias de hoje aplicados em vários seguimentos industriais. Resumidamente a evolução do uso do plástico é apresentado na **Figura 3**.

Figura 3 - História e Evolução do Plástico

Fonte: ABIPLAST (2018).

A flexibilidade, resistência e durabilidade tornaram o plástico um produto interessante para a indústria de embalagens. Ele apresenta boa resistência à incidência de luz e à ação de produtos químicos (ANDRADY e NEAL, 2009). A transparência e resistência à permeabilidade de dióxido de carbono do PET, faz com que este produto substitua o vidro utilizado em garrafas, representando o setor de maior utilização do material, com cerca de 35,9% da produção mundial (GEYER e LAW (2017). No setor de embalagens plásticas o plástico é aplicado em uma ampla variedade de formas, acrescendo significante à porcentagem da receita obtidas pelo produtores deste material conforme citado por Landim et al., (2016), o que pode explicar de certa forma a resistência para que seja reduzido a utilização do plástico nos vários setores onde os mesmos são aplicados. Na **Figura 4** está ilustrado em forma gráfica a distribuição setorial da produção de plástico no mundo.

Figura 4 - Distribuição setorial da produção de plástico em 2017



Fonte: Geyer e Law (2017).

2.2.1 O Plástico no Brasil

Como no mundo, os plásticos no Brasil têm aplicações diversificadas, segundo dados da ABIPLAST (2018), os tipos mais consumidos no país são: o Polipropileno (PP) com 21,7% com aplicação em embalagens, peças automotivas e fios têxteis, seguido do Polietileno de alta densidade (PEAD) que, apresenta alta resistência a produtos químicos e, por isso, é utilizado para fabricação de garrafas e tanques de combustíveis e o Policloreto de Vinila (PVC), geralmente usado em tubos, conexões e embalagens podendo ser encontrado na sua forma rígida ou flexível.

A norma técnica dos plásticos (NBR 13.230:2008) enumerou seis tipos de materiais plásticos para auxiliar na sua separação (PET, PEAD, PVC, PEBD, PP, PS), e prevê ainda

uma sétima opção (outros), que normalmente refere-se a produtos plásticos fabricados com uma combinação de diversas resinas e materiais. Na **Figura 5** é exemplificada esta classificação.

Figura 5 - Orientação e separação correta para cada material

Fonte: ABIPLAST (2018).

Conforme a ABIPLAST (2018) os plásticos através de suas classificações podem ser utilizados:

a) O politereftalado de etileno (PET) é um material extremamente leve, transparente e inquebrável. Usado principalmente na fabricação de embalagens de bebidas carbonatadas (refrigerantes) e Indústria alimentícia em geral. Estando presente também nos setores hospitalar, cosméticos, têxteis e outros.

b) O polietileno da alta densidade (PEAD) é um material leve, inquebrável, rígido, apresentando excelente resistência química. Muito usado em embalagens de produtos para uso domiciliar (detergentes, amaciantes, sacos e sacolas de supermercado, potes e utilidades domésticas. Também é utilizado em outros setores como embalagens de óleo, bombonas para produtos químicos, tambores de tinta e peças técnicas.

c) O poli cloreto de vinila (PVC) é um material transparente, leve, resistente a temperatura, inquebrável. São utilizados para embalagens de água mineral e óleos comestíveis. É muito encontrado nos setores farmacêuticos (bolsas de soro, sangue e material hospitalar); além de atender o setor da construção civil (tubos e esquadrias).

d) O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um material flexível, leve, transparente e impermeável. Pelas suas qualidades, o PEBD é muito usado em embalagens flexíveis, tais como: sacolas e saquinhos para supermercados, leites e iogurtes, sacaria industrial, sacos de lixo, mudas de plantas e embalagens têxteis.

e) O polipropileno (PP) é um material rígido, brilhante com capacidade de conservar o aroma e resistente às mudanças de temperatura. Normalmente é encontrado em peças técnicas, caixarias, em geral, utilidades domésticas, fios e cabos. Potes e embalagens mais resistentes.

f) O poliestireno (PS) é um material impermeável, leve, transparente, rígido e brilhante. São usados em potes para iogurtes, sorvetes, doces, pratos, tampas, aparelhos de barbear descartáveis, revestimento interno de geladeiras.

g). Outros estão classificados os outros tipos de plásticos: policarbonato (PC); poliuretano (PU), poliamida (PA). Normalmente encontrados em peças técnicas e de engenharia, solados de calçados, material esportivo, corpos de computadores e aparelhos de telefones.

Em março de 2019, WWF-Brasil (Fundo Mundial para a Natureza), publicou que o Brasil era o 4º país com maior geração de resíduos plásticos do mundo, ficando atrás somente dos Estado Unidos, China e Índia. A produção média nacional era de 1kg por habitante/ semana (GIRALDI Renata, 2019). Segundo os dados do Banco Mundial, o Brasil produziu em 2019 a quantidade de resíduo plástico em 11,3 milhões de toneladas, sendo que somente 1,28% foi efetivamente reciclada, representando um dos menores índices se comparado a média mundial, em torno de 9,8%. É preciso evoluir em termos de reciclagem para alcançar índices apresentado por países mais desenvolvidos como a Alemanha (37,94%), Estados Unidos (34,6%) e Reino Unido (31,45%). Na **Tabela 1** são apresentadas a produção e reciclagem de plásticos no mundo expressa em toneladas.

Tabela 1 - Produção / Reciclagem de plástico no mundo

País	Total de lixo plástico gerado (t)	Total reciclado (t)	Percentual reciclado
Estados Unidos	70.782.577	24.490.772	34,60%
China	54.740.659	12.000.331	21,92%
Índia	19.311.663	1.105.677	5,73%
Brasil	11.355.220	145.043	1.28%
Indonésia	9.885.081	362.070	3,66%
Rússia	8.948.132	320.088	3,58%
Alemanha	8.286.827	3.143.700	37,94%
Reino Unido	7.994.284	2.513.856	31,45%
Japão	7.146.514	405.834	5,68%
Canadá	6.696.763	1.423.139	21,25%

Fonte: Adaptado de Giraldi, Renata (2019).

Uma das possíveis soluções deve ser o aumento de investimentos para uma melhor estrutura de coleta seletiva em larga escala e também através da conscientização ambiental da população inserida deste os primeiros períodos do ensino básico. Também, as empresas produtoras deveriam ser responsáveis pelo produto que produzem durante todo o seu ciclo de vida; recolhendo o que está sendo descartado.

2.3 Degradação Térmica dos Polímeros

Para Franchetti e Marconato (2006) um polímero sofre degradação em sua estrutura química com o passar do tempo, seja ele pelo efeito de luz ou raio ultravioleta, pela exposição ao calor, à tensão mecânica do processamento e uso do material, que promove alterações nas propriedades mecânicas ou estéticas. Este processo de degradação pode ocorrer por hidrólise, peroxidação e ou pirólise que se dá pelo aumento de temperatura em ausência de oxigênio.

Pode-se classificar uma degradação térmica conforme a quebra da cadeia em três tipos: em relação a degradação completa com a quebra da cadeia principal; pela ruptura de fragmentos laterais da cadeia com a geração de produtos voláteis e resíduos carbonizados e também pela ligação de forma cruzada que forma pequena quantidade de voláteis e uma maior quantidade de resíduos decorrente da reação (NJUGUNA et al., 2011).

A degradação térmica do Polipropileno ocorre através do rompimento aleatório das cadeias, como exemplificado pelo mecanismo apresentado nas equações 1 a 4.

$$PnH \rightarrow P'n + P'nm \quad (1)$$

$$P'm + PnH \rightarrow PmH + P'n \quad (2)$$

$$P'n \rightarrow Pm2 - C + CH_2 + P'nm \quad (3)$$

$$P'n + P'm \rightarrow Pn2 - C = CH_2 + Pn2 - CH_2 - CH_3 \quad (4)$$

A degradação térmica do PP ocorre devido a ruptura das ligações químicas influenciada pelo efeito da temperatura em ausência de oxigênio e resulta da energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares. A degradação térmica raramente ocorre durante o uso de produto poliméricos (JOSEPH et al., 2002).

Uso de técnica de degradação térmica são utilizadas como ferramentas para serem aplicadas em novas tecnologias que buscam compreender os mecanismos de decomposição

dos polímeros que apresentam estrutura formada por átomos de ligações covalentes entre a sensibilidade térmica dos polímeros e as alterações das suas estruturas complexas. No caso de promover aquecimento igual ou maior à fornecida pela energia de ligação do polímero irá promover a quebra dessas ligações (DE PAOLI, 2009).

A temperatura de degradação térmica irá depender da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. A energia de ligação é influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença ou não de co-monômeros e o grau de cristalinidade e da forma da fase cristalina do material polimérico sobre a temperatura de degradação (ASKELAND, 2008). Pelo autor, os polímeros que apresentam somente ligações covalentes (C-C e C-H) como o poli-isopreno, polipropileno e polietileno apresentam respectivamente (291ºC – 311ºC), (336ºC – 366ºC) e (375ºC – 436ºC) de faixas de temperatura de decomposição térmica.

Um dos métodos de conversão térmica é a pirólise que possibilita transformar resíduos plásticos em combustíveis com um bom valor agregado. Este processo ocorre na faixa de temperaturas entre 400ºC a 600ºC em ambiente sem presença de oxigênio. Fivga e Dimitriou (2018) realizaram um estudo para verificar a viabilidade econômica da utilização de resíduos plásticos na produção de óleo combustível através do processo de pirólise sendo que Sahu et al. (2012) demostraram que poderiam atingir uma Taxa Interna de Retorno (TIR) em torno de 36% quando utilizaram resíduos plásticos tratados por craqueamento catalítico. Concluíram que, utilizando pirólise para converter resíduos derivados do plástico, pode-se gerar lucro quando aplicados em fábricas de grande porte. Porém, alertam que os custos de capital e o tempo de operação devem ser analisados pois apresentam um fator crítico nos resultados.

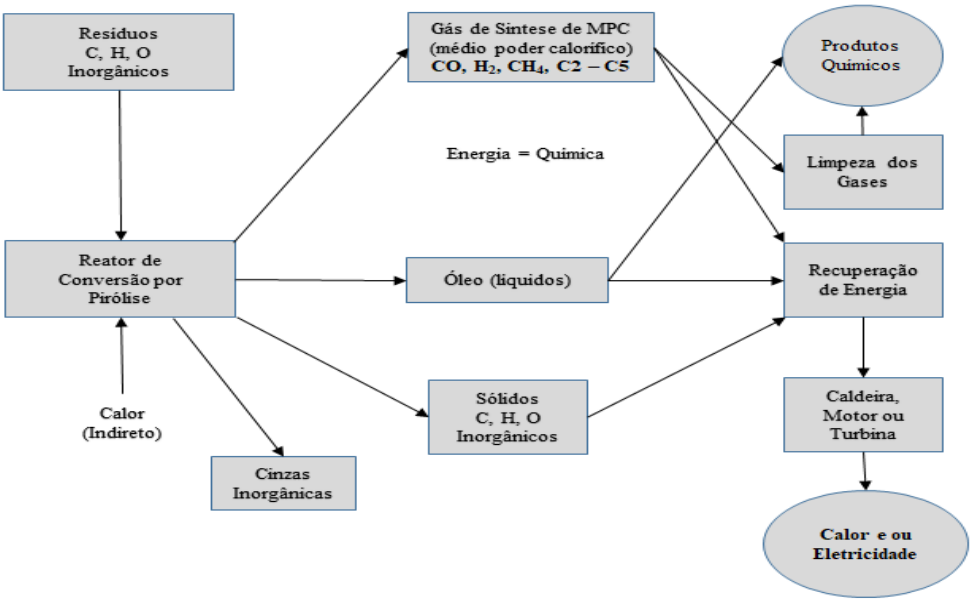
A pirólise pode ser considerada como degradação térmica sem a presença de oxigênio, em um local que não permita ocorrer a gaseificação intensa do material (PEDROZA et al., 2017). O processo de pirólise pode ser rápido, pois permite a obtenção de bio-oléo e convencional para produção exclusivamente de carvão (GAMA VIEIRA et al., 2011). A pirólise lenta consiste em um processo lento e irreversível de degradação térmica dos componentes orgânicos da biomassa ou petróleo em ausência total de oxigênio. Em contrapartida a pirólise rápida, possui elevadas taxas de aquecimento e transferência de calor na interface da reação. Kiang et al. (1980) investigaram pirólise lenta e rápida de amostras de PP, variando a temperatura entre 388ºC até 900ºC. Identificaram diferenças na temperatura de início da decomposição quando compararam amostras de PP isotático (todos

os grupos laterais metila estão dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal) e atático (os grupos metila se distribuem de forma aleatória na cadeia do PP) e concluíram que ambos os materiais tinham sua pirólise completada na mesma temperatura. Sang Woo (2000) utilizaram amostras de PP em batelada no processo de pirólise em reator em temperatura de 420ºC, variando o tempo entre 10 a 180 minutos. Para os autores o tempo de reação influência na produção de hidrocarbonetos mais leves, indicando maior quebra dos mesmos de cadeia longa.

2.4 Processo de Pirólise dos Plásticos

A pirólise pode ser considerada uma degradação térmica, visto que, através de aquecimento em ausência de oxigênio os compostos orgânicos são transformados em gases e hidrocarbonetos líquidos (ALMEIDA e MARQUE, 2015). Na pirólise de polímeros ocorre a despolimerização que formam compostos aromáticos e gases de baixa massa molecular e também de líquidos de cadeia longa e temperatura alta em ebulição, produzindo ceras e poliolefinas (KUMAR e SINGH, 2011). O grande número de compostos químicos gerados no processo podem ser utilizados em diversas aplicações (PARADELA, 2012 e ANUAR SHARUDDIN et al., 2016). Este processo é ilustrado na **Figura 6.**

Figura 6 - Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos



Fonte: Adaptado de Paradela (2012).

No processo de pirólise são gerados vapores; estes passam por um condensador para obter as frações de óleo (leve, médio e pesado) que são separadas em uma coluna, sendo que

na parte superior fica o óleo de menor densidade em relação ao querosene. A fração média é armazenada como produto de fonte de energia térmica e pôr fim a pesada irá solidificar quando atingir à temperatura ambiente (SCHEIRS, 2006).

O processo de pirólise como uma rota para reciclagem foi estudado por diversos pesquisadores, pois reconhecem que há possibilidades de alcançar rendimentos em torno de 80% em massa de produtos quando trabalhado em temperaturas na faixa de 500ºC a 700ºC (FAKHRHOSEINI e DASTANIAN, 2013). Sendo assim, este processo propicia a conversão de plásticos em produtos químicos de valor agregado tornando-se vantajoso a serem utilizados em maiores escalas (RAGAERT et al., 2017). Na **Tabela 2** são apresentados os principais processos básicos de pirólise.

Tabela 2 - Principais processos básicos de pirólise

Tipos de Pirólise	Tempo de residência (s)	Taxa de aquecimento (K/s)	Temperatura (K)
Lenta	**Horas/dias**	**Baixa**	**573 – 773**
Convencional	**450 – 550**	**0,1 – 1**	**Até 950**
Rápida	**0,5 – 10**	**10 – 200**	**850 – 1250**
Flash	**< 0,5**	**> 1000**	**1050 - 1300**

Fonte: Adaptado de Kimura (2009) e Jahirul et al. (2012).

Há algumas décadas vários pesquisadores tem estudado o processo de pirólise como processo de geração de combustíveis. Williams & Williams (1997) realizaram a pirólise de forma individualizada dos seis principais plásticos (HDPE, LDPE, PP, PVC e PET) e também da mistura entre eles na proporção 1:1. Neste estudo fixaram uma taxa de elevação da temperatura de 25ºC/min até atingirem 700ºC, perceberam que o rendimento gasoso entre as misturas utilizadas foi melhor quando os plásticos foram misturados com o poliestireno pois apresentaram uma redução na fração de óleo e ceras. Temperaturas mais altas e tempo de residência menor poderá favorecer a produção de olefinas leves, enquanto temperaturas baixas favorecem a produção de ceras foram o que concluíram Lopes et *al*. (2017), quando realizaram estudo de revisão referentes à reciclagem química de poliolefinas para produção de olefinas leves, combustível, aromáticos ou ceras.

Murata et al. (2004) realizaram uma comparação entre a taxa de degradação e a distribuição do produto oriundo deste processo térmico utilizando (PE) sobre elevada pressão e concluíram que se ocorrer aumento da pressão a distribuição do produto para hidrocarbonetos líquidos é facilitada. No estudo dos autores, indica-se que na pirólise é

possível direcionar parâmetros visando determinados produtos. Porém, não especificaram quais seriam esses parâmetros mais desejáveis. Al-Salem et al. (2017) realizaram estudos sobre o efeito da matéria prima, tempo de residência e pressão na distribuição do produto. Observaram que a variável temperatura é o fator que afeta a distribuição. Indicaram que temperaturas mais elevadas aplicadas em um tempo de residência maior podem provocar reações secundárias que irá produzir produtos indesejáveis.

Dependendo das condições que a pirólise ocorre, irá maximizar ou minimizar formação de frações de determinados produtos. Outrora, trabalhando com temperaturas elevadas e tempos curtos de residência favorece a obtenção de produto líquido (VIDAL, 2017). Na **Tabela 3** são apresentados de forma resumida efeitos dos principais parâmetros da pirólise que interferem na composição de produtos obtidos ao final das reações.

Tabela 3 - Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise

Parâmetros	Efeitos
Composição química	Os produtos primários da pirólise estão relacionados com a estrutura e composição dos reagentes, e também com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmico ou catalítico).
Temperatura de pirólise e Taxa de aquecimento	Temperaturas mais elevadas e maiores taxas de aquecimento aumentam a quebra das ligações e favorecem a produção de pequenas moléculas.
Tempo de Pirólise	Maiores tempos de residência favorecem uma conversão secundária dos produtos primários, produzindo mais resíduo carbonoso, alcatrões, bem como produtos termicamente mais estáveis, diminuindo assim o efeito da estrutura original do polímero.
Tipo de reator	Determina principalmente a qualidade da transferência de calor e o tempo de resistência de gases.
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reativos formando o resíduo carbonoso.
Uso de catalisador	O seu uso influencia os mecanismos e a cinética, logo, a distribuição dos produtos.

Fonte: adaptado de Paradela (2012).

Silva et al. (2012) observaram que para obter melhores rendimentos e seletividade, dos produtos gerados no processo de pirólise é necessário definir práticas e condições que favoreçam a operação do processo. Devem ser definidos a temperatura, granulometria do material a ser utilizado, a taxa de aquecimento e também o tempo de residência. Altas conversões podem condicionar a processos com elevada seletividade, sendo necessário, porém avaliar comparativamente o perfil cromatográfico do óleo gerado com o padrão

almejado. Uma das principais dificuldades nos processos piroliticos é a baixa condutividade térmica dos plásticos, que dificulta a transferência de calor para que ocorra mudança de fase (LECHLEITNER et al., 2021).

Hu et al., (2020) realizaram um estudo sobre a cinética reacional da pirólise da classe dos plásticos (HDPE, LDPE, PP e PS) verificando a relação entre as determinadas misturas. Foi possível identificar a partir deste trabalho que grande parte do produto da pirólise se concentrou em gases, principalmente o CH_4. Determinaram a cinética para o processo de pirólise para os polímeros apresentados, porém, a taxa de aquecimento, parâmetro que foi associado a equação adaptada de Arrenhius, pode interferir diretamente na seletividade de determinado produto de interesse comercial, principalmente quando associado ao uso de catalisadores como apresentado por Mariappan et al., (2021); que estudaram a capacidade de pirólise do HDPE para produção de diesel verificando a influência dos parâmetro tempo de reação, temperatura e percentual de catalisador sobre o rendimento da reação.

A utilização de catalisadores no processo de pirólise, pode influenciar na qualidade do óleo e gás gerados. Pan et al. (2017). Uma ampla gama de catalisadores tem sido empregados em processos de pirólise dos plásticos, mas os catalisadores mais amplamente usados são ZSM-5, zeólita, Y-zeólita, FCC e MCM-41 (Miandad et al., 2019). Os catalisadores para processo de pirólise, em sua grande parte foram aperfeiçoados pela indústria petroquímica; que, atualmente faz uso de óxidos com estruturas de zeólita (SRINIVASAN et al., 2021).

Cai et al., (2021) estudaram a influência do catalisador a base de alumina suportada em diferentes razões de ferro na pirólise do PP, possibilitando a produção de 50% de gases. Apesar de produção de gás no trabalho, a temperatura de operação do reator foi muito elevada, em torno de 800ºC. Rahimi et al.,(2021) utilizaram zeolita ZSM-5 na pirólise de PP e obtiveram 94% de hidrocarbonetos entre C_{6-12} quando trabalharam com temperatura de 525ºC. Eze et al., (2021) utilizaram uma mistura de zeolita com metacaulin como catalisador no estudo da pirolise de uma mistura de plásticos (HDPE, LDPE, PP, PS e PET). Com este catalisador obtiveram 93% de gasolina e ainda uma redução de temperatura de processo de 450ºC para 350ºC. As argilas e minerais com características de aluminosilicatos também possuem uma excelente capacidade de catalisar reações de produção de óleos a partir de processos de pirolise.

O que pode inviabilizar o uso de catalizadores é justamente o custo, fazendo com que o processo se torne mais dispendioso em termos econômicos. No entanto, o uso de determinados catalisadores, ainda apesar do custo associado, pode conduzir a reação de pirólise na formação de compostos de grau elevado de aplicação. Assim, pesquisar catalisadores de baixo custo e que apresentem uma redução considerável na energia de ativação do processo pode ser uma excelente saída para processo de reaproveitamento dos plásticos (SHAFAGHAT et al., 2019).

Tekin et al. (2012) em seu estudo utilizando resíduos de PP em um reator de leito fixo, com atmosfera inerte de azoto a 500ºC durante o período de uma hora, realizaram comparação sobre o efeito na produção e dos líquidos obtidos pela pirólise utilizando catalisadores ácidos e básicos e sem utilização dos mesmos. Sem o uso de catalisadores foi obtido o melhor rendimento de bio-óleo (80% m/m); verificaram uma maior quantidade de ceras quando foi utilizado catalisadores básicos.

O uso de caulim, que é uma argila comum tem sido constantemente utilizado em processos de natureza térmica para produção de óleos combustíveis. Em sua fórmula molecular $Al_2 2SiO_2 2H_2 0$, apresenta uma camada octaédrica 1:1 carregada e também uma proporção baixa de SiO_2/Al_2O_3 da zeólita com elevada acidez o que favorece a produção de alcenos superiores leves e fração inferior pesada de $C_{12} – C_{20}$ (ANUAR SHARUDDIN et al., 2016 e AKUBO et al., 2019).

Luo et al.(2020) realizaram estudos verificando o efeito do caulim com diferentes granulometria quando utilizado como catalisador no processo de pirólise catalítica utilizando como insumo o PP, verificaram que o caulim auxiliou na quebra dos componentes pesados proporcionando geração de derivados do diesel como a gasolina; ocorreram redução do rendimento do óleo condensado mas aumentando o rendimento do gás $C_6 – C_{20}$ e diminuindo de forma significante os componentes pesados superiores a C_{20}.

2.4.1 Óleo de Pirólise

O produto oleoso obtido através de pirólise é constituído por vários hidrocarbonetos que permitem a produção de combustíveis e produtos químicos quando utilizados métodos eficazes para realizar seu refino. O óleo gerado apresenta uma quantidade aproximada de 50% de oxigênio se comparado à maioria de óleos combustíveis existentes. A fração líquida obtida é dividida nas categorias de leve (formação de hidrocarbonetos) com cadeia de

carbono $C_5 – C_{11}$ e pesadas em $C_{11} – C_{21}$. Os mais leves conforme Kahlow (2007) são os que mais se aproximam à gasolina.

O bio-óleo apresenta características típicas que o diferencia do óleo combustível entre elas o elevado teor de oxigênio (35 a 40% p/p), água (15 a 30%), acidez (pH ~2,5), maior densidade (1,2kg/l) menor poder calorífico superior (17MJ/kg). Ele é solúvel a solventes polares e imiscível em hidrocarbonetos (Bridgwater, 2003).

Prabir Basu (2012) relata que o rendimento líquido do óleo obtido a partir de pirólise contém até 20% de água e compostos orgânicos. Isto ocorre devido a rápida e simultânea despolimerização e fragmentação dos componentes provocada pelo aumento rápido da temperatura e após os gases gerados passarem por "congelamento" imediato. Este choque térmico segundo o autor é necessário para evitar degradação, clivagem ou reação com outras moléculas. R. T. de Oliveira (2016) verificou compostos orgânicos na composição final do produto obtido por pirólise utilizando polipropileno com gás de arraste de nitrogênio (50mL/min).

Czernik e Bridgwater (2004) citam que o bio-óleo apresenta alguns problemas para serem utilizados a aplicações estáticas por apresentar baixa volatilidade, alta viscosidade e formação de coque corrosivo. Para serem utilizados em motores a diesel precisa realizar melhoria na ignição. As características do bio-óleo podem ser melhorado utilizando catalisadores zeolíticos conforme citado por Huber et al. (2006) pois, podem reduzir o teor de oxigênio incrementando sua estabilidade térmica quando operando na faixa de temperatura entre 350ºC a 500ºC, em pressão atmosférica e velocidade espacial do gás $2h^{-1}$.

2.5. Modelos de Superfície de Resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que permite modelar, analisar e otimizar problemas cujas variáveis de resposta sejam influenciadas por muitas variáveis (MONTGOMERY, 2009). Em geral, o relacionamento entre variáveis independentes e dependentes é desconhecido, portanto, uma aproximação do relacionamento real pode ser utilizada para se estudar o processo. Usando o argumento original da Expansão em Série de Taylor multidimensional, um polinômio de ordem alta pode ser usado para tal aproximação. Truncando-se o polinômio no termo quadrático, obtém-se o que se denomina "Superfície de Resposta de segunda ordem". Para regiões dotadas de curvatura, este modelo produzirá resultados bastante satisfatórios. Em termos matemáticos, este modelo poderá ser escrito como:

$$Y(\mathbf{x}) = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j}\sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \tag{5}$$

Onde β representa os coeficientes do modelo, k é o número de variáveis independentes consideradas no estudo e ε o termo de erro.

O método dos mínimos quadrados ordinários (OLS) é o algoritmo mais usado para a estimação dos coeficientes. Tomando o quadrado dos resíduos do modelo, tem-se:

$$L = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(Y_i - \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j}\sum \beta_{ij} x_i x_j \right)^2 \tag{6}$$

Em notação matricial $\mathbf{Y} = \boldsymbol{\beta}\mathbf{X} + \boldsymbol{\varepsilon}$. Logo: $\mathbf{L} = \mathbf{y}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} - \boldsymbol{\beta}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} - \mathbf{y}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\boldsymbol{\beta}$. Calculando-se a derivada de **L** em termos do vetor de coeficientes **β**, obtém-se as estimativas dos coeficientes reais, $\hat{\boldsymbol{\beta}}$. Assim:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \frac{\partial\left(\mathbf{y}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} - \boldsymbol{\beta}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} - \mathbf{y}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\boldsymbol{\beta}\right)}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \frac{\partial\left(\mathbf{y}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} - 2\boldsymbol{\beta}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} + \boldsymbol{\beta}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\boldsymbol{\beta}\right)}{\partial \boldsymbol{\beta}} = 0 \tag{7}$$

Então:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \boldsymbol{\beta}} = -2\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} + 2\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\hat{\boldsymbol{\beta}} = 0 \therefore \hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{y} \tag{8}$$

Uma vez que $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ depende apenas dos dados, os coeficientes serão considerados como variáveis aleatórias, com valor esperado $E(\boldsymbol{\beta}) = \hat{\boldsymbol{\beta}}$ e $Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = \sigma^2(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}$, onde **X** é matriz experimental (ou o conjunto de dados utilizado na regressão), σ^2 é o termo associado à variação dentro do modelo. Pode-se mostrar que:

$$Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = E\left\{ \left[\hat{\boldsymbol{\beta}} - E(\hat{\boldsymbol{\beta}})\right]^{\mathbf{T}} \left[\hat{\boldsymbol{\beta}} - E(\hat{\boldsymbol{\beta}})\right] \right\} = E\left[(\hat{\boldsymbol{\beta}} - \boldsymbol{\beta})(\hat{\boldsymbol{\beta}} - \boldsymbol{\beta})\right] \tag{9}$$

$$Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = E\left\{ \left[(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\boldsymbol{\varepsilon})\right]\left[(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\boldsymbol{\varepsilon})\right]\right\} = E\left\{ \left[(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\boldsymbol{\varepsilon})\right]\left[(\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}\right] \right\}$$

$$Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = E\left\{ \left[(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})\right]\left[(\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{T}}\boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}\right] \right\} = E(\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{T}}\boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1} = \sigma^2(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X})^{-1}$$

A matriz de variância-covariância dos coeficientes estimados $\left[Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}})\right]$ é utilizada para se construir os intervalos de confiança (1-α) para novas observações, tal que $CI_{(1-\alpha)} = \hat{y}_0 \pm t_{\alpha/2,n-p}\sqrt{\hat{\sigma}^2\left[1+\mathbf{x_0^T}\left(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{x_0}\right]}$. Portanto:

$$E\left[\hat{Y}(\mathbf{x})\middle|\mathbf{x_0}\right] = \mathbf{x_0}^{(m)\mathbf{T}}\left[\left(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\right)^{-1}\left(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{Y}\right)\right] \tag{10}$$

$$Var\left[\hat{Y}(\mathbf{x})\middle|\mathbf{x_0}\right] = \sigma^2\left[\mathbf{x_0}^{(m)\mathbf{T}}\left(\mathbf{X}^{\mathbf{T}}\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{x_0}^{(m)}\right] \tag{11}$$

2.6 Otimização Multiobjetiva e NBI

O primeiro passo a ser executado no método NBI compreende o cálculo dos elementos da matriz *Payoff* Φ, que representa os valores ótimos das múltiplas funções objetivo minimizados de modo individual. O vetor de solução que minimiza individualmente a i-ésima função objetivo $f_i\ (x)$ é representado por x_i^*, de sorte que o valor mínimo de $f_i\ (x)$ neste ponto seja $f_i^*(x_i^*)$. Quando se substitui o ponto de ótimo individual x_i^* obtido na otimização de função objetivo nas demais funções, tem-se $f_i\ (x_i^*)$ que é, portanto, um valor não-ótimo dessa função. Repetindo-se este algoritmo para todas as funções, pode-se representar a matriz *Payoff* como:

$$\Phi = \begin{bmatrix} f_1^*(x_1^*) & \cdots & f_1\ (x_i^*) & \cdots & f_1\ (x_m^*) \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ f_i\ (x_1^*) & \cdots & f_i^*(x_i^*) & \cdots & f_i^*(x_m^*) \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ f_m(x_1^*) & \cdots & f_m(x_i^*) & \cdots & f_m^*(x_m^*) \end{bmatrix} \tag{12}$$

Cada linha de Φ é composta de valores mínimos e máximos de $f_i\ (x)$. No método NBI, estes valores podem ser usados para normalizar as funções objetivo, principalmente quando as mesmas são representadas por escalas ou unidades diferentes. De maneira

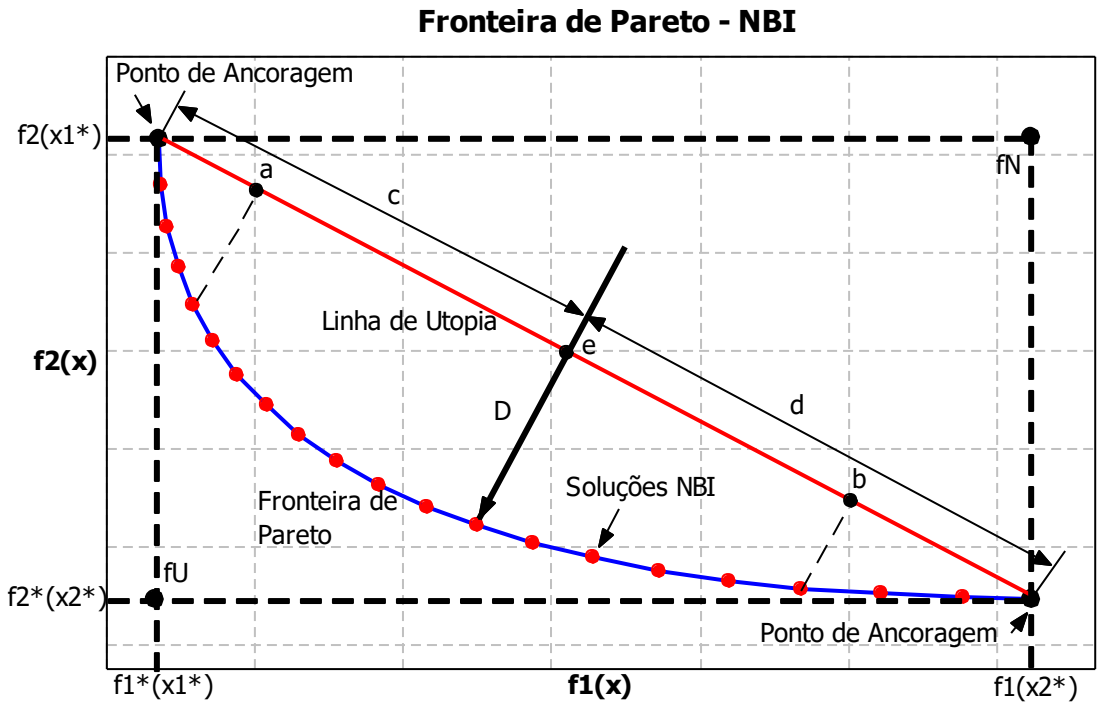
semelhante, escrevendo o conjunto de ótimos individuais em um vetor, tem-se $f^U = \left[f_1^*\left(x_1^*\right) \quad \ldots, \quad f_i^*\left(x_i^*\right) \quad \ldots, \quad f_m^*\left(x_m^*\right) \right]^T$. Este vetor é denominado **Ponto de Utopia**. Do mesmo modo, agrupando-se os valores máximos (não-ótimos) de cada função objetivo tem-se $f^N = \left[f_1^N \quad \ldots, \quad f_i^N \quad \ldots, \quad f_m^N \right]^T$. Este vetor é denominado de **Pontos Nadir** (JIA e IERAPETRITOU, 2007; UTYUZHNIKOV et al., 2009). Usando estes dois conjuntos de pontos extremos, a normalização das funções objetivo pode ser obtida como:

$$\bar{f}(x) = \frac{f_i(x) - f_i^U}{f_i^N - f_i^U} \qquad i = 1, \ldots, m \tag{13}$$

Esta normalização conduz, consequentemente, à normalização da matriz *Payoff*, $\bar{\Phi}$. De acordo com Vahidinasab e Jadid (2010), as combinações convexas de cada linha da matriz *Payoff*, $\bar{\Phi}$ formam a "Envoltória Convexa de Mínimos Individuais" ou CHIM (*Convex Hull of Individual Minima*), ou ainda, a **Linha de Utopia** (UTYUZHNIKOV et al., 2009).

Ressalta-se que uma distribuição igualmente espaçada de pontos ao longo da linha de utopia não garante uma distribuição uniforme de pontos na fronteira de Pareto. A **Figura 8** ilustra os principais elementos associados à otimização multiobjetivo. Os pontos de ancoragem representam as soluções individuais de duas funções $f_i^*\left(x_i^*\right)$(JIA e IERAPETRITOU, 2007; Utyuzhnikov et al., 2009). Os pontos a, b e e são calculados a partir da matriz payoff escalonada, $\bar{\Phi} w_i$. Considerando um conjunto de valores convexos para os pesos, *w*, tem-se que Φw_i representará um ponto na linha de utopia. Fazendo $\hat{n}$ denotar um vetor unitário normal à linha de utopia nos pontos Φw_i na direção da origem; então, $\Phi w + D\hat{n}$, com $D \in \mathrm{R}$, representará o conjunto de pontos naquela normal (BRITO et al., 2014; JIA e IERAPETRITOU, 2007).

Figura 7 - Método da *Interseção Normal à Fronteira* (NBI)



Fonte: Brito et al. (2014).

O ponto de interseção desta normal com a fronteira da região viável que for mais próximo da origem corresponderá à maximização da distância entre a linha de utopia e a Fronteira de Pareto. Desse modo, o método NBI pode escrito como um problema de programação não-linear restrita, tal que:

$$\begin{aligned} &\underset{(\mathbf{x},t)}{\text{Max}} \quad D \\ &subject\ to: \ \overline{\Phi} w + D\hat{n} = \overline{F}(\mathbf{x}) \\ &\qquad\qquad \mathbf{x} \in \Omega \end{aligned} \tag{14}$$

O problema de otimização representado pelo sistema de equações (14) pode ser resolvido iterativamente para diferentes valores de *w*, o que cria, por conseguinte, uma Fronteira de Pareto igualmente espaçada. Uma escolha comum proposta por Jia e Ierapetritou (2007) é fazer $w_n = 1 - \sum_{i=1} w_i$. Por uma questão de simplificação, o parâmetro conceitual **D** pode ser algebricamente eliminado da Eq. (14), dado que ele está tanto na função objetivo quanto nas restrições de igualdade. Para o caso bidimensional, esta expressão simplificada pode ser reescrita como:

$$
\begin{aligned}
&Min\ \ \bar{f}_1(\mathbf{x}) \\
&s.t.:\ \bar{f}_1(\mathbf{x}) - \bar{f}_2(\mathbf{x}) + 2w - 1 = 0 \\
&\qquad g_j(\mathbf{x}) \geq 0 \\
&\qquad 0 \leq w \leq 1
\end{aligned}
\tag{15}
$$

Onde $\bar{f}_1(\mathbf{x})$ e $\bar{f}_2(\mathbf{x})$ representam duas funções objetivo escalonadas (normalizadas).

3.0 METODOLOGIA

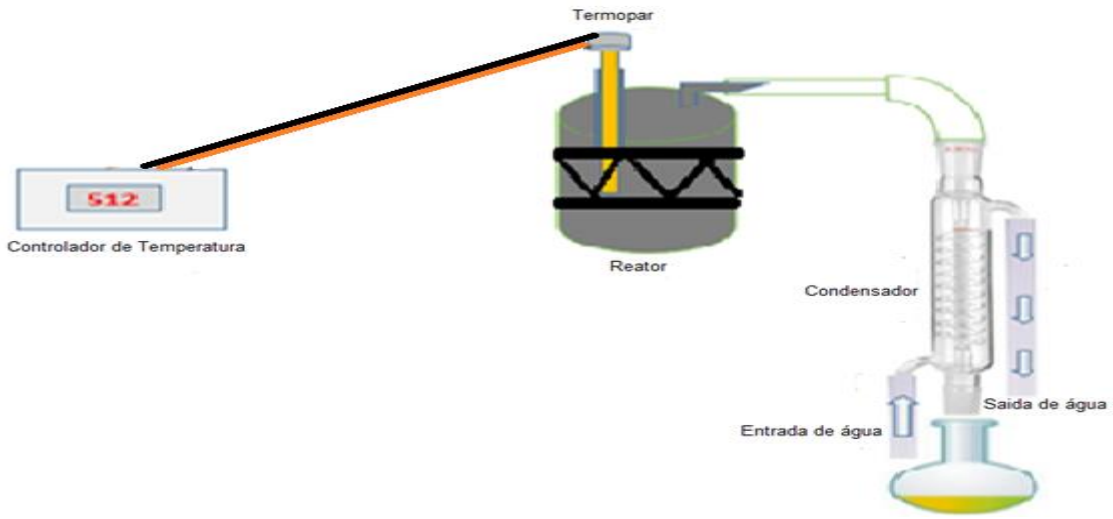
3.1 Materiais

O insumo para produção do óleo combustível neste trabalho, foi o polipropileno reciclado de ponteiras utilizadas em micropipetas coletadas nos laboratórios de Engenharia Química do Campus Alto Paraopeba da Universidade Federal de São João del Rei. As ponteiras foram fragmentadas de forma que a granulometria final foi de 12 *Mesh* (1,68 mm). O Caulim PA utilizado como catalizador foi o de número CAS 1332-58-7 adquirido a partir da Sigma Aldrish. Para análise de Difração de raios X do Caulim foi utilizado o difratometro de raios X (XRD – 6000 Simadzu).

O reator de pirólise foi projetado e construído artesanalmente para atender este projeto tendo diâmetro de 272mm e 341mm de altura com um volume útil de 550Ml; possui uma saída lateral em sua parte superior para coleta dos gases produzidos durante o processo de pirólise. O reator é composto de uma resistência de 5000W do tipo colar para aquecer o reator, com um controlador *Proporcional Integral Diferencial* (PID) modelo M5 da marca KOEL acoplado em um termopar do tipo K.

Os gases gerados durante o processo de pirólise passam por um condensador refrigerado por água (temperatura ambiente). O líquido produzido no processo é recolhido para conhecer sua massa e volume conforme previsto no experimento. Este processo é demonstrado na Figura 8.

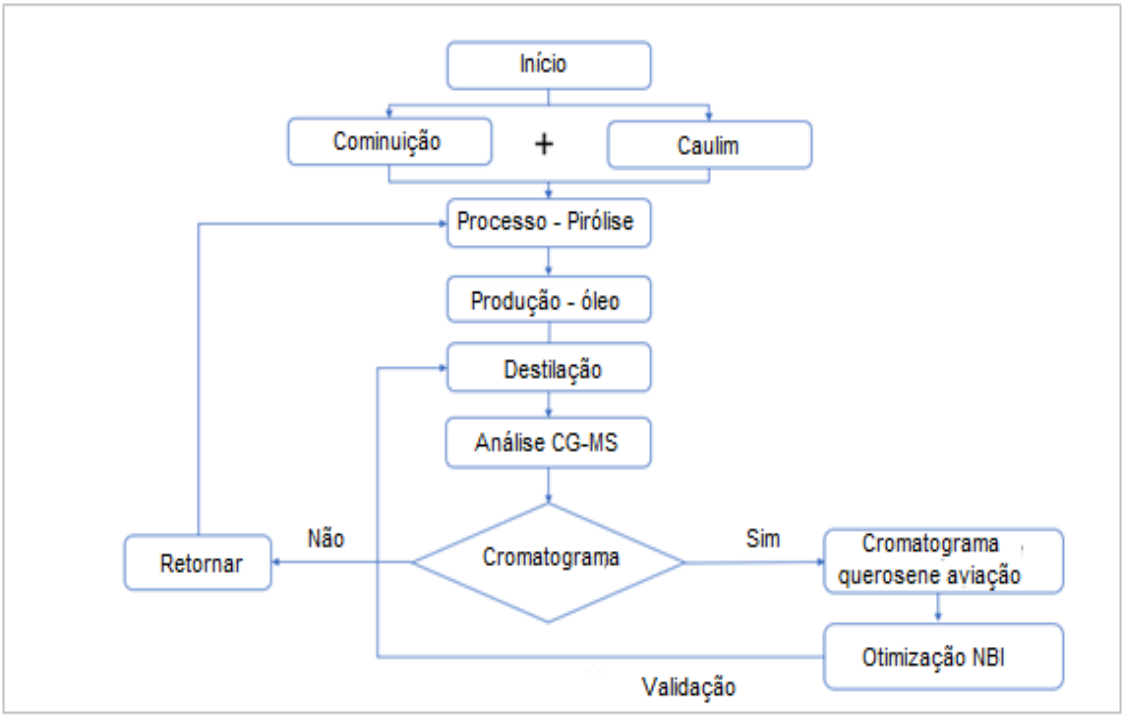
Figura 8 - Processo de produção de Óleo de Pirólise



3.2 Métodos

Para calibragem do sistema foram realizados quatro experimentos com 50g de polipropileno e com temperaturas de 325, 425, 450 e 475ºC respectivamente, em todos os testes o tempo de processo foi de 90min com rampa de aquecimento de 20ºC/mim. Foi possível verificar que a produção de gás foi pouca bem como a obtenção de óleo, sendo que parte do material ficou retido no interior do reator. Após análises e pesquisas bibliográficas foi definido os parâmetros de trabalho e desenvolvido o fluxograma para desenvolvimento do processo conforme demonstrado na **Figura 9**.

Figura 9 - Fluxograma do Desenvolvimento do processo de pirolise



3.2.1 Cominuição do Polipropileno pós-consumo

Os polipropilenos utilizados nos ensaios de pirólise foram fragmentados com auxílio de um fragmentador modelo K3 marca Arno com alimentação 110 volts. Após fragmentados foram separados por granulometria em peneiras de (14 e 12 Mesh), sendo utilizado o polipropileno retido na peneira de 12 Mesh (1,68 mm). A fragmentação é apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Preparação do material

Do material fragmentado (PP) foi pesado (50gr) em balança analítica para serem utilizados nos 13 experimentos a serem realizados de acordo com uma superfície de resposta *Central Composite* Design (CCD) para dois fatores (rampa de aquecimento e massa de catalisador. Juntamente com o PP foi incorporado massa de Caulim (catalisador) de acordo com a matriz experimental. O processo de preparação do material a ser inserido na unidade de pirólise é demonstrado na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Arranjo *Central Composite Design*

Ordem Padrão	Massa de Caulim	Rampa de Aquecimento
1	5.00	20.00
2	22.50	20.00
3	5.00	40.00
4	22.50	40.00
5	1.38	30.00
6	26.12	30.00
7	13.75	15.86
8	13.75	44.14
9	13.75	30.00
10	13.75	30.00
11	13.75	30.00
12	13.75	30.00
13	13.75	30.00

3.2.2 Ensaios de Pirólise

Os ensaios de pirólise foram realizados no laboratório de mestrado da UFSJ – Unidade Ouro Branco – MG. O esquema da unidade é representado na **Figura 10**, formado pelo reator de pirólise. A alimentação do reator foi realizada na sua parte superior com 50g de material (PP) a ser pirolisado juntamente com frações de caulim conforme pré-definido na **Tabela5**. No reator, foi introduzido um termopar modelo “K” para possibilitar o

acompanhamento da temperatura no interior do mesmo. O sistema foi então ligado; e um controlador da marca KOEL possibilitando realizar a programação do tempo de processo (min) e rampa de elevação da temperatura (ºC/min). A temperatura de trabalho foi fixada em 512ºC para todos os experimentos de acordo com o planejamento experimental.

A pressão de trabalho foi a atmosférica. O gás gerado foi condensado em um sistema com água em circulação a uma temperatura ambiente; o óleo obtido na condensação foi acondicionado em frascos e armazenados. O tempo de processo foi de 90 minutos para todos os ensaios após o reator atingir o estado estacionário da temperatura.

Cabe ressaltar que as reações ocorrem de forma rápida, justificando a escolha experimental e foco nas variáveis pré-definidas do processo. Após o tempo de processo era inserido no interior do reator nova batelada contendo PP e Caulim. O Produto obtido ao final da pirólise era pesado e colocado em frascos para conhecer seu volume; através destes dados era obtido o rendimento do processo.

3.2.3. Planejamento de Experimentos

Afim de otimizar o modelo gerado através da superfície de resposta CCD foi utilizado algoritmo *Normal Boundary Intersection* (NBI) desenvolvido pelos pesquisadores Das and Dennis, (1996), de forma que fosse maximizado o rendimento e concomitante com minimização da diferença entre o padrão analisado no CG-MS e o óleo. Assim, foi criado uma matriz experimental na condição de 2xn experimentos fatoriais, cinco pontos centrais e cinco pontos axiais, sendo “n” o número de fatores utilizados no projeto. Primeiramente foram realizados os experimentos fatoriais juntamente com os pontos centrais afim de verificar a curvatura do modelo, e posteriormente os pontos axiais para a conclusão da superfície de resposta.

3.2.4 Métodos de quantificação das respostas

Considerando que o sistema possui uma única saída do reator e que não há perdas em qualquer área ou conexão, pode-se validar a equação para balanço de massa.

$$m_{Saída} - m_{Entrada} = 0 \qquad (16)$$

Onde $m_{Entrada}$ é a massa de material plástico (PP) a ser pirolisado. Porém como informado anteriormente, o gás gerado da reação de pirólise não foi coletado. Assim pode-

se definir as diferenças de massa de todas as partes do sistema, calculara a massa de gás gerada através da Equação 17.

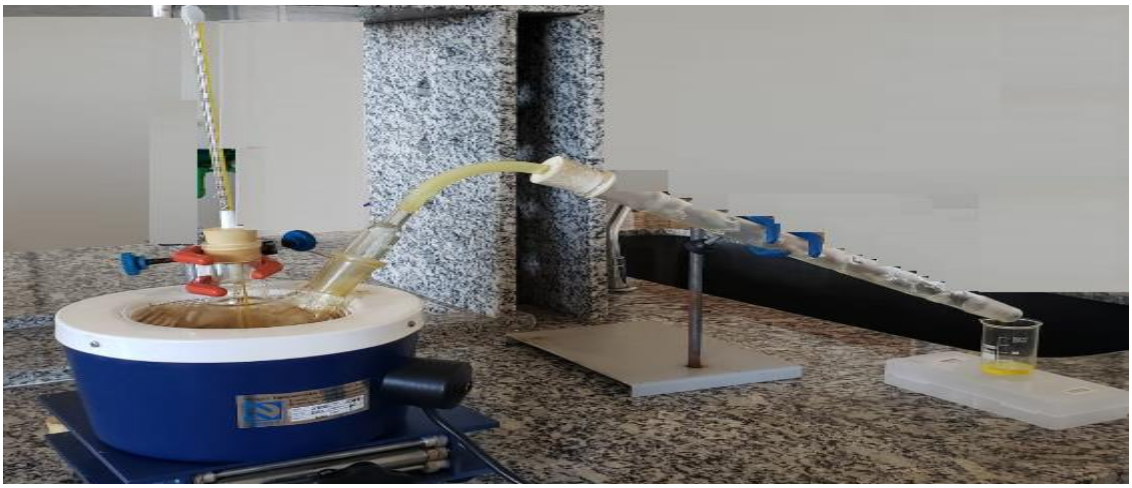
$$m_{Saída} - m_{Entrada} = m_{gases} \quad (17)$$

O rendimento de óleo condensado foi definido utilizando a Equação 18, que considera a relação da massa do líquido obtido ao final do processo pela massa da matéria prima (PP) carregada no processo.

$$\text{Rendimento de óleo condensado (\%)} = \frac{\text{Massa do líquido}}{\text{Massa da Mat. Prima}} \times 100 \quad (18)$$

Para cada um dos experimentos o óleo bruto gerado foi reprocessado em um sistema de destilação a temperatura de 230 a 250°C; mostrado na **Figura 11**.

Figura 11 - Processo de Destilação do óleo de pirólise



Essa faixa de temperatura foi utilizada a fim de separar do óleo bruto em um material mais leve que aproximasse ao querosene de aviação, acaso pudesse fazer parte do óleo pirolisado. Os fatores foram escolhidos de acordo com os trabalhos desenvolvidos na literatura (Erawati et al., 2020 e Luo et al., 2020). Através de CG-MS Agilent 7820 coluna C18 foi possível identificar a maior proximidade do óleo comparando as áreas dos picos com padrões de diesel, gasolina e querosene de aviação. Além disso também como resposta foi utilizado rendimento da reação determinada em termos da Equação 16.

$$Rendimento = \frac{massa\ de\ óleo}{massa\ PP} \times 100 \quad (16)$$

Onde massa de PP corresponde a massa de polipropileno sempre constante em todos os experimentos de 50g.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado, o volume, rendimento e massa específica do óleo gerado no processo foi analisado primeiramente a partir de um planejamento fatorial com cinco pontos centrais. Neste contexto, foi possível a partir de análise de variância e algoritmo de regressão *Ordinary Least Square (OLS)* a verificação da significância de cada um dos fatores estuados, bem como suas interações conforme apresentado na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Matriz Experimental Fatorial

Fatores				Respostas		
Ensaio	Massa Caulim g	Rampa aquecimento ºC	Volume óleo mL	Massa g	Massa específica $g.cm^{-1}$	Rendimento %
1	5	20	30	23,404	0,780	60
2	22,5	20	33	25,917	0,785	66
3	5	40	30	22,911	0,764	60
4	22,5	40	24	18,488	0,770	48
5	13,75	30	23	20,184	0,878	46
6	13,75	30	19,5	15,047	0,772	39
7	13,75	30	22	17,27	0,785	44
8	13,75	30	23,05	22,96	0,996	46,1
9	13,75	30	22	17,013	0,773	44

A partir da **Tabela 5** foi possível verificar que rampas de aquecimento menores favorecem maiores volumes de óleo após 90 minutos de pirólise. Isso pode estar relacionado com o aquecimento gradativo do meio reacional favorece maior aquecimento do gás gerado, e consequentemente aumentando a condensação (HE et al., 2021). Esse fato foi estudado primeiramente por Farouki (1986), quando determinou o calor específico de solos de diferentes granulometrias e com isso determinou uma equação que presumiria a capacidade de aquecimento volumétrico de um sólido conforme apresentado na equação 19.

$$C = \rho \times c_p \qquad \text{(Eq.19)}$$

Onde ρ, representa a massa específica e c_p o calor específico de determinado mineral. Na **Tabela 6** são apresentados os dados referentes a análise de variância do processo, bem como os coeficientes do modelo linear para o arranjo fatorial. E na **Tabela 7** análises de regressão.

Tabela 6 - Análise de variância para processo de pirólise

Fonte	GL	SS	MS	F-Value	P-Value
Modelo	4	162,474	40,618	19,55	0,007
Linear	2	22,500	11,250	5,41	0,073
Massa Caulim	1	2,250	2,250	1,08	0,357
Rampa aquecimento	1	20,250	20,250	9,74	0,035
2-Interações	1	20,250	20,250	9,74	0,035
Massa Caulim*Rampa aquecimento	1	20,250	20,250	9,74	0,035
Curvatura	1	119,724	119,724	57,61	0,002
Erro	4	8,312	2,078		
Total	8	170,786			

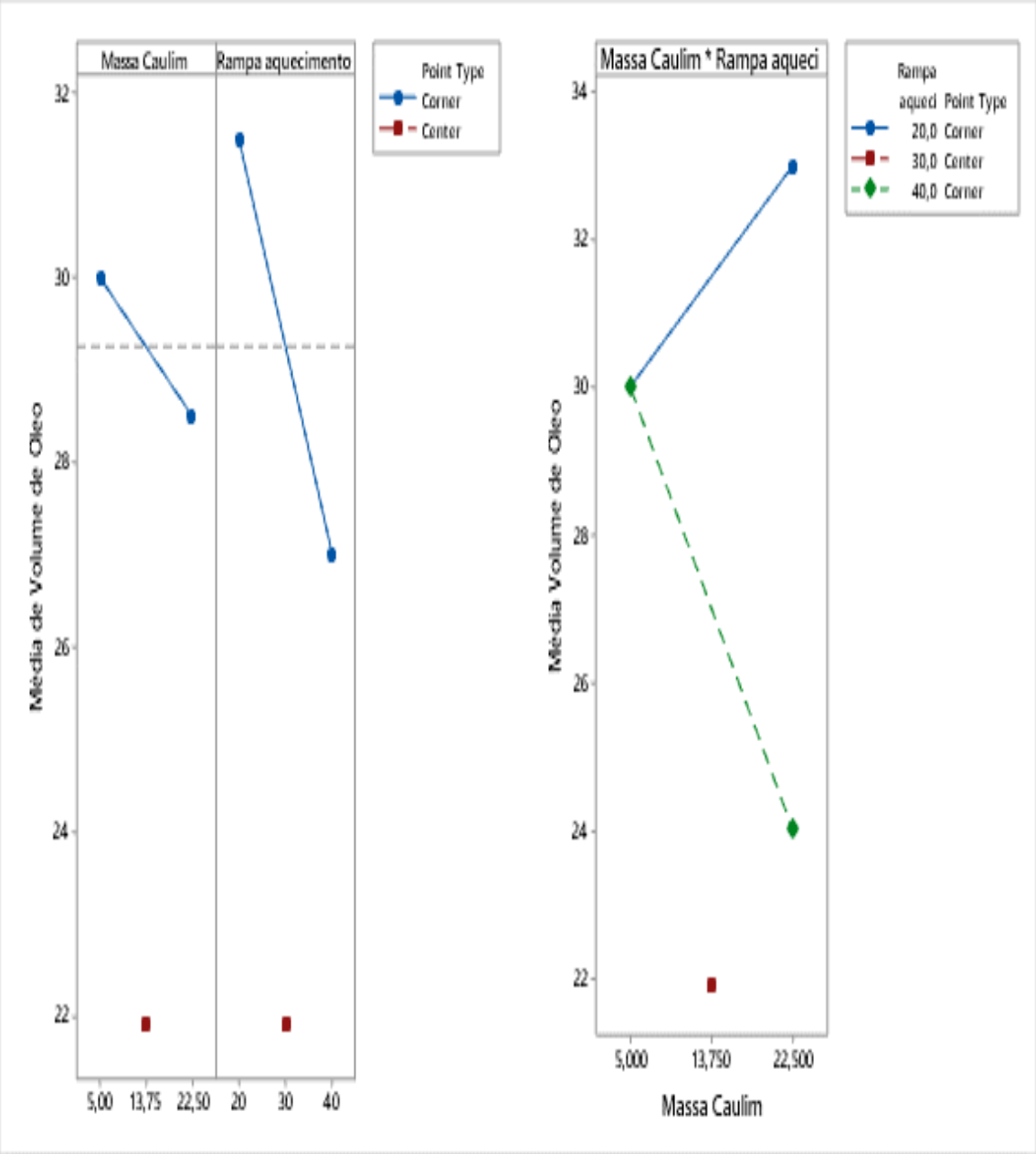
Tabela 7 - Análise de regressão para processo de pirólise

Termo	Efeito	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constante		29,250	0,721	40,58	0,000	
Massa Caulim	-1,500	-0,750	0,721	-1,04	0,357	1,00
Rampa aquecimento	-4,500	-2,250	0,721	-3,12	0,035	1,00
Massa Caulim*Rampa aquecimento	-4,500	-2,250	0,721	-3,12	0,035	1,00
Ct Pt		-7,340	0,967	-7,59	0,002	1,00

O modelo o qual foi proposto inicialmente a partir do arranjo fatorial, possui curvatura, e por isso considera-se que os níveis utilizados para cada um dos fatores estão em uma região experimental sob efeito de uma inflexão. O ajuste do modelo foi de 90,25%. Segundo Myers et al., (2013), modelos com ajustes acima de 70% desde que dentro do contexto experimental favorável, podem ser considerados fidedignos.

A partir das **Tabelas 6** e **7** foi possível verificar que inicialmente no arranjo fatorial somente a rampa de aquecimento e a interação quadrática foram significantes ao processo com valor de p-value menor que o nível de significância de 0,05. Neste contexto, a partir da análise de regressão torna-se possível verificar que o aumento gradativo da rampa de aquecimento, pode conduzir a menores volumes de óleo gerado durante processo de pirólise, visto sinal negativo do coeficiente. Apesar da massa de caulim não ser significante para o modelo linear do arranjo fatorial, também é possível verificar que a interação entre massa de caulim e a rampa de aquecimento foi significativa, com valor de p-value de 0,035. Neste contexto, é possível com a conclusão do modelo quadrático de superfície de resposta que esse fator possa vir a ser significativo para o processo. Os efeitos principais bem como suas interações estão apresentados na **Figura 12**.

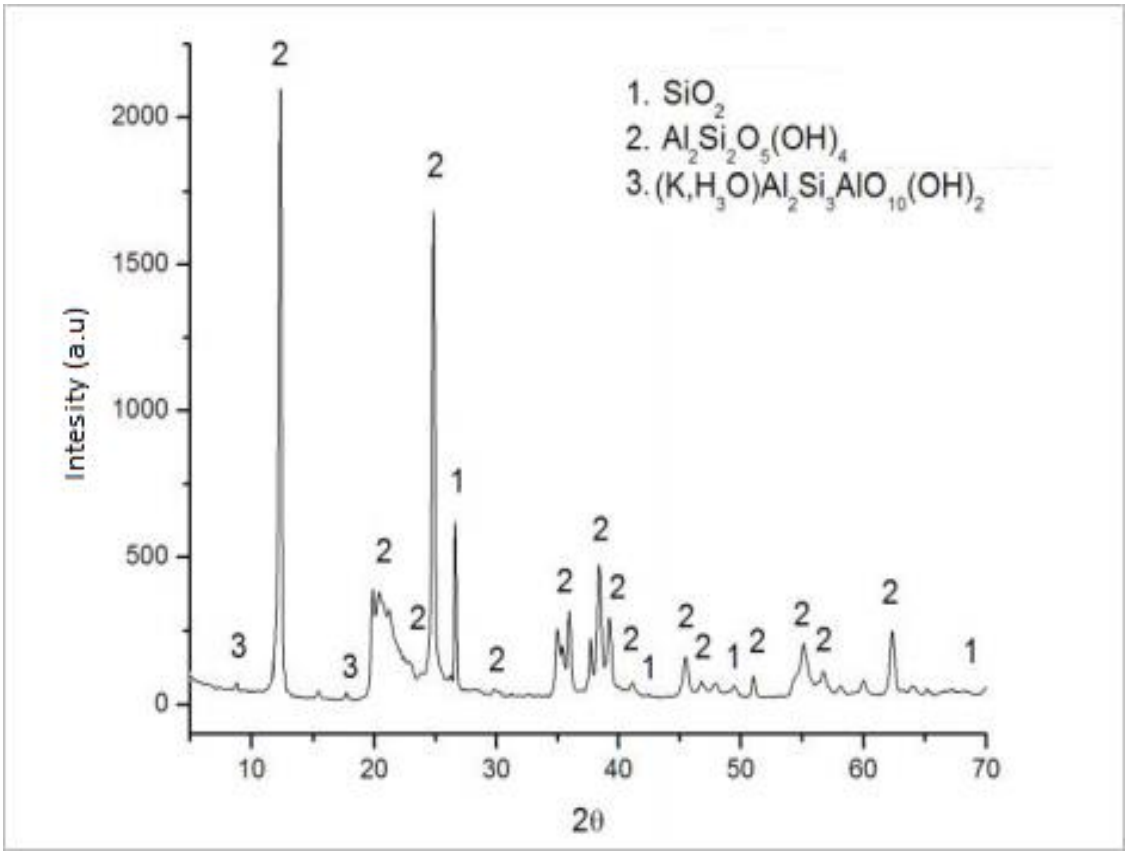
Figura 12 - Gráfico de efeitos principais e interações



A **Figura 12** demonstra que o uso de maiores massas de caulim com rampas de aquecimento mais altas, são fatores que podem prejudicar a produção de óleo. Novamente, segundo Farouki (1986), com aumento de massa de um catalisador com baixa condutividade térmica em um sistema de pirólise, torna-se necessário uma redução na taxa de aquecimento, de forma que durante o processo de fusão do material polimérico o catalisador esteja devidamente aquecido para que o gás seja mantido em temperaturas elevadas. Isso, faz com que, as temperaturas de pirólise possam ser reduzidas, e com isso redução de custo e maiores seletividades e rendimentos da reação (ZHANG et al., 2021). O caulim utilizado como

catalisador nos experimentos foi submetido a análise de raios X para verificar sua composição, e o resultado está demonstrado na **Figura 13**.

Figura 13 - Análise de Difração dos Raios-X do Caulim.



Os picos apresentados no difratograma que representam a caulinita; demonstram que este pode ser utilizado como catalisador, visto que em processos petroquímicos de craqueamento o teor de caulinita influência diretamente na eficiência da separação das frações de derivados de petróleo. Isto porque o sítio ativo do caulim são formados principalmente por sítios ácidos de alumínio tetraédrico (LUO et al., 2020), que podem favorecer o craqueamento com redução da temperatura do reator de pirolise (CZAJCZYNSKA et al., 2017). A influência significante do catalisador pode ser verificada a partir da análise de variância (ANOVA) relacionada com a superfície de resposta para ambas as repostas conforme apresentado na **Tabela 8 e Tabela 9.**

Tabela 8 - ANOVA para Rendimento

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Modelo	5	731.363	146.273	52.44	0.000
Linear	2	244.108	122.054	43.76	0.000
Massa Caulim	1	218.325	218.325	78.28	0.000
Rampa de aquecimento	1	25.783	25.783	9.24	0.019
Quadrado	2	175.908	87.954	31.53	0.000
Massa Caulim * Massa Caulim	1	123.890	123.890	44.42	0.000
Rampa de aquecimento * Rampa de aquecimento	1	74.004	74.004	26.53	0.001
2-Interação de forma	1	311.346	311.346	111.63	0.000
Massa Caulim * Rampa de aquecimento	1	311.346	311.346	111.63	0.000
Erro	7	19.524	2.789		
Falta de ajuste	3	11.052	3.684	1.74	0.297
Erro puro	4	8.472	2.118		
Total	12	750.887			

Tabela 9 - ANOVA para resposta comparação das áreas do CG

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Fonte	5	25258035568	5051607114	75771.88	0.000
Modelo	2	7135491735	3567745867	53514.62	0.000
Linear	1	4374579287	4374579287	65616.76	0.000
Massa Caulim	1	2760912448	2760912448	41412.47	0.000
Rampa de aquecimento	2	18122342232	9061171116	135913.57	0.000
Quadrado	1	25847473	25847473	387.70	0.000
Massa Caulim * Massa Caulim	1	17965944736	17965944736	269481.25	0.000
Rampa de aquecimento * Rampa de aquecimento	1	201601	201601	3.02	0.126
2-Interação de forma	1	201601	201601	3.02	0.126
Massa Caulim * Rampa de aquecimento	7	466680	66669		
Erro	3	172068	57356	0.78	0.564
Falta de ajuste	4	294612	73653		
Erro puro	12	25258502248			

Pode-se verificar nas **Tabelas 8 e 9** o valor de p-value foi menor que o nível de significância, ou seja, menor que 0,05. Um dos grandes desafios quando da utilização do processo de pirólise para produção de óleo combustíveis é justamente a baixa condutividade térmica dos polímeros utilizados como matéria prima (LECHLEITNER et al., 2021) e consequentemente a necessidade de temperaturas elevadas de operação do reator, inclusive para manter o meio reacional mais fluido possível para que o catalisador possa realmente atuar em grande parte de sua área superficial.

A viscosidade, portanto, pode interferir na distribuição homogênea do polímero fundido na disposição espacial do reator. No entanto, afim de diminuir a energia de ativação do sistema de pirólise de forma que seja possível elevados rendimentos com satisfatória seletividade, é possível favorecer um aumento na entropia do sistema termodinamicamente

fechado, visando garantir uma fusão do material polimérico no reator mais homogênea e com isso conseguir melhores produtividades de gases condensáveis, principalmente da classe dos aromáticos. Termodinamicamente a entropia pode ser enunciada como segue a **Equação 20**.

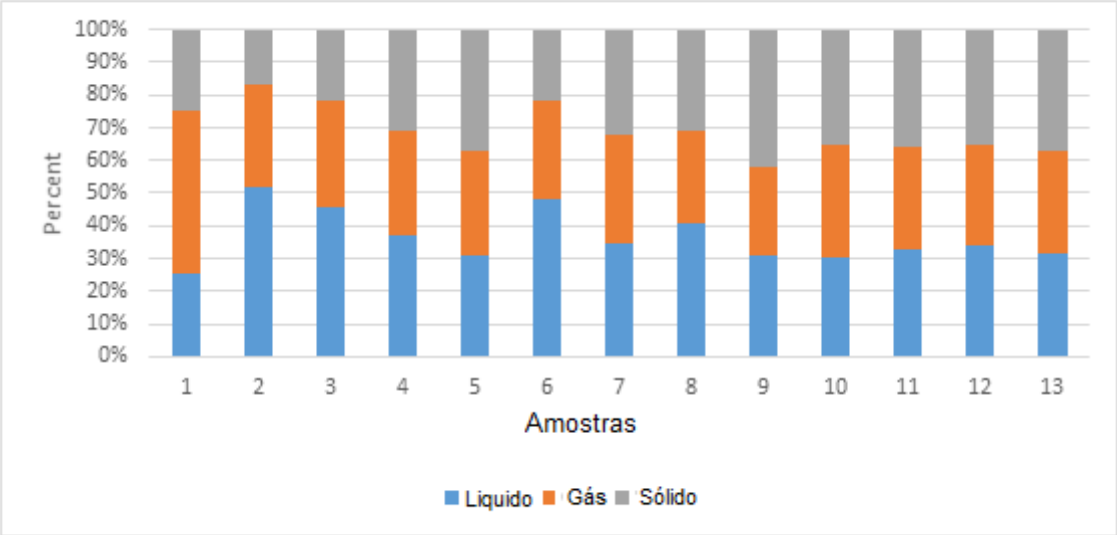
$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{20}$$

Onde dS representa a diferencial da entropia, dQ a diferencial do fluxo de calor associado ao reator e proveniente da resistência elétrica e T a temperatura do meio reacional.

Considerando que o reator de pirólise é isolado com material refratário a fim de diminuir as trocas térmicas com o meio externo, e considerando constante a temperatura no estado estacionário de 512°C, uma alternativa para aumento de entropia foi a modificação no fluxo de calor do sistema com inserção de caulim. Assim, como a variação do fluxo de calor está relacionado com o calor especifico da mistura PP e caulim, considerando que o calor especifico do PP em relação ao caulim é cerca de 100 vezes menor, um acréscimo de massa de caulim pode ajudar no aumento da condutividade térmica do sistema racional e, portanto, aumento da entropia, favorecendo melhor decomposição do polímero em compostos de pesos moleculares maiores. O coeficiente do fator massa de caulim na função de regressão estimada pelo *Ordinary Least Square* (OLS) determinado a partir do modelo do CCD em termo da resposta rendimento foi de + 2,126, indicando que o aumento da massa favorece o rendimento.

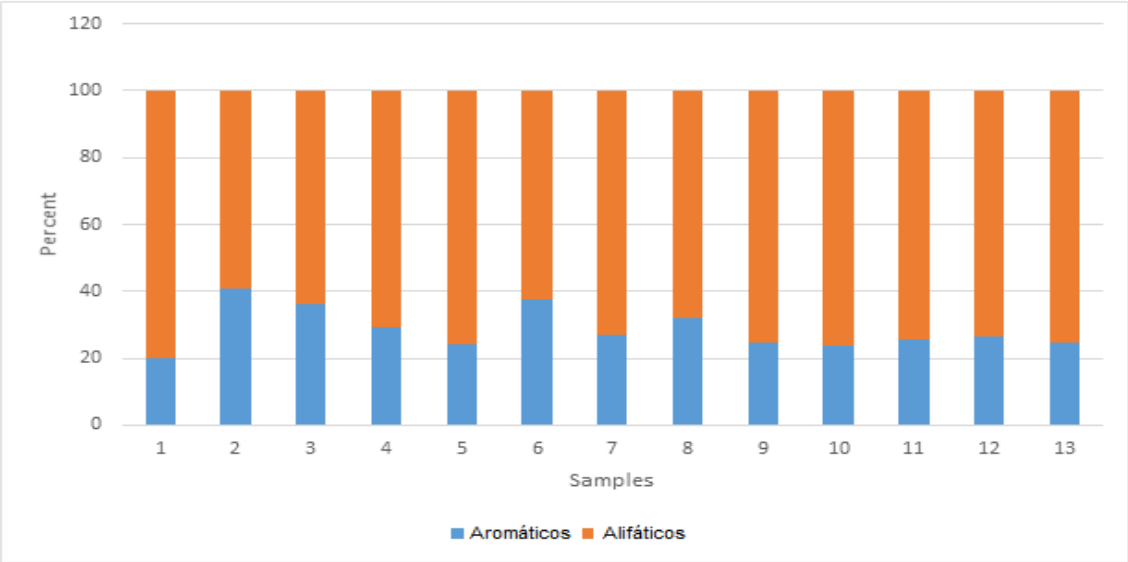
Apesar do rendimento em uma reação ser uma resposta de interesse em processos de pirólise, há uma restrição que deve ser considerada em termos de seletividade reacional, que necessita de um melhor direcionamento do mecanismo racional a fim de condicionar uma produção de determinado composto de interesse comercial em percentuais majoritários. Neste contexto a análise de CG-MS demonstrou que a pirólise para todos os experimentos produziu cromatogramas descritos em um intervalo referente a compostos orgânicos com números de carbono entre $C_{6\text{-}18}$, bem como a distribuição de líquido, gás e sólidos conforme **Figura 14.**

Figure 14 - Distribuição das fases nos experimentos



Dentre os compostos condensados do óleo bruto extraído a partir da pirólise após a destilação foi possível estimar a partir da análise de CG-MS, para cada um dos experimentos o percentual de compostos aromáticos e alifáticos presentes. O aumento de compostos aromáticos no óleo, pode favorecer consideravelmente a qualidade do combustível através da melhoria na propriedade de octanagem. A **Figura 15** apresenta a relação para cada experimento dos teores dos diferentes grupos orgânicos.

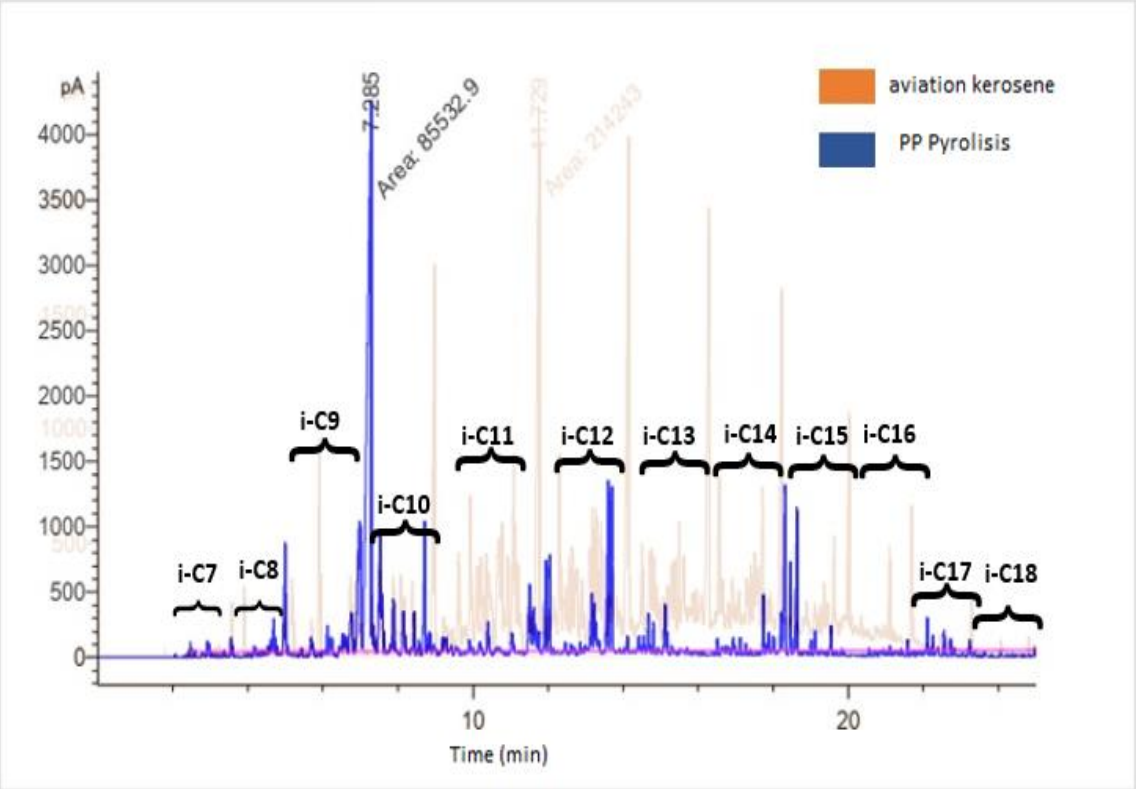
Figura 15 - Relação entre grupos alifáticos e aromáticos para os experimentos



De forma ainda paliativa é possível verificar que os maiores percentuais de compostos aromáticos a partir da **Figura 15** se deve a maiores massas de caulim utilizadas na experimentação, referentes aos experimentos 2 e 6. Ainda quando se compara esse

intervalo de compostos orgânicos do óleo pirolisado com o padrão de querosene de aviação é possível verificar que todos os picos contidos no óleo fazem parte do padrão querosene, porém alguns com concentrações inferiores conforme apresentado na **Figura 16.**

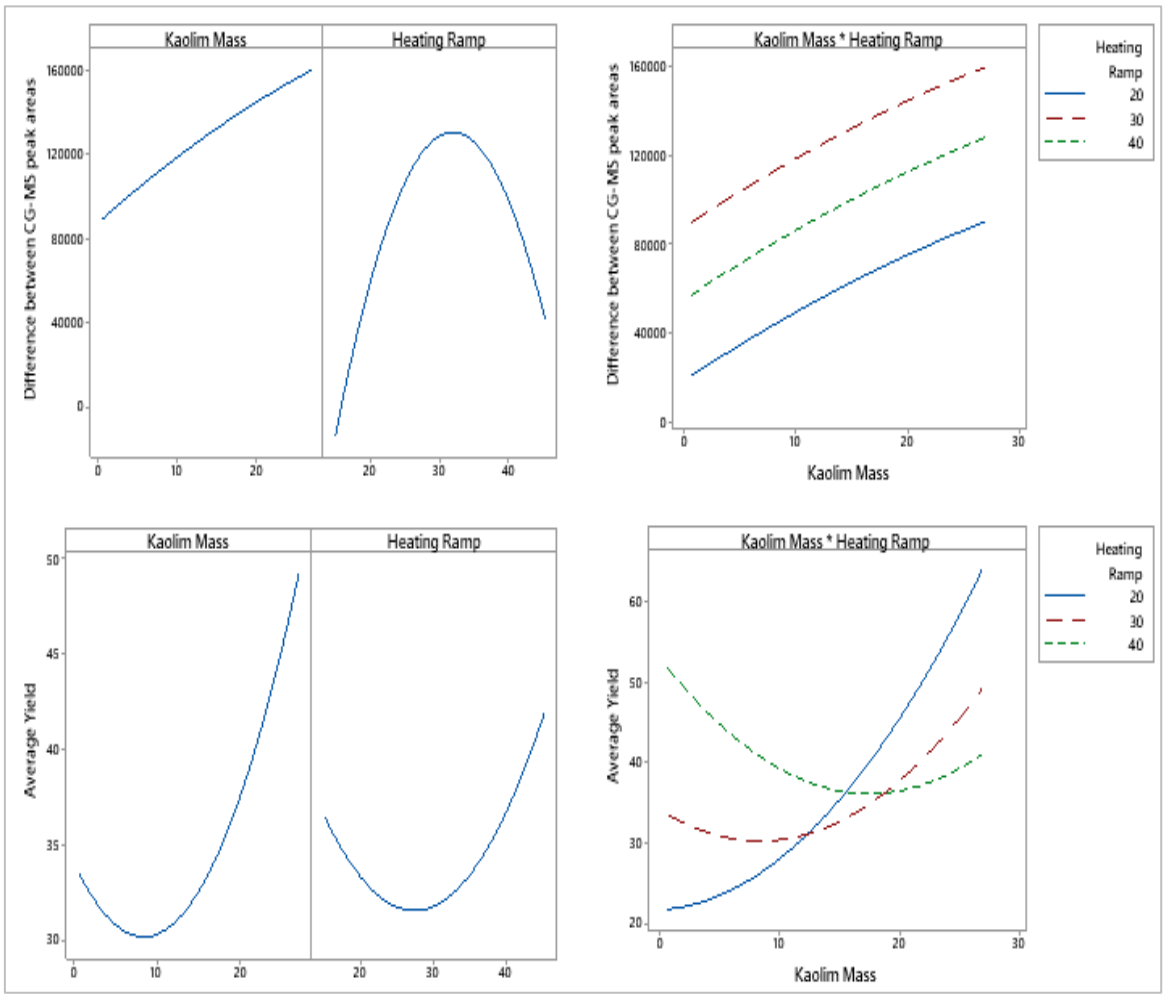
Figura 16 - Comparação entre Cromatogramas óleo de pirolise e querosene de aviação



Os compostos aromáticos que possuem maior números de carbonos interligados por insaturações em anéis possuem pontos de vaporização mais elevados que os compostos alifáticos. Assim, é possível verificar pela **Figura 16** quando se compara os cromatogramas do óleo de pirolise com o padrão querosene que há necessidade da redução da concentração do composto orgânico referente ao pico entre C9 e C10 e ao mesmo tempo aumento de alguns picos referentes aos intervalos C11, C12, C13, C14, C15 e C16.

A partir da **Figura 16**, é possível prever que os compostos com pesos moleculares maiores que são separados pelo CG-MS em tempos maiores, possuem concentrações bem inferiores em relação ao padrão querosene, o que favorece o aumento da razão entre as áreas totais de cada um dos cromatogramas, aumentado a seletividade para geração de querosene de aviação. De forma análoga a resposta rendimento de acordo com a elevada capacidade calorifica do caulim, há um aumento no fluxo de calor no interior do reator o que favorece a formação na pirolise de compostos de cadeias carbônicas menores conforme apresentado na **Figura 17.**

Figura 17 - Gráfico de efeitos principais e interações para rendimento e comparação das áreas dos picos do CG-MS



A própria interação entre a massa de caulim e a rampa de aquecimento para a resposta de comparação das áreas dos picos do CG-MS demonstra que menores massas de caulim e menores rampas favorecem a melhor sobreposição entre os cromatogramas do óleo de pirólise e querosene de aviação.

Sendo assim, é possível enunciar um problema *trade off* onde o aumento do rendimento desfavorece a seletividade para geração de querosene de aviação que será resolvido de forma concomitante a partir do algoritmo NBI.

4.1. Mecanismo Reacional

De acordo com o mecanismo reacional proposto por Kruse et al., (2003), a primeira fase de fissão da cadeia pode acontecer de forma reversível podendo ocorrer o fenômeno da recombinação e consequentemente a diminuição do rendimento da pirólise. A partir da **Figura 17** também é possível prever que o aumento da rampa de aquecimento até valor de

33°C/min desfavorece a seletividade da reação determinada a partir de CG-MS., no entanto, acima desse valor de rampa de aquecimento, há um favorecimento da seletividade que pode ser explicada devido ao direcionamento da reação para lado da formação de produtos (menor número de mols) através do aumento de vapor no sistema e consequentemente o aumento da pressão. As próximas etapas são caracterizadas pela hidrogenação de cadeias carbônicas, que pode ser estabelecido pela caulinita estrutura presente no caulim. Neste contexto, amostras de caulim com maiores áreas superficiais podem conduzir a melhor processo de seletividade, visto que a reação de superfície pode ocorrer de forma mais restrita.

4.2. Otimização das Respostas

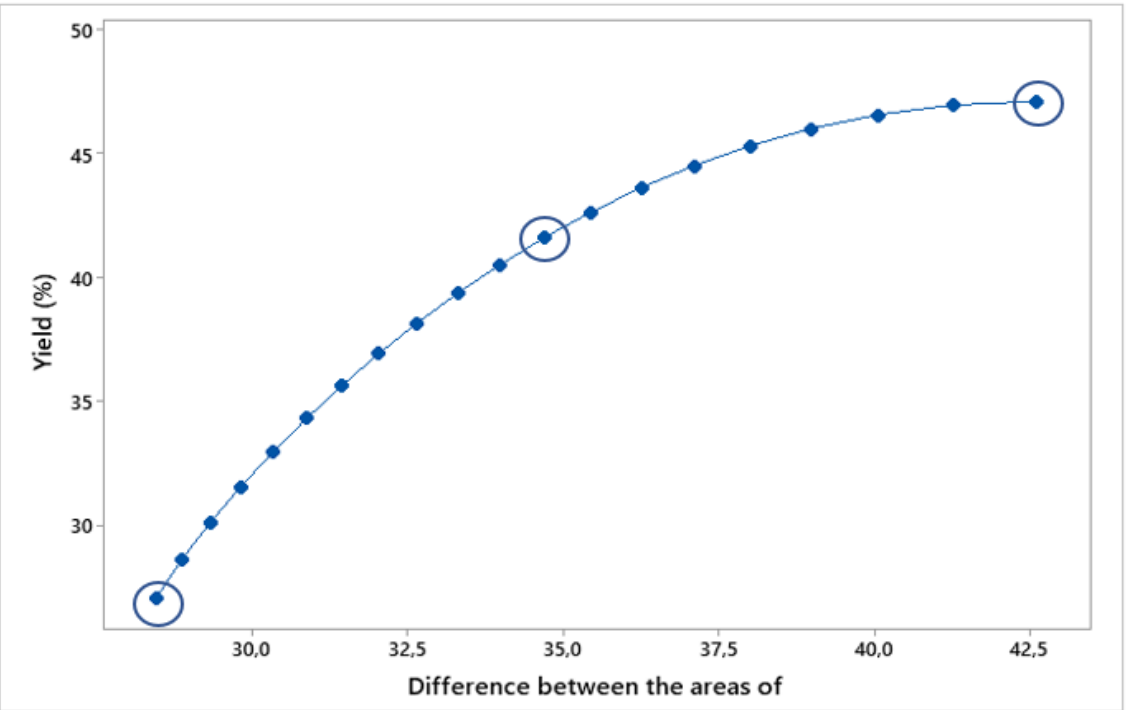
A otimização de ambas respostas de forma concomitante foi realizada segundo algoritmo NBI a partir da construção da Fronteira de Pareto (Pinto et al., 2019). Essa fronteira apresenta inúmeros *setups* de processo que serão utilizados posteriormente para validação do processo. A **Tabela 10** apresenta as respostas otimizadas bem como os *setups* de cada um dos fatores.

Tabela 10 - Valores otimizados pelo NBI para respostas das diferenças entre as áreas CG-MG e rendimentos (%) e configurações para cada par de respostas

Produção (%)	Diferença entre as áreas CG-MG (%)	Massa caulim (g)	Rampa de aquecimento (°C/min)
47.09	42.61	22.73	24.03
46.95	41.26	22.14	23.00
46.56	40.08	21.54	22.15
46.00	39.00	20.94	21.43
45.31	38.02	20.33	20.81
44.50	37.11	19.72	20.28
43.61	36.26	19.10	19.82
42.63	35.46	18.48	19.43
41.59	34.71	17.85	19.09
40.49	33.99	17.21	18.80
39.34	33.31	16.55	18.57
38.14	32.66	15.89	18.38
36.90	32.04	15.20	18.24
35.61	31.45	14.50	18.16
34.28	30.89	13.77	18.13
32.92	30.35	13.00	18.16
31.52	29.83	12.18	18.26
30.07	29.34	11.30	18.46
28.58	28.88	10.31	18.80
27.03	28.47	9.12	19.37

A fronteira de Pareto para solução *trade off* do problema biobjetivo relacionado a **Tabela 10** segue na **Figura 18.**

Figura 18 Fronteira de Pareto para rendimento e comparação das áreas picos CG-MS



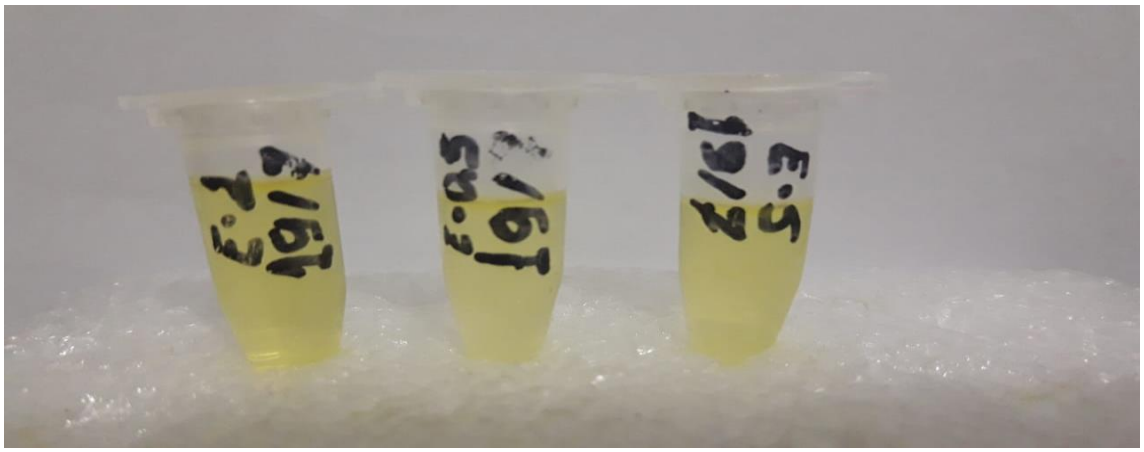
A fim de validar a otimização foram escolhidos três pontos na Fronteira como apresentado nos círculos na **Figura 18**. Esses pontos foram executados nos *setups* apresentados na **Tabela 11.**

Tabela 11 - Configurações escolhidas para validação da otimização

Produção **(%)**	***Diferença entre as áreas*** **CG-MG (%)**	***Massa caulim*** **(g)**	***Rampa de aquecimento*** **(°C/min)**
47.09	42.61	22.73	24.03
40.49	33.99	17.21	18.80
27.03	28.47	9.12	19.37

Os números de três repetições necessárias para a validação foram determinados a partir do teste *power sample size*, atribuindo o valor de 0,8 para o poder do teste. Os óleos extraídos nos três experimentos após a destilação estão representados na **Figura 19**.

Figura 19 - Detalhe do óleo de pirolise nas condições otimizadas NBI após processo de destilação



Os valores das duas respostas para comparação das áreas dos cromatogramas e rendimento estão apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12 – Diferença entre as áreas do CG-MG (%)

Rendimento médio (%)	**SD***	Diferença entre as áreas CG-MG (%)	**SD***	Massa caulim (g)	Rampa de aquecimento (°C/min)
45.03	0.32	41,87	0.02	22.73	24.03
38.07	0.65	32.68	0.03	17.21	18.80
26.98	0.28	25.46	0.03	9.12	19.37

A partir dos dados da validação foi possível verificar que as médias de ambas as respostas experimentais são estatisticamente iguais às médias do NBI. Na condição experimental otimizada e validada de rampa de temperatura e massa do catalisador 19,37°C /min e 9,12g, uma análise TG-DTA demonstrou que a primeira decomposição exotérmica do PP ocorre a 161 ° C como na mesma condição experimental sem o uso de caulim. a temperatura era de 171,6 ° C. Essa redução de temperatura no processo de pirólise pode influenciar na redução de custos do processo, principalmente quando se trata de atribuição escalar do processo.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na geração do óleo de pirólise do polipropileno foram satisfatórios pois indicaram que é possível obter produto de valor agregado; porém, os parâmetros precisam ser ajustados, bem como realizar melhorias na captação dos gases gerados para conseguir aumentar a seletividade e rendimento líquido do material produzido. O processo mostrou benefícios da utilização da pirólise para produção de óleo como alternativa viável ambientalmente como reciclagem do polipropileno.

Foi possível através de CG-MS constatar que o óleo obtido a partir da pirólise do PP utilizando como catalisador o caulim se assemelha ao querosene de aviação. A presença de caulim possibilitou o aumento da capacidade calorifica do sistema reacional e com isso aumentando a taxa de vaporização do polímero. No entanto, foi necessário a otimização do sistema de reação visando um maior rendimento e ao mesmo tempo maior seletividade, que foi possível a partir do algoritmo NBI. A partir da Análise Termogravimétrica (TG-DTA) foi possível verificar uma redução da temperatura de 10°C da degradação do polipropileno fazendo uso de catalisador e assim, favorecendo o direcionamento da reação de forma que possa produzir maior quantidade de compostos aromáticos utilizando uma rampa de 19.37°C/min e uma massa de caulim de 9,12 g.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. (2015). Perfil Plástico - Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. *Associação Brasileira Da Indústria Do Plástico*, *1*, 18.

ABIPLAST. (2018). Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2017. *Abiplast -Associação Brasileira Da Indústria Do Plástico*, 45. http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf

ABRELPE. (2019). Panorama Dos Sólidos. *Panorama Dos Resíduos Sólidos No Brasil 2018/2019*, 68. www.abrelpe.org.br

ABRELPE. (2020). Panorama dos Resíduos no Brasil 2020. *Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE*, 51. https://abrelpe.org.br/panorama-2020/

Akubo, K., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2019). Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *Journal of the Energy Institute*, *92*(1), 195–202. https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.009

Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, *197*(1408), 177–198. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084

Almeida, D., & Marque, M. de F. (2015). Thermal and Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Plastic Waste in Semi. *Polimeros*, *26*(1), 1–8.

Aminu, I., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2020). Hydrogen from Waste Plastics by Two-Stage Pyrolysis/Low-Temperature Plasma Catalytic Processing. *Energy and Fuels*, *34*(9), 11679–11689. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02043

ANCAT. (2019). Anuário da reciclagem 2017-2018. *Associação Nacional Dos Catadores e Catadoras de Materiais Reciclaveis*, 1–56. https://ancat.org.br/wp-content/uploads/2019/09/Anuário-da-Reciclagem.pdf

Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *364*(1526), 1977–1984. https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304

Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, *115*, 308–326. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037

Attique, S., Batool, M., Yaqub, M., Goerke, O., Gregory, D. H., & Shah, A. T. (2020). Highly efficient catalytic pyrolysis of polyethylene waste to derive fuel products by novel polyoxometalate/kaolin composites. *Waste Management and Research*, *38*(6), 689–695. https://doi.org/10.1177/0734242X19899718

Banoriya, D., Purohit, R., & Dwivedi, R. K. (2017). Advanced Application of Polymer based Biomaterials. *Materials Today: Proceedings*, *4*(2), 3534–3541. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.244

Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, *91*(2–3), 87–102. https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0

Brito, T. G., Paiva, A. P., Ferreira, J. R., Gomes, J. H. F., & Balestrassi, P. P. (2014). A normal boundary intersection approach to multiresponse robust optimization of the surface roughness in end milling process with combined arrays. *Precision Engineering*, *38*(3), 628–638. https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2014.02.013

Cai, N., Xia, S., Li, X., Sun, L., & Bartocci, P. (2021). Influence of the ratio of Fe/Al2O3 on waste polypropylene pyrolysis for high value-added products. *Journal of Cleaner Production*, *315*(July), 1–4. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128240

Canevarolo Jr, S, V. (2006). Ciência dos Polímeros. *Artliber Editora*, *2ª edição*, 277.

Chen, Z., Zhang, X., Yang, F., Peng, H., Zhang, X., Zhu, S., & Che, L. (2021). Deactivation of a Y-zeolite based catalyst with coke evolution during the catalytic pyrolysis of polyethylene for fuel oil. *Applied Catalysis A: General*, *609*(July 2020), 117873. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117873

Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A. J., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, *3*, 171–197. https://doi.org/10.1016/j.tsep.2017.06.003

Czernik, S., & Bridgwater, A. V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy and Fuels*, *18*(2), 590–598. https://doi.org/10.1021/ef034067u

Das, I., & Dennis, J. E. (1998). Normal-Boundary Intersection: A New Method for Generating the Pareto Surface in Nonlinear Multicriteria Optimization Problems. *SIAM Journal on Optimization*, *8*(3), 631–657. https://doi.org/10.1137/S1052623496307510

De Paoli, M. A. (2009). *ADITIVAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS.* (pp. 60–158). Editora Artliber.

Erawati, E., Hamid, & Martenda, D. (2020). Kinetic study on the pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) waste using kaolin as catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *778*(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012071

Eze, W. U., Madufor, I. C., Onyeagoro, G. N., Obasi, H. C., & Ugbaja, M. I. (2021). Study on the effect of Kankara zeolite-Y-based catalyst on the chemical properties of liquid fuel from mixed waste plastics (MWPs) pyrolysis. *Polymer Bulletin*, *78*(1), 377–398. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03116-4

Fakhrhoseini, S. M., & Dastanian, M. (2013). Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. *Journal of Chemistry*, *September*. https://doi.org/10.1155/2013/487676

Farouki, O. T. (1986). Thermal Properties of Soils. *CRREL Monograph (US Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory)*. https://doi.org/10.1119/1.1424590

Fivga, A., & Dimitriou, I. (2018). Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment. *Energy*, *149*, 865–874. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.094

Franchetti, S. M. M., & Marconato, J. C. (2006). Biodegradable polymers - A partial way for decreasing the amount of plastic waste. *Quimica Nova*, *29*(4), 811–816. https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000400031

Gala, A., Guerrero, M., Guirao, B., Domine, M. E., & Serra, J. M. (2020). Characterization and Distillation of Pyrolysis Liquids Coming from Polyolefins Segregated of MSW for Their Use as Automotive Diesel Fuel. *Energy and Fuels*, *34*(5), 5969–5982.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00403

Gama Vieira, G. E., Mendes Pedroza, M., Fernandes de Sousa, J., & Mendes Pedroza, C. (2011). O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*, *12*(17), 81–96. https://doi.org/10.31514/rliberato.2011v12n17.p81

Giraldi Renata, G. A. (2019). Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. *Https://Www.Wwf.Org.Br/?70222/Brasil-e-o-4-Pais-Do-Mundo-Que-Mais-Gera-Lixo-Plastico*, 1–6. https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico.%0Ahttps://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico

Goodship, V. (2007). Plastic recycling. *Science Progress*, *90*(4), 245–268. https://doi.org/10.3184/003685007X228748

Gopinath, S., Devan, P. K., & Pitchandi, K. (2020). Production of pyrolytic oil from ULDP plastics using silica-alumina catalyst and used as fuel for di diesel engine. *RSC Advances*, *10*(61), 37266–37279. https://doi.org/10.1039/d0ra07073d

Gourmelon, G., Mármol, Z., Páez, G., Rincón, M., Araujo, K., & Aiello, C. (2015). Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. *Revista Tcnocientifica URU*, *April 2016*, 1–7.

He, S., Xu, Y., Zhang, Y., Bell, S., & Wu, C. (2021). Waste plastics recycling for producing high-value carbon nanotubes: Investigation of the influence of Manganese content in Fe-based catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, *402*(July 2020). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123726

Hu, Q., Tang, Z., Yao, D., Yang, H., Shao, J., & Chen, H. (2020). Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co-pyrolysis of real-world plastic and tyre wastes. *Journal of Cleaner Production*, *260*, 121102. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121102

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, *106*(9), 4044–4098. https://doi.org/10.1021/cr068360d

Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. *Energies*, *5*(12), 4952–5001. https://doi.org/10.3390/en5124952

Jia, Z., & Ierapetritou, M. G. (2007). Generate Pareto optimal solutions of scheduling problems using normal boundary intersection technique. *Computers and Chemical Engineering*, *31*(4), 268–280. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2006.07.001

Joseph, P. V., Rabello, M. S., Mattoso, L. H. C., Joseph, K., & Thomas, S. (2002). Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, *62*(10–11), 1357–1372. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00080-5

Kahlow, S. (2007). *Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos*. 115.

Kiang, J. K. Y., Uden, P. C., & Chien, J. C. W. (1980). Polymer reactions-Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, *2*(2), 113–127. https://doi.org/10.1016/0141-3910(80)90033-6

Kimura, L. M. (2009). Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. *Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia*, 105. https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15138/1/ly.pdf.

Kumar, S., Prakash, R., Murugan, S., & Singh, R. K. (2013). Performance and emission analysis of blends of waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste HDPE with diesel in a CI engine. *Energy Conversion and Management*, *74*, 323–331. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.05.028

Kumar, S., & Singh, R. K. (2011). Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. In *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (Vol. 28, Issue 4, pp. 659–667). https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000400011

Landim, A. P. M., Bernardo, C. O., Martins, I. B. A., Francisco, M. R., Santos, M. B., & De Melo, N. R. (2016). Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. *Polimeros*, *26*, 82–92. https://doi.org/10.1590/0104-1428.1897

Lechleitner, A. E., Schubert, T., Hofer, W., & Lehner, M. (2021). Lumped kinetic modeling of polypropylene and polyethylene co-pyrolysis in tubular reactors. *Processes*, *9*(1), 1–15. https://doi.org/10.3390/pr9010034

Luo, W., Hu, Q., Fan, Z. yi, Wan, J., He, Q., Huang, S. xiong, Zhou, N., Song, M., Zhang, J. chao, & Zhou, Z. (2020). The effect of different particle sizes and HCl-modified kaolin on catalytic pyrolysis characteristics of reworked polypropylene plastics. *Energy*, *213*, 119080. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119080

Maity, A., Chaudhari, S., Titman, J. J., & Polshettiwar, V. (2020). Catalytic nanosponges of acidic aluminosilicates for plastic degradation and CO2 to fuel conversion. *Nature Communications*, *11*(1). https://doi.org/10.1038/s41467-020-17711-6

Mariappan, M., Panithasan, M. S., & Venkadesan, G. (2021). Pyrolysis plastic oil production and optimisation followed by maximum possible replacement of diesel with bio-oil/methanol blends in a CRDI engine. *Journal of Cleaner Production*, *312*(March), 127687. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127687

Mendes, E. B. M. L. C. (2004). Introdução A Polímeros. *Editora Edgard Blucher Ltda*, *2ª edição*, 1 of 187.

Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Khan, H., Ismail, I. M. I., Dhavamani, J., Gardy, J., Hassanpour, A., & Nizami, A. S. (2019). Catalytic pyrolysis of plastic waste: Moving toward pyrolysis based biorefineries. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 7, Issue MAR). https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00027

Montgomery, D. C. (2009). Design and Analysis of Experiments. In *Catalysis from A to Z*. https://doi.org/10.1002/9783527809080.cataz11063

Murata, K., Sato, K., & Sakata, Y. (2004). Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *71*(2), 569–589. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.08.010

Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2013). Response Surface Methodoly: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9). https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Njuguna, J., Silva, F., & Sachse, S. (2011). *Nanocomposites for vehicle structural applications*. *751671*, 1–25.

Oliveira, M. L. de, Cabral, L. L., Leite, M. C. A. M., & Marques, M. R. C. (2009). Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. *Polímeros*, *19*(4), 297–304. https://doi.org/10.1590/s0104-14282009000400009

Oliveira, R. T. de. (2016). No Title'DEGRADAÇÃO TERMOCATALÍTICA DE MISTURAS DE POLIOLEFINAS E BIOMASSA. In *Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química*. UFRJ.

Pan, F., Lu, X., Yan, Y., & Wang, T. (2017). Synthesis of nano/micro scale ZSM-5 from kaolin and its catalytic performance. *Kinetics and Catalysis*, *58*(5), 541–548. https://doi.org/10.1134/S0023158417050184

Panda, A. K., Alotaibi, A., Kozhevnikov, I. V., & Shiju, N. R. (2020). Pyrolysis of Plastics to Liquid Fuel Using Sulphated Zirconium Hydroxide Catalyst. *Waste and Biomass Valorization*, *11*(11), 6337–6345. https://doi.org/10.1007/s12649-019-00841-4

Paradela, F. M. R. (2012). *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*. 290.

Parku, G. K., Collard, F. X., & Görgens, J. F. (2020). Pyrolysis of waste polypropylene plastics for energy recovery: Influence of heating rate and vacuum conditions on composition of fuel product. *Fuel Processing Technology*, *209*(July), 36–38. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106522

Pedroza, M. M., Gomes, M. C. F. de A., Paz, E. C. da S., Pedrosa, A. L., Viera, G. E. G., & Soares, J. E. M. (2017). Aproveitamento Energético De Resíduos Sólidos Urbanos Em Processo De Pirólise. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, *6*(2). https://doi.org/10.5380/rber.v6i2.46577

Prabir Basu. (2012). Biomass gasification and pyrolysis. In *Comprehensive Renewable Energy* (Vol. 5). https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00514-X

Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, *69*, 24–58. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044

Rahimi, S., Yousefi, M. R., & Rostamizadeh, M. (2021). Metal-doped high silica ZSM-5 nanocatalyst for efficient conversion of plastic to value-added hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, *191*, 109653. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109653

Roland Geyer, kara Lavender Law, J. R. J. (2017). *Science Journals — AAAS _ Enhanced Reader.pdf* (p. 1 of 5).

Sahu, J.N., .K. Mahalik; Ho Kim Nam; Tan Yee Ling; Teoh Swee Woon; Muhammad Shahimi bin Abdul Rahman; Y.K. Mohanty; N.S. Jayakumar; and S.S. (2012). Feasibility Study for Catalytic Cracking of Waste Plastic to Produce Fuel Oil with Reference to Malaysia and Simulation using ASPEN Plus. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *33*, 676–680.

Sang Woo, L. J. B. H. W. W. T. M. K. (2000). Recovery of tertiary resources from residual polymers via pyrolysis. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, *45*, 480–481.

Scheirs, John; Kaminsky, W. (2006). Wiley Series in Polymer Science. In *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. https://doi.org/10.1002/0470021543.fmatter

Shafaghat, H., Lee, H. W., Tsang, Y. F., Oh, D., Jae, J., Jung, S. C., Ko, C. H., Lam, S. S., & Park, Y. K. (2019). In-situ and ex-situ catalytic pyrolysis/co-pyrolysis of empty fruit

bunches using mesostructured aluminosilicate catalysts. *Chemical Engineering Journal*, *366*(February), 330–338. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.055

Silva, E., Vieira, R., Martinez, J., Haikal, M., Rocha, M., & VilasBoas, C. (2012). Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis - Volume 1*, *May 2016*, 1200.

Spinacé, M. A. da S., & De Paoli, M. A. (2005). A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, *28*(1), 65–72. https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000100014

Srinivasan, S., Saifee, A., Begum, S. S., & Baran, A. (2021). Experimental investigation on the influence of novel catalyst in co-pyrolysis of polymeric waste : Characterization of oil and preparation of char reinforced composites. *Journal of Cleaner Production*, *316*(March), 128225. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128225

Tekin, K., Akalin, M. K., Kadi, C., & Karagöz, S. (2012). Catalytic degradation of waste polypropylene by pyrolysis. *Journal of the Energy Institute*, *85*(3), 150–155. https://doi.org/10.1179/1743967112Z.00000000029

Thahir, R., Altway, A., Juliastuti, S. R., & Susianto. (2019). Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column. *Energy Reports*, *5*, 70–77. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2018.11.004

Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J., & Vom Saal, F. S. (2009). Our plastic age. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *364*(1526), 1973–1976. https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0054

Utyuzhnikov, S. V., Fantini, P., & Guenov, M. D. (2009). A method for generating a well-distributed Pareto set in nonlinear multiobjective optimization. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, *223*(2), 820–841. https://doi.org/10.1016/j.cam.2008.03.011

Vahidinasab, V., & Jadid, S. (2010). Normal boundary intersection method for suppliers' strategic bidding in electricity markets: An environmental/economic approach. *Energy Conversion and Management*, *51*(6), 1111–1119. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.019

Vidal, D. B. (2017). *Estudo da influência das condições de pirólise de compósito de PEBD/Al na produção de hidrocarbonetos*. UFES.

Watts, N., Amann, M., Arnell, N., Ayeb-Karlsson, S., Beagley, J., Belesova, K., Boykoff, M., Byass, P., Cai, W., Campbell-Lendrum, D., Capstick, S., Chambers, J., Coleman, S., Dalin, C., Daly, M., Dasandi, N., Dasgupta, S., Davies, M., Di Napoli, C., Dominguez-Salas, P., Drummond, P., Dubrow, R., Ebi, K.L., Eckelman, M., Ekins, P., Escobar, L. E., Georgeson, L., Golder, S., Grace, D., Graham, H., Haggar, P., Hamilton, I., Hartinger, S., Hess, J., Hsu, S.C., Hughes, N., Jankin Mikhaylov, S., … Montgomery, H., Costello, A. (2021). The 2020 report of the Lancet Countdown on health and climate change: responding to converging crises. *Lancet*, *2667*(20), 1–82.

Williams, E. A., & Williams, P. T. (1997). The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *70*(1), 9–20. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<9::AID-JCTB700>3.0.CO;2-E

Zhang, H., Wang, G., Wang, J., & Xue, Q. (2021). Low-temperature treatment of polyethylene plastics and semi-coke mixture and CO2 gasification of finely ground products. *Fuel*, *285*(September 2020), 119215.

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119215