

Analysis of the energy feasibility of chemical recycling of plastic waste by simulating the pyrolysis process using Aspen Plus®

Análise da viabilidade energética da reciclagem química de resíduos plásticos por meio da simulação do processo de pirólise utilizando Aspen Plus®

Article Info:

Article history: Received 2021-01-20 / Accepted 2021-05-24 / Available online 2021-05-25

doi: 10.18540/jcecv17iss2pp12578-01-19e

Taiza Cassia Anunciato

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0134-8837>

Centro Universitário FEI, Brasil

E-mail: taanunciato@gmail.com

Vitória Cazarini

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6788-4571>

Centro Universitário FEI, Brasil

E-mail: vitoria_cazarini@hotmail.com

Yamila Guadalupe Toro Fernandez

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6004-8511>

Centro Universitário FEI, Brasil

E-mail: yamila.toro@hotmail.com

Nathalia Lara de Moraes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8870-7515>

Centro Universitário FEI, Brasil

E-mail: n.lara.97@uol.com.br

Ivan Carlos Franco*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4811-8158>

Centro Universitário FEI, Brasil

E-mail: icfranco@fei.edu.br

Igor Ocasaque de Freitas Balieiro Miraldo “in memoriam”

Centro Universitário FEI, Brasil

Resumo

No presente trabalho foram realizadas simulações visando comparar os resultados obtidos, em termos de composições dos produtos, com aqueles encontrados na literatura para esse tipo de reação, e ainda avaliar a influência desses resultados na capacidade energética dos produtos. As simulações foram realizadas com o auxílio do software de simulação Aspen Plus®, simulando a operação em um Reator de Gibbs. As condições de pressão e temperatura simuladas, que corresponderam àquelas usadas na literatura para viabilizar a comparação de resultados, foram alteradas de modo a se identificar a influência das mesmas no processo. Os dados gerados nas simulações foram analisados e a partir deles foi possível determinar como condições ideais de pressão e temperatura 382 °C e 0,14 MPa; além da composição ideal de cada polímero a ser alimentada no reator (51% PE, 41% PP e 8% PS); a autossuficiência do processo, em termos energéticos, utilizando a corrente gasosa dos produtos da pirólise para gerar energia capaz de fundir a corrente de alimentação do reator e suprir a necessidade energética do mesmo e a capacidade do sistema de produzir trabalho útil, via aplicação de um ciclo Otto, no valor de 3,615 kW/kg.

Palavras-chave: Reciclagem química. Pirólise. Resíduos plásticos.

Abstract

In the present work simulations were performed to compare the results obtained, in terms of product compositions, with those present in the literature for this type of reaction and also to evaluate the influence of these results on the energy capacity of the products. The simulations were performed with the aid of Aspen Plus® simulation software, simulating the operation in a Gibbs Reactor. The simulated pressure and temperature conditions, which corresponded to those used in the literature to enable the comparison of results, were altered in order to identify their influence on the process. The data generated in the simulations was analyzed and, based on it, we were able to determine as ideal conditions of pressure and temperature 382 °C and 0.14 MPa; in addition to the ideal composition of each polymer to be fed into the reactor (51% PE, 41% PP and 8% PS); the energy self-sufficiency of the process, using the gaseous stream of pyrolysis products to generate energy capable of melting the reactor supply current and supplying the energy requirement of the reactor: and the system's ability to produce useful work, through the application of an Otto cycle, in the amount of 3,615 kW / kg.

Keywords: Chemical recycling. Pyrolysis. Plastic waste.

1. Introdução

A sociedade moderna vive de uma forma que demanda um elevado consumo de energia que vai desde aplicações domésticas e industriais até serviços e transportes. Para suprir essa necessidade energética são utilizados principalmente combustíveis fósseis como o petróleo (31,9%), gás natural (22,1%) e carvão (27,1%); além da contribuição de energias renováveis como a energia hidrelétrica (2,5%) e a energia de biomassa (9,8%); entre outras variando de país a país, Figura 1A, (EPE, 2016). Junto a esta demanda energética tem-se a evolução progressiva da produção de lixo no meio urbano, principalmente dos resíduos plásticos sendo os maiores produtores de plástico a China, com 23,9% da produção total; Europa (20,4%); EUA, Canadá e México (19,9%) e Ásia (15,8%). O Brasil é responsável por 2,0% da produção mundial, dos quais os mais consumidos são o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC), enquanto a América Latina é responsável por 2,9%, Figura 1B, (Branskem, 2017).

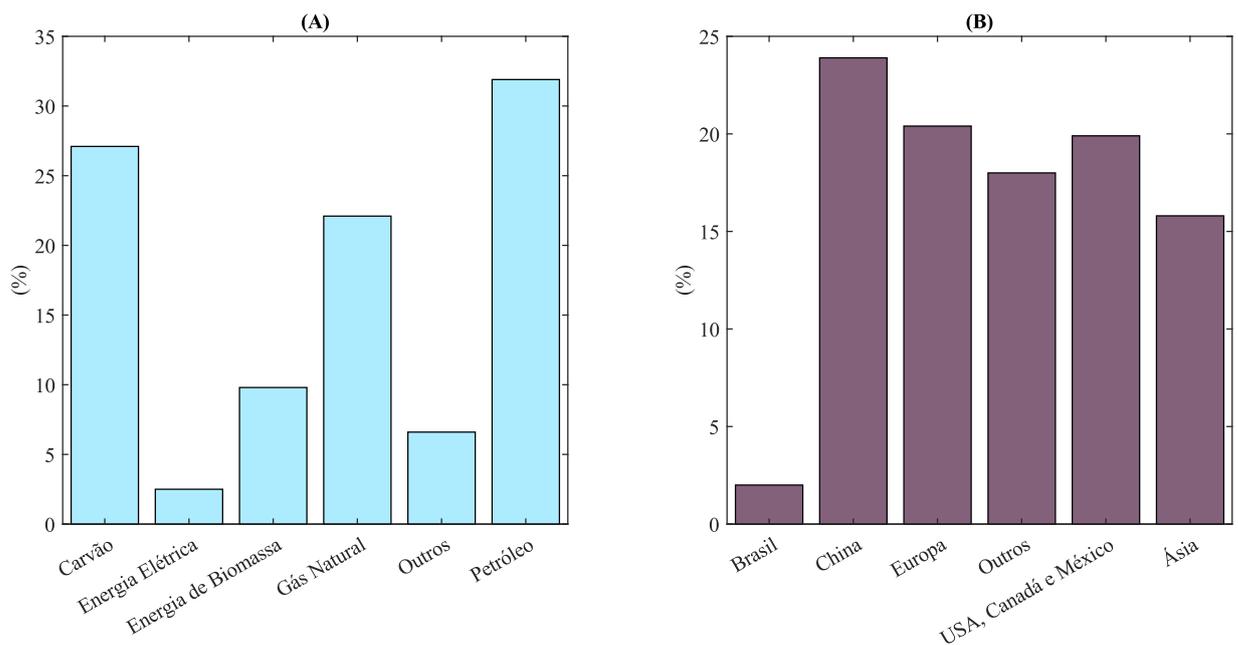


Figura 1 – (A) Tipos de combustíveis utilizados mundialmente; (B) Produção mundial de plástico

A evolução progressiva da produção de lixo no meio urbano, e principalmente dos resíduos plásticos, tem chamado atenção para a importância de se avaliar métodos eficientes e econômicos para o tratamento final dos resíduos. Embora tenham sido desenvolvidas estratégias de tratamento, reciclagem, e valorização de resíduos plásticos; elas apresentam diversos problemas a nível ambiental, social e econômico. Atualmente as soluções ambientais mais utilizadas, além da deposição a céu aberto, são a reciclagem mecânica, deposição em aterros e a reutilização. Em relação à reciclagem mecânica, mesmo ela sendo a mais benéfica, ela exige a presença de um único tipo de plástico e a inexistência de contaminantes.

Os métodos adotados atualmente estão tornando-se irreversíveis à medida que o tempo passa. A necessidade de encontrar soluções para os problemas mencionados, conduziu ao estudo da pirólise, que permite a recuperação da energia através da decomposição térmica, para realizar o aproveitamento energético dos resíduos plásticos. Pelo fato desse ser um dos processos menos irreversíveis, a pirólise dos resíduos plásticos se torna um mecanismo de grande utilidade na luta contra a poluição; gerada tanto pela exploração e consumo de combustíveis fósseis quanto pelo acúmulo de lixo plástico no planeta.

Uma opção, para a geração de energia renovável e reutilização de resíduos, é a pirólise de resíduos plásticos que é um processo termodinâmico que consiste em quebrar as ligações químicas dos polímeros, através da degradação térmica, para reduzi-los a produtos de menor peso molecular, a elevadas temperaturas e na ausência de oxigênio (Angyal et al., 2007). Esta reação permite a recuperação da energia através da decomposição térmica, possibilitando o aproveitamento energético dos resíduos plásticos.

Neste Trabalho realizou-se o estudo da pirólise como uma alternativa viável para o tratamento dos resíduos plásticos com o intuito de determinar as condições favoráveis ao processo e a capacidade energética do mesmo utilizando o software Aspen Plus® sendo os resíduos plásticos utilizados o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS).

2. Revisão Bibliográfica

Os materiais poliméricos possuem uma alta demanda e extrema importância para a indústria atual em todos os setores, sendo assim deve-se procurar alternativas para lidar com os resíduos desse material da melhor maneira possível e os resíduos poliméricos devem ser tratados como fonte de matéria prima para a produção de novos bens de consumo.

Segundo Chow et al. (2018) o lixo plástico produzido mundialmente, neste ano citado, ultrapassava 275 milhões de toneladas. No Brasil é gerado em média 1,1 kg/(dia×habitante) de lixo sendo 14% representado por materiais poliméricos e compõem 13,5% dos aterros sanitários (Braskem, 2017). Esse tipo de solução além de trazer um impacto ambiental muito agressivo desperdiça o potencial energético presente nos materiais poliméricos.

Devemos aplicar soluções ambientais que visem a reciclagem e o aproveitamento energético deste tipo de resíduo. Uma solução muito conhecida é a reciclagem mecânica ou transformação mecânica, onde os resíduos são transformados em novos materiais por meio de processos mecânicos de moldagem. De acordo com La Mantia (1996), Ravve (2000) e Ragaert et al. (2017) este tipo de reciclagem apresenta alguns problemas sendo o principal a degradação dos polímeros sob condições como calor, oxidação, luz, radiação iônica, entre outras (degradação durante a vida) e a degradação causa pelo reprocessamento (degradação termomecânica) sendo este último o principal problema.

Outra solução é a queima dos resíduos plásticos. Por serem constituídos de hidrocarbonetos são fontes de energia, porém não se deve simplesmente realizar a combustão de resíduos plásticos ricos em hidrocarbonetos para a geração de energia. Segundo Spinacé e De Paoli (2005), 1 kg de resíduo plástico apresenta poder calorífico equivalente à 1 L de óleo combustível e superior ao carvão. A queima deste tipo de material libera produtos químicos no ambiente, causando sérios

problemas de saúde a longo prazo (Thomposon et al., 2009a 2009b; Chow et al. 2017). Para controlar esses efluentes gerados na queima torna-se necessário equipamentos específicos e complexos o que aumenta consideravelmente o custo do processo, diminuindo sua viabilidade (Spinacé, De Paoli, 2005).

Levando em consideração os problemas existentes nas soluções apresentadas uma alternativa é a reciclagem química de materiais poliméricos, que consiste em um processo inverso, ou seja, uma despolimerização (Lopez et al., 2017). Este processo pode ser realizado por diferentes técnicas, tais como: solvólise (hidrólise, alcoólise, amonólise), métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperaturas, gaseificação, hidrogenação) ou métodos térmicos/catalíticos (Dufaud e Basset, 1998; Luo et al., 2000; Al-Saleem et al., 2009; Carvalho et al., 2009; Aboulkas et al., 2010; Puig-Arnabat et al., 2010; Wong et al., 2016; Zhang e Lei, 2016). De acordo com Xanthos (2012) e Wang et al. (2013) a reciclagem química é considerada a técnica mais adequada para a recuperação de energia de resíduos plásticos.

Aplicada inicialmente ao carvão e à biomassa, a pirólise é uma tecnologia antiga, sendo usada para produzir produtos químicos antes mesmo do desenvolvimento da indústria petrolífera. Atualmente tem sido estudada para a decomposição térmica de resíduos predominantemente orgânicos como biomassa, pneus, plástico, lamas ácidas provenientes do tratamento de águas residuais, dentre outras (Barbarias, et al., 2016).

A pirolise é uma tecnologia interessante para a reciclagem de resíduos plásticos são difíceis de despolimerizar (Ragaert et al., 2017). Segundo Vermeulen et al. (2011), a pirólise, ao contrário da reciclagem mecânica, pode lidar resíduos altamente contaminados, com resíduos de trituração automotiva, e misturas heterogêneas de plástico o que faz com que o processo seja flexível em relação a matéria-prima. De acordo com Al-Salem et al. (2010) essa flexibilidade de atender a diversas matérias-primas é a principal vantagem da técnica. Porém, devido à complexidade do processo e dificuldade de encontrar condições ideais e viáveis para a aplicação em escala industrial a técnica de pirólise tem sido testada para o tratamento térmico de resíduos plásticos, em sua maioria em escala laboratorial ou piloto (Kalargaris et al., 2017).

A pirólise de resíduos plásticos é uma técnica de reciclagem química que converter plásticos em óleo de alta que pode ser utilizado para a geração de energia. Kalargaris et al. (2017) realizaram um estudo de produção e utilização do óleo proveniente da pirólise de resíduo plástico em motores de combustão interna a diesel. A produção do óleo de pirólise foi realizada em diferentes temperaturas e o motor apresentou melhor desempenho com os óleos de pirólise em temperaturas menores. É um processo complexo com várias etapas como fusão e evaporação e segundo Jin et al. (2017) a razão entre o calor necessário para a fusão e aquele necessário para a fase de evaporação é de aproximadamente 1:4.

De acordo com Saiote (2012) o resíduo plástico fundido apresenta um comportamento igual a um fluido não-Newtoniano, caracterizado pela alta viscosidade e baixa condutividade térmica, o que dificulta o seu processamento e aquecimento, sendo assim, a otimização do fluxo e da eficiência da transferência de calor durante a fase de evaporação são fatores chaves para determinar o reator ideal para a pirólise de resíduos plásticos.

Os produtos da pirólise de plástico são compostos por gases, líquidos e sólidos. Os principais produtos do processo são líquidos e gasosos, sendo os sólidos produzidos em pequena quantidade. Segundo Conesa et al. (1994), Park et al. (2002), Wallis e Bhatia (2007) e Panda e Singh (2011) a quantidade e a qualidade dos produtos da pirólise dependem da composição dos resíduos plásticos e dos parâmetros do processo (temperatura, tempo de residência, catalisador, dentre outros).

De acordo com Li et al. (1999), Yoshioka et al. (2004) e Ji e Sablier (2006) a temperatura é o parâmetro que tem maior impacto no craqueamento térmico de resíduos plásticos e estudos

realizados por Lopez et al. (2011) demonstram que a temperatura influencia muito mais nas características dos produtos líquidos do que nas dos produtos gasosos e sólidos.

Outro fator importante na pirólise é a composição dos produtos e esse fator é influenciado pela temperatura de reação, a velocidade de aquecimento, o tempo de residência e o tipo de reator utilizado, sendo que a velocidade de transferência de calor e o tempo de residência estão ligados ao tipo de reator (Costa, 2006). Em relação ao tipo de reator, estudos realizados por Sharuddin et al. (2016) indicam que os reatores mais adequados a este processo são reatores de mistura perfeita, leito fixo, rotativos e de leito fluidizado, sendo o último o mais favorável, uma vez que maximiza a transferência de calor e massa no leito. Em reator tubular, uma variação de temperatura de 277 °C para 627 °C gerou um aumento na produção de gases não condensáveis de 12,3% para 42,4%. Para um reator contínuo de mistura perfeita, quando se aumenta a temperatura de 500 °C para 700 °C, a produção de óleos líquidos diminui 16% e, neste caso, esta fase corresponde a 33% da produção total.

Diversos estudos relacionados com os principais fatores que influenciam na pirólise de resíduos plásticos, principalmente os mais produzidos mundialmente (PE, PP e PS), vêm sendo realizados ao longo de décadas. Em relação à pirólise do PE, foram realizados estudos relacionados aos efeitos da temperatura e do tempo de residência em reator de leito fluidizado (Kaminsky, 1985 e Mastral et al., 2002) e em reator tubular (Walendziewski, 2005) e os efeitos da pressão em reator contínuo agitado (Murata et al. 2001). Os estudos realizados na degradação do PP abrangem os efeitos da temperatura, tipo de reator e tempo de reação (Kaminsky et al., 1995; Walendziewski, 2005; Wong e Broadbelt, 2001). Para a pirólise do PS Lovett et al. (1997) e Demirbas (2004; 2005) estudaram o efeito do tempo de residência na despolimerização; Schröder et al. (1984), Carniti et al. (1991) e Walendziewski (2005) estudaram o efeito da temperatura na composição dos produtos

3. Metodologia

3.1 Escolha da matéria prima – resíduo plástico

Dentre os resíduos plásticos mais abundantes, foram escolhidos o polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS) como objeto de estudo. Esta escolha se deve ao fato de que esses materiais apresentam cadeias homogêneas (ausência de heteroátomos) fornecendo melhores valores em termos de potencial energético. O PVC, por exemplo, está entre os plásticos mais abundantes, porém a presença de cloro em sua composição forma compostos carbonoclorados durante a pirólise, os quais diminuem o potencial energético e apresentam maior dificuldade no tratamento de efluentes devido a toxicidade. Além disso, os compostos que possuem heteroátomos, como o próprio PVC e o PET, tendem a ser mais resistentes a processos químicos, sendo assim mais indicados para a reciclagem mecânica.

3.2 Desenvolvimento do modelo

3.2.1 Aspen Plus®

Para as simulações será utilizado o Aspen Plus® (Advanced System for Process ENgineering) que é um programa baseado na construção de fluxogramas com o objetivo de modelar quantitativamente um processo químico do início ao fim. Devido ao seu amplo banco de dados, é possível prever o comportamento de um processo por inteiro, uma vez que o programa contém abas para especificar as informações da simulação. Dentre essas abas, pode-se identificar a operação unitária, os equipamentos, os compostos, as reações, o modelo matemático, entre outras diversas informações. Para a formulação do modelo matemático a ser utilizado, é possível fornecer valores de variáveis e informações como propriedades termodinâmicas (massa, mol e energia), fase dos compostos, taxa de transferência de calor e de massa, estequiometria da reação, dados cinéticos e até restrições físicas impostas ao processo.

A fim de verificar o trabalho útil que os produtos da pirólise podem produzir foi adicionado ao modelo um sistema que representa um Ciclo Otto (Figura 2). O sistema consisti em um compressor (COMPRESS – Compr: Tipo Pistão), uma câmara de combustão (CAMARA – RGibbs: Design-Spec), uma operação de expansão (EXPANSAO – Compr: Turbine) e um radiador, que simula o resfriamento da carcaça do motor (PERDA) extraíndo calor e consequentemente diminuindo o rendimento do ciclo (RADIADOR – Heater); além de bloco de soma para subtrair o trabalho da turbina (W-EXT) do trabalho que entra no compressor (W-COMP), para avaliar o trabalho útil (W-LIQ).

Analisar a capacidade energética dos produtos é indispensável, uma vez que se pretende obter produtos cujas composições lhe confirmam propriedades que os tornem energeticamente potentes. Para a análise da viabilidade energética da pirólise de resíduos plásticos estudado levou-se em consideração o Poder Calorífico (PC) e o Índice de Wobbe (I_w).

O Índice de Wobbe (I_w) representa o calor fornecido pela queima de gases combustíveis através de um orifício submetido a pressões constantes e pode ser calculado pela Eq. 1. A unidade adotada será a mesma utilizada no Poder Calorífico (PC).

$$I_w = \frac{PCS \text{ ou } PCI}{\sqrt{\delta}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: PCS é o poder calorífico superior ou teórico do gás; PCI é o poder calorífico inferior ou útil do gás; δ é a densidade relativa do gás.

3.2.4 Determinação dos parâmetros dos componentes da pirólise

Mesmo o Aspen Plus[®] possuindo um vasto banco de dados para componentes químicos, algumas vezes é necessário realizar a estimativa de alguns parâmetros dos componentes desejados. Porém, para realizar a estimativa desses parâmetros o componente deve estar presente no Aspen Plus[®] e para o caso dos resíduos plásticos que foram utilizados (PP, PE e PS) não há uma molécula correspondente. Para que fosse possível realizar as estimativas dos parâmetros foi utilizado o editor de moléculas do Aspen Plus[®] e adicionado uma cadeia polimérica (cadeia longa com mais de 60 moléculas de carbono) do PP, do PE e do PS.

O Aspen Plus[®] disponibiliza alguns métodos para a estimativa das propriedades críticas dos componentes puros, dentre eles os métodos de Ambrose et al. (1980), de Joback e Reid (1987) e Fedors (1979 e 1982). Para a estimativa da temperatura crítica os métodos de Ambrose e Joback e Reide necessitam da temperatura normal de ebulição do componente. Já o método de Fedors estima a temperatura crítica sem a necessidade do conhecimento da temperatura normal de ebulição, por isso foi escolhido o método de Fedors para as estimativas. Sendo a temperatura crítica calculada pela Eq. 2, onde o ΔT é o incremento que cada grupo funcional de uma molécula possui. Os demais parâmetros são estimados utilizando o método de Joback como padrão (Aspen Technology, 2000).

$$T_c = 535 \log(\sum \Delta T) \quad (\text{Eq. 2})$$

Para o cálculo das propriedades dos produtos formados foi utilizado o método de Harlacher e Braun (1970) ou método BK-10. Este modelo é indicado para sistemas com petróleo, baixas pressões e/ou torres de destilação. Sabendo que os polímeros estudados são derivados do petróleo, este método foi o mais indicado para a simulação. A escolha deste método foi baseada no fluxograma mostrado na Figura 3 (Aspen Technology, 2000).

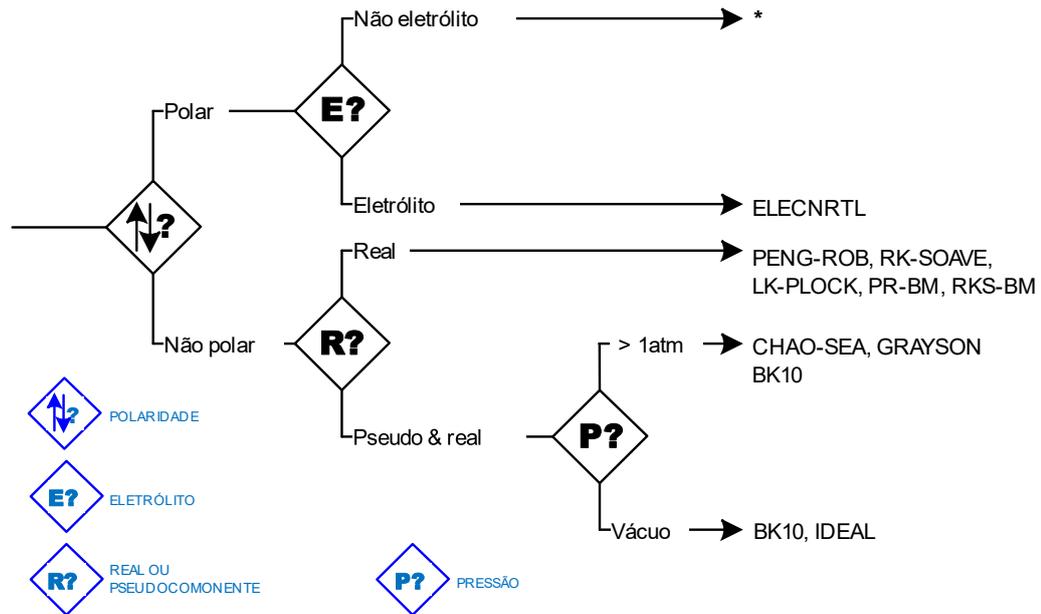


Figura 3 – Fluxograma para escolha do método para a estimativa dos parâmetros dos produtos da reação.

3.3 Validação do modelo do Aspen Plus®

Para a validação do modelo desenvolvido, realizou-se uma análise levando em consideração condições de pressão e temperatura tendo como referência para as simulações os dados apresentados por Costa (2006). Os resultados da simulação foram comparados com os da literatura em termos de perfil de composição mássica dos produtos obtidos, Poder Calorífico Superior (PCS) da fase gasosa e Índice de Wobbe (I_w). As condições simuladas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais para validação do modelo desenvolvido

Resíduos	Variação de pressão (MPa) ^a			
	PP	0,14	0,41	0,93
PE	0,14	0,41	0,93	
PS	0,14	0,41	0,93	
Variação da temperatura (°C)				
PP	382	406	430	439
PE	406	430	449	
PS	382	406	430	439

^atemperatura fixada em 430 °C

Costa (2006) realizou os experimentos contemplando uma pirólise rápida (tempo de reação curto) e nas simulações não foi possível manipular o tempo de reação, pois o reator de Gibbs não contempla conceitos de tempo de reação e volume. Uma alternativa para tentar deslocar o equilíbrio da reação para um tempo menor, condizente com os tempos utilizados por Costa (2006), foi modificar a constante da velocidade de reação atribuindo ao modelo um valor de temperatura inferior à temperatura de operação. Para realizar essa simulação, foi utilizada a opção *Restrict chemical equilibrium – specify temperature approach or reactions*, nas especificações do reator de Gibbs, e na aba *Restricted Equilibrium*, no campo *Entire system with temperature approach*, foi definida a variação de temperatura entre aquela utilizada para cálculo da constante da velocidade de reação e a do reator.

3.5 Composição ideal da mistura de resíduos plásticos

Com o objetivo de aproximar o modelo desenvolvido a um sistema real aplicável industrialmente fez-se necessário simular a alimentação de uma mistura dos componentes estudados, avaliando os parâmetros dos quais esses componentes são dependentes e seus efeitos

nas propriedades dos compostos obtidos. Para determinação da composição da mistura foi aplicado um modelo de otimização, considerando o potencial energético e a quantidade de resíduos gerados na pirólise de cada material quando avaliados separadamente; e a disponibilidade de matéria-prima, em que se considerou a proporção na qual os polímeros são fabricados e, conseqüentemente, descartados. A condição ideal do processo foi determinada por meio de simulações considerando variações na pressão e temperatura para cada tipo de resíduo individualmente e o parâmetro escolhido para a condição ideal foi o Poder Calorífico Inferior (PCI).

4. Resultados e Discussão

As variáveis de temperatura e pressão adotadas na validação do modelo desenvolvido no Aspen Plus® correspondem às apresentadas por Costa (2006). A validação de um modelo se faz necessária para determinar o desempenho do modelo proposto. Foram analisadas as influências de pressão e temperatura do reator na composição, poder calorífico (PC) e Índice de Wobbe (I_w), para verificar quais condições favoreceram o potencial energético dos produtos.

4.1 Validação do modelo

O tempo de residência (tempo de reação) é uma propriedade muito importante em processos químicos, interferindo diretamente nas propriedades dos produtos obtidos. Costa (2006) obteve os dados experimentais em um sistema batelada onde foi possível realizar a manipulação do tempo de reação. Na simulação não foi possível realizar a manipulação do tempo de reação devido ao fato do reator de Gibbs operar em equilíbrio e não com conceitos de tempo e volume. No sistema real estudado por Costa (2006), o tempo máximo de batelada foi de 60 min, enquanto os valores obtidos na simulação correspondem a um tempo de aproximadamente 90 min, que é o período em que a reação entra em equilíbrio em tais condições de pressão e temperatura. Na Figura 4 é apresentada a comparação da pirólise do PE realidade experimentalmente e da simulação do modelo desenvolvido.

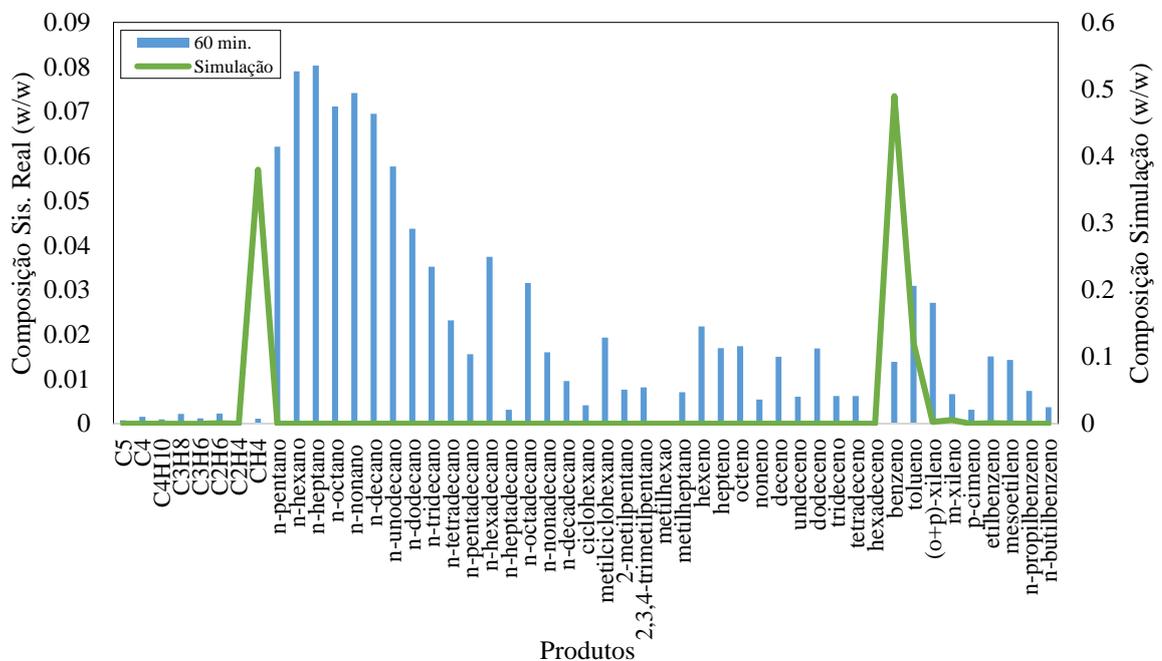


Figura 4 – Influência do tempo de reação na composição dos produtos da pirólise do PE. Resultados obtidos para 430 °C, 0,41 MPa e tempo de reação correspondente ao equilíbrio para a Simulação.

Na Figura 4, podemos observar que para o sistema real existe uma distribuição de composição principalmente entre alcanos e alcenos líquidos e no sistema simulado observa-se picos para metano e benzeno, sendo as demais composições praticamente nulas. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que os componentes mais pesados (alcanos e alcenos) tendem a diminuir a concentração com tempos de reação maiores. Portanto, como o tempo em que a reação entra em equilíbrio é maior do que o maior tempo do sistema real, as composições se concentraram nos produtos mais leves da fase gasosa (metano) e da fase líquida (benzeno).

Para o PS, obteve-se um perfil de simulação mais próximo do sistema real, e assim como observado para os demais resíduos sólidos, na simulação a composição se concentra no componente mais leve da fase (benzeno). Este comportamento pode ser observado na Figura 5.

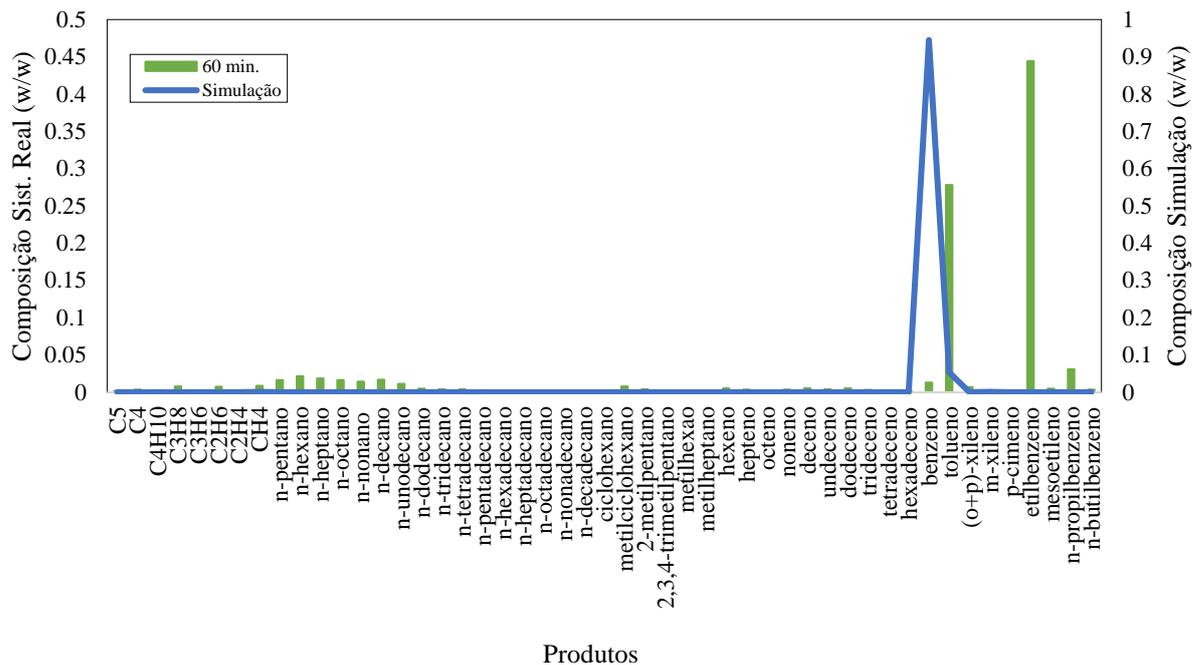


Figura 5 – Influência do tempo de reação na composição dos produtos da pirólise do PS. Resultados obtidos para 430 °C, 0,41 MPa e tempo de reação correspondente ao equilíbrio para a Simulação.

Ainda para fins de validação do modelo desenvolvido, comparou-se os valores obtidos para PCI e índice de Wobbe (I_w), pela simulação, com os valores obtidos por Costa (2006) em seus ensaios experimentais. Na Tabela 2 são apresentados os valores experimentais considerando uma variação no tempo de reação e para a simulação apenas um tempo correspondente ao equilíbrio químico (aproximadamente 90 min).

Tabela 2 – Comparação do Poder Calorífico Inferior (PCI) e Índice de Wobbe (I_w) obtidos experimentalmente e na simulação do modelo desenvolvido no Aspen Plus®

Sistema Real							Simulação						
Tempo (min)	PCI (MJ/m ³)			I_w (MJ/m ³)			Tempo (min)	PCI (MJ/m ³)			I_w (MJ/m ³)		
	PE	PP	PS	PE	PP	PS		PP	PE	PS	PE	PP	PS
10	84,0	85,0	75,0	74,0	75,0	70,0							
20	80,1	84,0	72,0	73,0	75,0	69,0							
30	78,3	83,0	82,0	73,0	75,0	75,0	~90	43,2	43,2	65,0	52,86	88,74	88,74
40	-	88,0	66,0	-	78,0	67,0							
50	78,3	78,0	66,0	72,0	71,0	67,0							
60	63,7	80,0	68,0	72,0	77,0	67,0							

Observa-se na Tabela 2 que, no sistema real, quanto maior o tempo de reação menor será o PCI e I_w isso se deve pelo fato da concentração dos componentes mais leves (que possui poder calorífico menor) em maiores tempos de reação. Para a simulação podemos observar esse comportamento para o PCI e para o I_w ocorre um efeito inverso quanto ao PP e ao PS sendo explicado pela composição final apresentada na simulação (produtos mais pesados que os produtos do experimento).

4.2 Avaliação do efeito da pressão do reator no PCI e no I_w

A fim de determinar a pressão mais favorável energeticamente no processo da pirólise observou-se os efeitos da pressão do reator no PCI e no I_w na temperatura de 430 °C. Os dados obtidos podem ser comparados com os do sistema real (experimental) e são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Influência da variação de pressão no Poder Calorífico Inferior dos produtos da pirólise para temperatura de 430 °C

Pressão (MPa)	PCI (kcal/mol)					
	PE		PP		PS	
	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação
0,14	929,300	548,120	486,050	640,490	1011,910	759,540
0,41	1085,780	556,710	484,660	648,360	1023,440	756,230
0,93	1038,730	565,860	472,640	656,290	997,250	757,780

Na Tabela 3 podemos observar que os valores de PCI obtidos na simulação para o PE apresentam menor variação se comparados com o sistema real. Isso pode ser associado à superioridade da composição dos alcanos e alcenos no sistema real. Esses compostos apresentam maior PCI devido sua massa molar maior.

Na simulação do PP (Tabela 3) observa-se valores de PCI superiores aos do sistema real. Isso ocorreu porque a composição de benzeno é predominante maior na simulação do que no sistema real, o que compensou as composições superiores do sistema real em alcanos e alcenos (majoritariamente pentano).

Analisando o PS (Tabela 3), os maiores valores obtidos de PCI para o sistema real estão diretamente ligados à composição dos produtos. Apesar do benzeno ser predominante na simulação, o que elevaria o valor de PCI, também houve uma composição considerável de tolueno para o sistema real, o que aliado às composições insignificantes de alcanos e alcenos na simulação, se comparadas as do sistema real, resulta em um PCI superior.

Tabela 4 - Influência da variação de pressão no Índice de Wobbe dos produtos da pirólise para temperatura de 430 °C

Pressão (MPa)	I_w (MJ/m ³)					
	PE		PP		PS	
	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação
0,14	56,360	57,134	74,000	61,272	65,000	88,473
0,41	72,720	52,858	75,000	61,482	74,000	88,742
0,93	69,084	51,621	75,000	61,698	64,000	88,917

Analisando o Índice de Wobbe para o PE, na Tabela 4, a simulação forneceu valores menores que o sistema real, principalmente com os acréscimos de pressão. A fase gasosa do sistema real apresentou distribuição entre os componentes de maior massa molar e a composição deles aumentou com acréscimos de pressão, o que justifica o comportamento observado para o Índice de Wobbe. Os valores obtidos são próximos e, em alguns casos, até superiores aos de outros gases utilizados como fonte energética, o que confirma o poder energético dos produtos gasosos da pirólise deste polímero.

Para PP, os valores observados na simulação (Tabela 4) apresentaram variação mínima, se comparada ao sistema real, e valores superiores a gases comumente usados como matriz energética, como o gás natural (55 MJ/m³) e de cozinha (25 MJ/m³), o qual foi um dado positivo uma vez que o objetivo é que os produtos possuam alto poder energético.

O Índice de Wobbe do OS, observado na Tabela 4, foi o maior entre os resíduos analisados, sendo menor apenas que o do Butano Comercial (90 MJ/m³), o que provavelmente indica que este polímero é o mais potente energeticamente. A superioridade dos valores da simulação, se comparada ao sistema real, pode ser associado à maior composição da fase gasosa para este resíduo plástico.

4.3 Avaliação do efeito da temperatura no PCI e no I_w

Assim como para a pressão, também foi realizada uma análise para determinar a temperatura mais favorável energeticamente no processo da pirólise, observando-se os efeitos da temperatura no PCI e no I_w a uma pressão de 0,41 MPa. Os dados obtidos podem ser comparados com os do sistema real (experimental) e são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Influência da variação de temperatura no Poder Calorífico Inferior dos produtos da pirólise para pressão de 0,41 MPa

Temp. (°C)	PCI (Kcal/mol)					
	PE		PP		PS	
	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação
382			1500,94	747,62	983,26	757,18
406	508,25	558,97	1903,79	747,49	1000,74	756,64
430	488,14	556,71	1667,73	747,4	1018,18	756,23
449	487,72	555,14	1986,88	474,36	994,28	756,05

Na Tabela 5, analisando o PE, observa-se que os valores obtidos na simulação são bem próximos dos valores experimentais. Isso ocorreu porque, apesar da simulação apresentar composição predominante em benzeno, o sistema real apresentou uma distribuição de composição entre alcanos e alcenos, o que balanceou a massa molar média do produto final, e consequentemente, o valor de PCI.

A simulação da pirólise do PP forneceu valores consideravelmente menores de PCI, se comparadas ao sistema real (Tabela 5). As composições da simulação se concentram praticamente no tolueno e metano, enquanto no sistema real predominam os alcanos e alcenos, principalmente pentano e hexeno. Isto que faz com que a massa molar média do sistema real seja maior e, consequentemente, seu potencial calorífico também.

No caso do PS, o sistema real forneceu valores de PCI maiores que a simulação (Tabela 5). Essa diferença pode ser associada, principalmente, às composições de aromáticos. A simulação possui predominantemente benzeno, enquanto o sistema real concentra-se em etilbenzeno e tolueno, o que elevou o valor de PCI.

Tabela 6 – Influência da variação de temperatura no Índice de Wobbe dos produtos da pirólise para pressão de 0,41 MPa

Temp. (°C)	I _w (MJ/m ³)					
	PE		PP		PS	
	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação	Experimental	Simulação
382	-	-	76,000	64,253	65,000	88,850
406	74,000	52,832	77,000	64,246	62,000	88,789
430	73,000	52,858	75,000	64,241	70,000	88,743
449	73,000	52,876	72,000	64,239	63,000	88,723

Analisando o PE, o maior índice de Wobbe para o sistema real, se comparado a simulação (Tabela 6), ocorreu porque apesar da concentração estimada na simulação ser maior, a mesma é

concentrada em metano, enquanto no sistema real existiu uma distribuição entre os componentes de maior massa molar, o que aumentou o poder energético da mistura.

O Índice de Wobbe menor da simulação do PP, comparado ao sistema real (Tabela 6), ocorreu porque para o sistema real existiu uma distribuição de composição entre componentes de maior massa molar, enquanto para a simulação, as composições se concentram no metano.

4.4 Condição ideal para o processo de pirólise

Analisando os valores obtidos na simulação e comparados com o experimento realizado por Costa (2006) definiu-se inicialmente como uma possível condição ideal para a pirólise a temperatura de 382 °C a pressão de 0,93 MPa. Uma simulação para a verificação dessa condição foi realizada para os resíduos PP, PE e PS separadamente e pode ser observada na Figura 6.

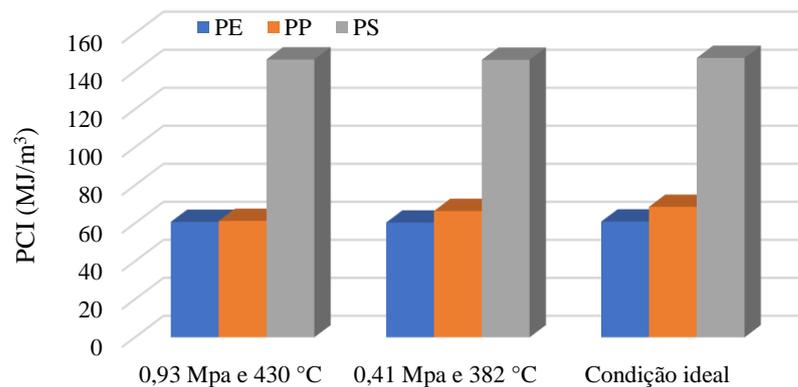


Figura 6 – Avaliação da Condição Ideal no PCI dos produtos da pirólise.

Pode-se afirmar que alterações nas variáveis de processos não causaram efeito significativo no poder energético para PE e PS, sendo perceptíveis somente para PP. Porém, mesmo para o resíduo mais sensível, a variação não foi expressiva. Uma vez que os efeitos no PPCI não foram significativos, para determinar a condição ideal, deve-se priorizar diminuir a necessidade energética do reator que aumenta com acréscimos de pressão e temperatura. Portanto, determinou-se que a menor temperatura e pressão ensaiadas (382 °C e 0,14 MPa) correspondem às condições ideais de operação do reator.

4.5 Obtenção da composição ideal da mistura

Com base nos dados da Tabela 7, construiu-se um problema de otimização (modelo prescritivo) em que o objetivo foi maximizar o Poder Calorífico Inferior da mistura (PCI_M) obtido a partir da pirólise de uma mistura desses polímeros. Foi levada em consideração a quantidade de resíduo sólido que cada plástico gera individualmente sendo estipulado um valor máximo de 5 % no processo de pirólise da mistura. Considerou-se também a restrição de disponibilidade de matéria prima (resíduo plástico) que impõe que a composição de PS seja menor que as dos demais componentes.

Tabela 7 – Parâmetros considerados para definição da fração ideal de cada polímero a ser alimentada no reator

Parâmetro	PE	PP	PS
^a Produção de resíduo sólido na pirólise (%)	5,1	2,0	20,0
^b Disponibilidade de resíduo plástico (%)	28,7	27,9	4,6
^c PCI (MJ/m ³)	60,0	60,6	145,1

^aCosta (2006), ^bBraskem (2017), ^cAutores (simulação)

O modelo prescritivo desenvolvido é representado pelas Eq. (3 a 7)

$$\text{Maximize } PCI_M(x, y, z) = 60x + 60,6y + 145,1z \quad (\text{Eq.3})$$

Sujeito à:

$$5,1x + 2,0y + 20z \leq 5 \quad (\text{Eq.4})$$

$$x - y \leq 0,1 \quad (\text{Eq.5})$$

$$\frac{x}{z} \geq 6 \quad (\text{Eq.6})$$

$$x + y + z = 1 \quad (\text{Eq.7})$$

$$x, y, z > 0$$

Sendo: x – fração de PE; y – fração de PP e z – fração de PS.

A partir da função objetivo e restrições adotadas e com o auxílio do software *Excel*, utilizando a ferramenta *solver*, foi possível determinar a composição ideal de cada polímero a ser alimentada no reator. Foram obtidos valores de 0,51; 0,41 e 0,08 para x, y e z, respectivamente e um valor de 67,11 MJ/m³ de poder calorífico. A composição obtida via otimização foi utilizada no Aspen Plus® e o valor de poder calorífico fornecido pela simulação, apresentado na Tabela 8, foi de 63,40 MJ/m³, que é um valor próximo aquele fornecido pela otimização (apresentado um erro de apenas 5,8%); o que garante que as considerações feitas para a construção das equações são válidas. Foram simulados outros valores de composição, próximos daquele fornecido pela otimização, com o intuito de verificar se ocorreria um acréscimo considerável no poder calorífico ou alterações na composição dos produtos.

Tabela 8 – Influência da composição da mistura no poder calorífico dos produtos da pirólise.

	Composição A (%)	Composição ótima (%)	Composição B (%)
PE	0,50	0,51	0,40
PP	0,40	0,41	0,40
PS	0,10	0,08	0,20
PCI (MJ/m ³)	64,1	63,4	67,8

Resultados obtidos para 382 °C, 0,14 MPa e tempo de reação correspondente ao equilíbrio.

A variação da fração dos componentes que alimentam o reator não causou efeito significativo na composição dos produtos gerados pela pirólise (Figura 7). Como o acréscimo de PS na alimentação do reator não gerou aumento significativo do poder calorífico (Tabela 8), concluiu-se que os valores fornecidos pela otimização são de fato ideais para o processo, considerando que maiores frações de PS geram maior quantidade de resíduo.

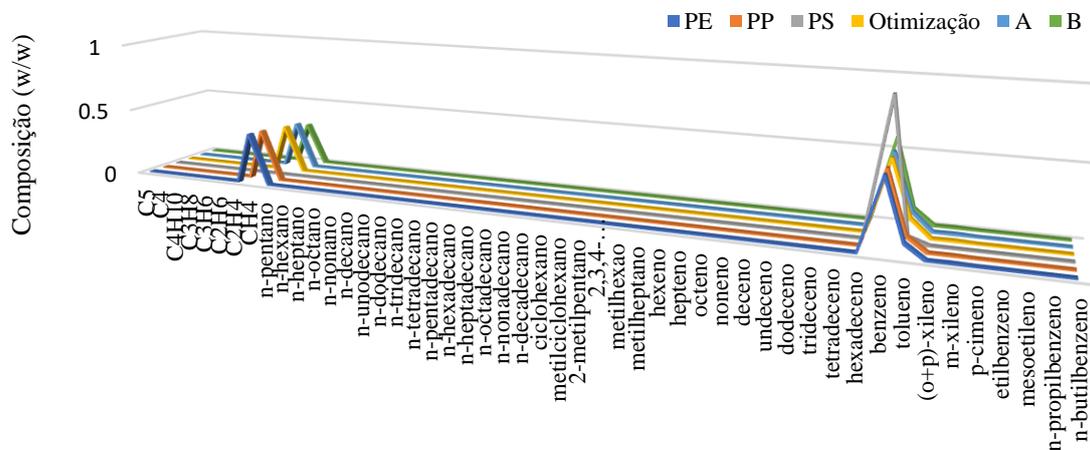


Figura 7 - Influência da variação da fração de alimentação dos resíduos na composição dos produtos da pirólise. Resultados obtidos para 382 °C, 0,14 MPa e tempo de reação correspondente ao equilíbrio.

4.6 Verificação do trabalho útil gerado pelos produtos da pirólise utilizando Ciclo Otto

Com a adição do Ciclo Otto na simulação (Figura 8), foi possível analisar o quanto de trabalho útil (trabalho que sai da turbina maior que aquele que entra no compressor) os produtos da pirólise da mistura ideal fornecem. Os parâmetros adotados em cada equipamento do ciclo são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros configurados nos blocos da simulação do ciclo Otto.

Equipamento	Tipo	Pressão de descarga (bar)	Necessidade energética
COMPRESSOR	Isoentrópico	7,000	–
CAMARA	Cálculo de equilíbrio de fases e químico	6,000	0
TURBINA	Isoentrópico	0,0001	–

O trabalho gerado foi de 3,615 kW/kg. Os parâmetros adicionados foram definidos após uma série de simulações variando-os para buscar um maior trabalho útil e respeitando as limitações do software, que gerou erros provenientes do número de iterações necessárias para os cálculos quando alimentados altos valores de pressão para a CAMARA.

O calor proveniente da reação na CAMARA foi alimentado no RADIADOR, gerando vapor de água, que pode ser considerado outra fonte energética do processo, com uma capacidade calorífica de 79,389 kW/kg.

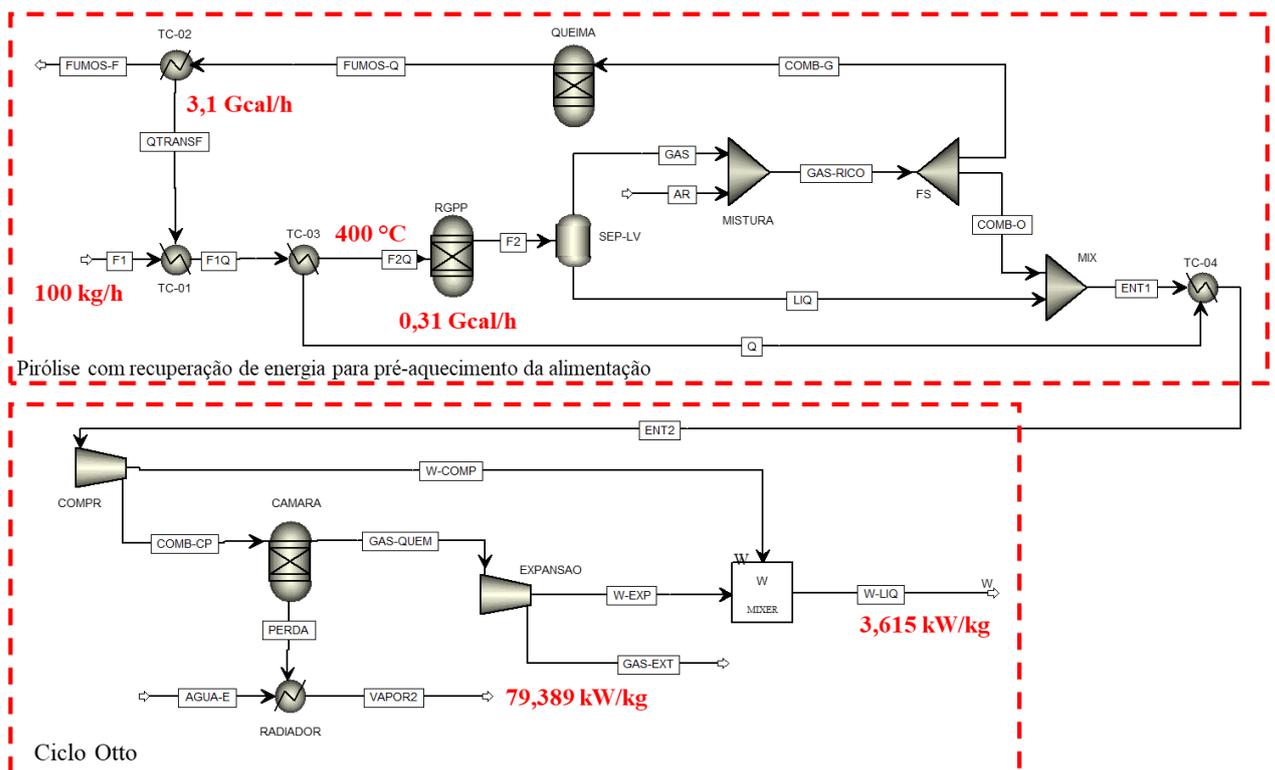


Figura 8 – Resultados da recuperação energética e do ciclo de Otto do processo de pirólise de resíduo plástico

Além do trabalho útil foi simulado a utilização do calor proveniente do reator de queima de parte dos produtos gasosos da pirólise. O calor fornecido pelo trocador de calor (TC-01), elevaria a temperatura da corrente de alimentação do reator de pirólise a 3104 °C, o que seria mais que suficiente para fundir os materiais, uma vez que a maior temperatura de fusão entre os resíduos plásticos estudados é de 220 °C. Como a temperatura da corrente obtida foi consideravelmente maior que a temperatura de operação do reator, se fez necessário a aplicação de um terceiro trocador de calor (TC-03) para retirar energia da corrente, a fim de aproximar sua temperatura a

temperatura de operação do reator. O calor fornecido pelo trocador (TC-03), foi reaproveitado na operação do ciclo Otto (Figura 8). A necessidade energética do reator de pirólise foi de 0,31 Gcal/h (RGPP), enquanto a queima gerou um fluxo de $3,1 \times 10^8$ Gcal/h (QTRASF), o que significa que este reciclo pode ser utilizado também para alimentar a necessidade energética do reator.

5. Conclusão

O tempo de reação tem influência direta na composição dos produtos obtidos, logo as variações de composição entre simulação e sistema real podem ser associadas ao fato do tempo correspondente ao equilíbrio ser maior do que o maior tempo de reação ensaiado no sistema real. Porém, as diferenças obtidas na composição entre a simulação e sistema real obedeceram a um padrão em que os mesmos componentes foram favorecidos pelo modelo, independentemente das variações de pressão e temperatura. As simulações mostraram que o potencial energético não sofreu variação significativa perante variações na pressão e na temperatura, ou seja, não geram aumento significativo do PCI. Sendo assim, pensando na necessidade energética do sistema (que resulta em custos de operação), determinou-se que a condição de ideal de operação entre os valores simulados foi a de menor pressão e temperatura. A corrente gasosa produzida pela mistura ideal dos polímeros tem capacidade de fornecer energia ao próprio processo, o que tornou o modelo energeticamente sustentável, já que em uma reação de combustão o calor gerado é consideravelmente maior que a necessidade energética do reator. E o ciclo Otto apresentou um enorme potencial energético utilizando os produtos gerados na pirólise da mistura de resíduos plásticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Universitário FEI pelo apoio no desenvolvimento do trabalho e ao Prof. Newton Libânio Ferreira pelo conhecimento transferido aos autores referente à utilização do Aspen Plus®.

References

- Aboulkas, A., El Harfi, K., El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1363-1369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>
- Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste Management*, 29(10), 2625-2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>
- Ambrose, D. (1980). *Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. I Critical Temperatures of Organic Compounds*. NPL Rep. Chem. 92.
- Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L. (2007). Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 409-414. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.031>
- Aspen Technology, Inc. (2000). *Aspen Plus User Guide – Versão 10.2*. Cambridge, USA.
- Barbarias, I., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Alvarez, J., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M. (2016). Steam reforming of plastic pyrolysis model hydrocarbons and catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 527, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.09.003>
- Braskem. (2017). *Cartilha: O plástico no mundo - o uso consciente torna o mundo mais sustentável*. Disponível em: https://www.braskem.com.br/download/Principal/21103?file=Cartilha_Braskem.pdf. Acesso em: 26 abr de 2019.

- Carniti, P., Beltrame, P. L., Massimo, A., Gervasini, A., Audisio, G. (1991). Polystyrene thermodegradation. 2. Kinetics of formation of volatile products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(7), 1624-1629. <https://doi.org/10.1021/ie00055a032>
- Carvalho, M. T., Ferreira, C., Portela, A., Santos, J. T. (2009). Application of fluidization to separate packaging waste plastics. *Waste Management.*, 29(3), 1138-1143. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.009>
- Chow, C-F., Wong, W-L., Chan, C-W., Chan, C-S. (2018). Converting inert plastic waste into energetic materials: A study on the light-accelerated decomposition of plastic waste with the Fenton reaction. *Waste Management*, 75, 174-180. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.034>
- Conesa, J. A. Font, R., Marcilla, A., Garcia, A. N. (1994). Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bedreactor. *Energy Fuel*, 8, 1238-1246. <https://doi.org/10.1021/ef00048a012>
- Costa, P. A. C. (2006). *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*. Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Lisboa, Portugal.
- Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1), 97-102. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.03.001>
- Dermibas, A. (2005). Recovery of Chemicals and Gasoline-Range Fuels from Plastic Wastes via Pyrolysis. *Energy Sources*, 27(14), 1313-1319. <https://doi.org/10.1080/009083190519500>
- Dufaund, V., Basset, J. M. (1998). Catalytic hydrogenolysis at low temperature and pressure of polyethylene and polypropylene to diesels or lower alkanes by a zirconium hydride supported on silica-alumina: a step toward polyolefin degradation by the microscopic reverse of Ziegler-Natta polymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 806-810. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980403\)37:6<806::AID-ANIE806>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980403)37:6<806::AID-ANIE806>3.0.CO;2-6)
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética. (2016). *Matriz Energética e Elétrica*. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 25 mar. 2019.
- Fedors, R. F. (1979). A Method to Estimate Critical Volume. *AIChE Journal*, 25(1), 202. <https://doi.org/10.1002/aic.690250129>
- Fedors, R. F. (1982). A relationship between chemical structure and the critical temperature. *Chemical Engineering Communications*, 16(1-6), 149-151. <https://doi.org/10.1080/00986448208911092>
- Harlacher, E. A., Braun, W. G. (1970). A Four-Parameter Extension of the Theorem of Corresponding States. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 9(3), 479-483. <https://doi.org/10.1021/i260035a018>
- Ji, A. H. L., Sablier, M. (2006). Study on the pyrolysis of polyethylene in the presence of iron and copper chlorides. *Chemosphere*, 65(7), 1120-1130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.029>
- Jin, Z., Dezheng, C., Lijie, Y. Molten waste plastic pyrolysis in a vertical falling film reactor and the influence of temperature on the pyrolysis products. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(2), 400-406. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.001>
- Joback, K. G., Reid, R. C. (1987). Estimation of Pure-Component Properties from Group Contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1-6), 233-243. <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>

- Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S. (2017). The utilization of oils produced from plastic waste at different pyrolysis temperatures in a DI diesel engine. *Energy*, 131, 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.024>
- Kaminsky, W. (1985). Thermal recycling of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 439-448. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(85\)80042-5](https://doi.org/10.1016/0165-2370(85)80042-5)
- Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C. (1995). Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32, 19-27. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(94\)00830-T](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00830-T)
- La Mantia, F. P. (1996). Basic Concepts on the Recycling of Homogeneous and Heterogeneous Plastics. *Chem Tec Publishing*, 63-76.
- Li, A. M., Li, X. D., Li, S. Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J. H., Chen, K. F. (1999). Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50(2), 149-162. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00025-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00025-X)
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 326-368. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
- Lovett, S., Berruti, F., Behie, L. A. (1997). Ultraprolytic Upgrading of Plastic Wastes and Plastics/Heavy Oil Mixtures to Valuable Light Gas Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(11), 4436-4444. <https://doi.org/10.1021/ie970109o>
- Lpez, A., de Marco, I., Caballero, B. Laresgoiti, M., Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 62-71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037>
- Luo, G., Suto, T., Yasu, S., Kato, K. (2000). Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability*, 70(1), 97-102. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00095-1)
- Mastral, F. J., Esperenza, E., García, P. Juste, M. (2002). Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(1), 1-15. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00137-1)
- Murata, K., Sato, K., Sakata, Y. (2004). Effect of pressure on the thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 569-589. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.08.010>
- Panda, A. K., Singh, R. K. (2011). Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(2), 198-202. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60017-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60017-0)
- Park, J. W., Kim, J. H., Seo, G. (2002). The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. *Polymer Degradation and Stability*, 76 (3) (2002), 495-501. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00059-9)
- Puig-Arnabat, M., Bruno, J. C., Coronas, A. (2010). Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2841-2851. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030>
- 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>
- Ravve, A. (2000). *Principles of Polymer Chemistry*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1283-1>

- Saiote, R. M. L. (2012). *Estudo da pirólise catalítica de resíduos plásticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa - Faculdade de ciências, Lisboa, Portugal.
- Schröder, U. K. O., Ebert, K. H., Mamielec, A. W. (1984). On the kinetics and mechanism of thermal degradation of polystyrene, 2.† Formation of volatile compounds. *Macromolecular Chemistry*, 185(5), 991-1001. <https://doi.org/10.1002/macp.1984.021850513>
- Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., 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>
- Spinacé, M. A. S., De Paoli, M. A. (2005). The technology of polymer recycling. *Química Nova*, 28(1), 65-75. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100014>
- Thompson, R. C., Moore, C. J., Vom Saal, F. S., Swan, S. H. (2009a). Our plastic age. *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.*, 364, 1973-1976. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0054>
- Thompson, R. C., Moore, C. J., Vom Saal, F. S., Swan, S. H. (2009b). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.*, 364, 2153-2166. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>
- Vermeulen, I., Van Caneghem, J., Block, C., Baeyens, J., Vandecasteele, C. (2011). Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1–3), 8-27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.088>
- Walendziewski, J. (2005). Continuous flow cracking of waste plastics. *Fuel Processing Technology*, 86(12-13), 1265-1278. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.12.004>
- Wallis, M. D., Bhatia, S. K. (2007). Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (9), 1721-1729. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.06.002>
- Wang, H., Chen, D., Yuan, G., Ma, X., Dai, X. (2013). Morphological characteristics of waste polyethylene/polypropylene plastics during pyrolysis and representative morphological signal characterizing pyrolysis stages. *Waste Management.*, 33(2), 327-339. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.013>
- Wong, H. W., Broadbelt, L. J. (2001). Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4716-4723. <https://doi.org/10.1021/ie010171s>
- Wong, S., Ngadi, N., Abdullah, T. A. T., Inuwa, I. M. (2016). Catalytic cracking of LDPE dissolved in benzene using nickel-impregnated zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry*, 55(9), 2543-2555. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04518>
- Xanthos, M. (2012). Recycling of the #5 polymer. *Science*, 337(6095), 700-702. <https://doi.org/10.1126/science.1221806>
- Yoshioka, T., Grause, G., Eger, C., Kaminsky, W., Okuwaki, A. (2004). Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant. *Polymer Degradation and Stability*, 86(3), 499-504. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.001>
- Zhang, X. Lei, H. (2016). Synthesis of high-density jet fuel from plastics via catalytically integral processes. *RSC Advances*, 6, 6154-6163. <https://doi.org/10.1039/C5RA25327F>