

Artigo

Reciclagem Terciária do Poli(etileno tereftalato) Visando a Obtenção de Produtos Químicos e Combustível: Uma Revisão

Figueiredo, A. L.*; Alves, A. P. M.; Fernandes Junior, V. J.; Araujo, A. S.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (4), 1145-1162. Data de publicação na Web: 21 de janeiro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>**Tertiary Recycling of Poly(ethylene terephthalate) Aimed at Obtaining Chemicals and Fuels: A Review**

Abstract: Plastics have been an indispensable material in the life of humanity. However, these polymers have a slow degradation process that can lead to contamination of soil, air and water when they are not properly allocated. Since the poly (ethylene terephthalate) - PET is one of the most commonly consumed thermoplastic resins in Brazil and with a short time of use, it is normal to find it being discarded in landfills, streets, lakes and garbage dumps. Consequently, the recycling of plastic waste is an alternative for avoiding environmental and social problems. In this paper we describe the recycling methods for reuse of plastic waste, mainly the tertiary recycling of PET using the pyrolysis process. Tertiary recycling - pyrolysis – of PET is important because it reduces costs of pre-treatment, collection and selection, and allows the obtaining of both a combustible substance and chemicals used for the obtaining of the polymer which gave it origin or even a new polymer, thus eliminating the risk of using recycled PET for packaging foods, beverages and pharmaceuticals.

Keywords: Plastics; contamination; plastic waste; PET; tertiary recycling; pyrolysis.

Resumo

Os plásticos têm sido um material indispensável na vida da humanidade, contudo, estes polímeros têm um processo lento de degradação que pode levar a contaminação do solo, ar e água quando não são destinados corretamente. Visto que, o poli(etileno tereftalato) - PET é uma das resinas termoplásticas mais consumidas no Brasil e com um curto tempo de uso, é normal encontra-lo descartado em aterros sanitários, ruas, lagos e lixões. Consequentemente, a reciclagem de resíduos plásticos é uma alternativa para evitar problemas ambientais e sociais. Neste trabalho são descritos os métodos de reciclagem para o reaproveitamento de resíduos plásticos, principalmente, a reciclagem terciária do PET utilizando o processo de pirólise. A reciclagem terciária – pirólise - do PET é importante, pois reduz custos de pré-tratamento, de coleta e seleção, além de permitir a obtenção tanto de uma substância combustível quanto produtos químicos utilizados para a obtenção do polímero que lhe deu origem ou até mesmo em um novo polímero, eliminando assim o risco de utilizar o PET reciclado para embalar alimentos, bebidas e fármacos.

Palavras-chave: Plásticos; contaminação; resíduos plásticos; PET; reciclagem terciária; pirólise.

* Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Catálise e Petroquímica, Departamento de Química, CEP 59078-970, Natal-RN, Brasil.

✉ anelfigueiredos@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20150064](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150064)

Reciclagem Terciária do Poli(etileno tereftalato) Visando a Obtenção de Produtos Químicos e Combustível: Uma Revisão

Aneliése L. Figueiredo,* Ana Paula M. Alves, Valter José Fernandes Junior, Antonio S. Araujo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Catálise e Petroquímica,
Departamento de Química, CEP 59078-970, Natal-RN, Brasil.

* anelfigueiredos@gmail.com

Recebido em 17 de julho de 2014. Aceito para publicação em 13 de janeiro de 2015

1. Introdução

2. Poli(etileno tereftalato) – PET

2.1. Características do PET

2.2. Utilização do PET

3. Reciclagem de resíduos plásticos

3.1. Reciclagem Primária

3.2. Reciclagem secundária

3.3. Reciclagem terciária

3.4. Reciclagem quaternária

4. Reciclagem terciária: pirólise

4.1. Pirólise térmica

4.2. Pirólise catalítica

5. Pirólise do PET

5.1. Mecanismo de reação da degradação térmica e catalítica

6. Considerações finais

1. Introdução

Devido à evolução da produção industrial dos materiais poliméricos de síntese (a maioria derivados do petróleo), o século XX foi por vezes designado como “a era do plástico”. De forma generalizada passou-se a designar por plásticos todos os materiais

poliméricos de uso geral, os quais fazem parte integrante do dia a dia das sociedades.

Em 2010, a produção mundial de plástico foi de aproximadamente 265 milhões de toneladas,¹ tendo como principal produtor mundial de resinas termoplásticas a China (23,5% da produção).² De acordo com a PLASTICS (2012),³ a produção mundial de plástico aumentou de 2010 para 2011 em 10

milhões de toneladas (3,7%) para cerca de 280 milhões de toneladas em 2011 continuando um padrão de crescimento que a indústria tem tido, desde 1950, cerca de 9% ao ano.

A indústria de transformados plásticos no Brasil compreende cerca de onze mil empresas que faturaram em 2011, aproximadamente, R\$ 50 bilhões, com uma produção de 6.502 mil toneladas de resinas termoplásticas e consumo aparente de 6.894 mil toneladas,² utilizados em diversos segmentos: eletrônico, alimentício, construção civil, cosméticos, brinquedos, automobilístico, farmacêutico, agrícola, utilidades domésticas, higiene, limpeza, calçados, aviação e médico-hospitalar.

Dentre os plásticos mais utilizados no Brasil temos: poli(etileno) - PE, poli(propileno) - PP, poli(cloreto de vinila) - PVC, poli(etileno tereftalato) – PET e o poli(estireno) – PS.

A cadeia produtiva para a produção de

plásticos (Figura 1) tem início na utilização da matéria-prima nafta ou gás natural – derivados do petróleo - para a geração dos produtos petroquímicos básicos, como eteno, butadieno, benzeno, tolueno e para-xileno. Esses petroquímicos básicos são obtidos na primeira geração, nas centrais petroquímicas. Para a produção de plástico são destinados cerca de 4% da produção mundial de petróleo.

As empresas da segunda geração transformam os petroquímicos básicos, através de processos de polimerização, em resinas plásticas, ou seja, o PET, PP, PE, entre outras. A terceira geração refere-se às empresas transformadoras de plásticos, as quais irão transformar as resinas em artefatos de diferentes cores, formatos e finalidades, que atendem aos mais diversos setores da economia. Esta transformação se dá, em geral através dos processos de extrusão (54%), injeção (32%), sopro (7%) e termoformagem (3%), segundo dados ABIPLAST (2011).²

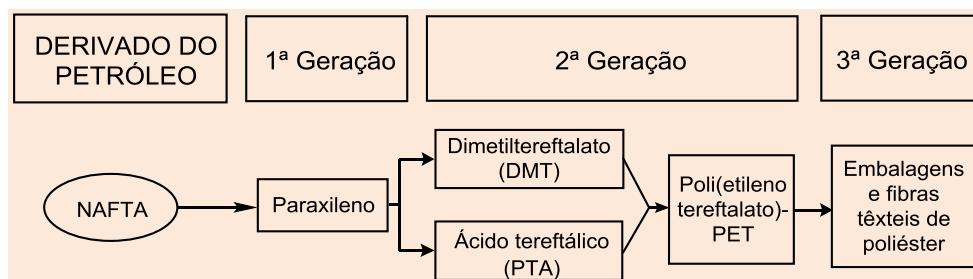


Figura 1. Esquema da cadeia produtiva petroquímica do poli(etileno tereftalato) – PET

O crescente uso destes plásticos (polímeros), impulsionado pela diversidade de propriedades e características, tem conduzido cada vez mais à utilização múltipla destes materiais, que estão presentes em quase todos os produtos que utilizamos no nosso dia a dia. Sendo assim, contribuindo, intensivamente, para o agravamento da degradação do ecossistema, devido ao seu elevado tempo de degradação.⁴

Quando os plásticos transformam-se em rejeitos são extremamente agressivos ao meio ambiente, tornando-se um grande problema quando não são destinados

corretamente, principalmente devido à sua inércia química e baixa degradabilidade. Atualmente, esta é uma das principais preocupações para a comunidade científica, bem como ambientalistas.⁵

Ultimamente, os resíduos tratados têm dois principais destinos: a incineração e aterros industriais,⁶ que acarretam sérios riscos sociais e ambientais e, por isso faz-se necessário à busca de novas formas para racionalizar a utilização destes resíduos.⁷

A reciclagem de polímeros é classificada em quatro categorias: re-extrusão

(reciclagem primária), mecânica (reciclagem secundária), química (reciclagem terciária) e a de recuperação de energia (reciclagem quaternária). Cada método fornece um conjunto único de vantagens que a tornam particularmente benéfica para determinados locais ou aplicações.⁸

2. Poli(etileno tereftalato) – PET

O poli(etileno tereftalato) – PET (Figura 2) é um material termoplástico constituído por 62,5% de átomos de carbono, 33,3% de oxigênio e 4,2% hidrogênio.⁹ São necessários 0,76 kg/L de petróleo para produzir aproximadamente 0,47-1,28 kg/L de PET.¹⁰

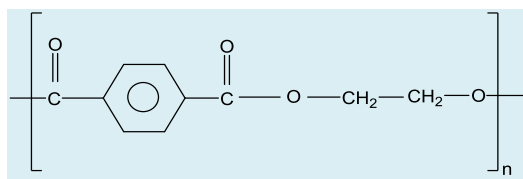


Figura 2. Estrutura química do PET

O PET é o mais importante membro da família dos poliésteres, grupo de polímeros descoberto na década de 1930 por W.H. Carothers, da Du Pont. No entanto, somente em 1941 o PET foi desenvolvido - após a Segunda Grande Guerra - pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson, sendo empregado inicialmente na indústria têxtil.¹¹ Com o passar dos anos o PET continuou a ser desenvolvido e novas aplicações surgiram. Em 1962 passou a ser utilizado na indústria de pneus e nos anos 70 na Europa e nos EUA surgiram às primeiras embalagens de PET.

Apenas em 1988 o PET chegou ao Brasil e fora utilizado primeiramente na indústria têxtil e a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes. Atualmente o PET está presente nos mais diversos produtos.

Segundo Romão; Spinacé; De Paoli (2009)¹¹ o poli(etileno tereftalato) é produzido industrialmente por esterificação direta dos monômeros etileno glicol – EG (glicol etilênico) e o ácido tereftálico – TPA, ou por transesterificação do etileno glicol – EG (glicol etilênico) com o tereftalato de dimetila - DMT, esta etapa é chamada de pré-polimerização e ocorre por meio de uma reação de condensação. A polimerização ocorre por aquecimento dos reagentes na

presença ou não de um catalisador de antimônio, com remoção de produtos secundários como a água ou metanol.

2.1. Características do PET

O poli(etileno tereftalato) é um polímero com estrutura linear. Apresenta inúmeras propriedades - que dependem do seu grau de cristalinidade - tais como leveza, brilho, transparência e facilidade de moldagem; é um polímero inodoro, insípido, atóxico e inerte. Além disso, o PET possui elevada resistência mecânica, térmica e química e com possibilidade de se apresentar no estado amorfo (transparente), semicristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco). Apresenta boas propriedades de barreira, alta resistência à gorduras, à tração e à abrasão.¹²⁻¹⁴

A temperatura característica da transição da fase amorfa, ou transição vítrea, do PET é em torno de 75°C. Isto significa que sua fase amorfa, que está presente em teor superior a 50% em massa, é rígida à temperatura ambiente e flexível acima de 75°C. Por outro lado, sua temperatura de fusão está entre 250-270°C. Ainda como características, temos sua baixa densidade que está entre 1,38

g.mL^{-1} e $1,41 \text{ g.mL}^{-1}$ e peso molecular variando entre 15.000 – 42.000, sendo esta de extrema importância, pois se relaciona diretamente com as propriedades físicas do polímero.

2.2. Utilização do PET

A produção mundial de PET no final da década de 1990 foi cerca de 24 milhões de toneladas utilizados principalmente para a produção de fibras têxteis (67%), seguido de garrafas moldadas por sopro (24%), polímeros de engenharia (9%) e filmes (2%).¹⁴

O mercado de PET no Brasil é relativamente recente, com cerca de 20 anos de idade. Apesar disso, segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET – ABIPET as embalagens de PET demonstram sua modernidade ao atender os mais exigentes padrões de desempenho ambiental, além de alcançar os anseios do consumidor que deseja produtos modernos e adequados ao seu modo de vida. Desta forma, o PET está entre as principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2011, com 7% do consumo.²

O PET é considerado um dos mais importantes polímeros das duas últimas décadas, devido ao rápido crescimento de sua utilização.¹² As embalagens de garrafas plásticas de PET são ideais para o acondicionamento de alimentos, devido às suas propriedades de barreira que impossibilitam a troca de gases e absorção de odores externos, mantendo suas características originais dos produtos envasados.¹⁵ Além disso, é amplamente utilizado em instrumentos elétricos e eletrônicos, produtos automobilísticos, produtos de iluminação, ferramentas elétricas, artigos esportivos, médico-hospitalares, artigos farmacêuticos, entre outros. Tendo como uma aplicação mais antiga filmes e fibras.¹²

No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens, na qual em 2009 foram responsáveis pelo uso de

aproximadamente 90% do total de resina virgem colocada no mercado brasileiro.¹⁶ O PET foi utilizado em frascos de refrigerantes, água mineral, óleo combustível, produtos farmacêuticos, produtos de limpeza, mantas de impermeabilização, entre outros. O restante (10%) utilizado na produção de fibras têxteis sintéticas.

De acordo com informações da ABIPET (2010),¹⁶ entre 2000 e 2009, o consumo interno de resinas PET apresentou crescimento de 104,7%, numa média anual de 8,3%. Além disso, estima-se que o consumo de resinas PET, em 2010, esteve em torno de 565 mil toneladas.

3. Reciclagem de resíduos plásticos

Devido ao grande consumo de artigos plásticos, espera-se encontrar uma quantidade considerável de resíduos sólidos plásticos (RSP) no fluxo final de resíduos sólidos urbanos (RSU). No Brasil, cerca de 13,5% dos resíduos sólidos são de resíduos plásticos pós-consumo.¹⁷

Resíduo de plástico constitui um problema social crescente, por causa da perda de recursos naturais, a poluição ambiental e o esgotamento do espaço de aterro sanitário. A situação torna-se pior quando constatamos que em algumas das cidades brasileiras o lixo é depositado em terrenos baldios ou nos inadequados “lixões”.

Segundo levantamentos feitos em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), PET, PVC e o PP. Outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 11% do total.¹⁸

Dos resíduos plásticos totais, mais de 78% em peso do total corresponde a termoplásticos e o restante aos termofixos.¹⁹ Vale ressaltar que, apenas os termoplásticos são passíveis de reciclagem, podendo ser reutilizados infinitas vezes.

Em 2010, no Brasil foram reciclados 953 mil toneladas de resíduos plásticos. Além disso, o País mantém a sua posição entre os líderes da reciclagem de PET no mundo, o qual, em 2011 deu a destinação correta a 294 mil toneladas de embalagens de PET pós-consumo, de um total de 515 mil fabricadas no País, o que representa 57,1% das embalagens descartadas pelo consumidor.²⁰

A reutilização de plásticos é indicada como uma opção preferível para a reciclagem, pois utiliza menos energia e menos recursos, conserva os combustíveis fósseis e reduz a emissão do dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂).⁸

Anos de estudo, pesquisa e desenvolvimento resultaram em um número de métodos de reciclagem, tratamento e valorização dos RSP que podem ser economicamente e ambientalmente viáveis.²¹

Reciclar consiste em vários processos que um determinado material deve passar para que retorne ao seu ciclo de produção após já ter sido utilizado e descartado, para que novamente possa ser transformado em um bem de consumo. Os sistemas de reciclagem de polímeros são classificados em quatro tipos: primária, secundária, terciária e quaternária.

3.1. Reciclagem Primária

A reciclagem primária ou pré-consumo, melhor conhecida como re-extrusão, é a reintrodução de resíduos industriais de um único polímero, a fim de produzir produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens. Esses resíduos são constituídos por artefatos defeituosos e aparas provenientes dos moldes ou dos setores de corte/usinagem. Esta é a reciclagem de resíduo limpo, não contaminado e de um único tipo que continua a ser o processo mais

popular, pois garante simplicidade e baixo custo.²²

3.2. Reciclagem secundária

A reciclagem secundária também conhecida por reciclagem mecânica consiste na conversão dos descartes plásticos pós-industriais ou pós-consumo em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos que tenham requisitos de desempenho menos exigentes do que o material original, como sacos de lixo, solados, pisos, mangueiras, fibras, canos, calhas e muitos outros. Esta reciclagem só pode ser realizada com um único tipo de resíduo plástico. Quanto mais complexo e contaminado for o resíduo, mais difícil é para recicla-lo mecanicamente.⁸

A reciclagem mecânica versa na seleção e limpeza de resíduos termoplásticos provenientes da produção ou de materiais descartados (lixos); em seguida o material é submetido à trituração, produzindo flocos; os flocos são lavados, secos e depois submetidos a uma extrusora para produção dos grãos do material. O granulado poderá ser misturado com materiais novos do mesmo tipo para ser novamente processados.²³ O esquema geral do processo de reciclagem mecânica foi descrito por Spinacé e De Paoli, 2005.¹⁸

Dos resíduos plásticos gerados, 19,4% é reciclado através da reciclagem mecânica, tendo a resina termoplástica mais utilizada nesse processo o PET, com aproximadamente 54%.²⁴

3.3. Reciclagem terciária

De modo geral, todas as tecnologias que convertem polímeros em seus monômeros ou petroquímicos úteis são referidas como reciclagem química também conhecida como reciclagem terciária ou reciclagem de matéria-prima. Neste tipo de reciclagem,

materiais plásticos sólidos são convertidos em moléculas menores, como produtos químicos intermediários, através da utilização de calor e/ou tratamento químico.²² Em particular, os polímeros de condensação tais como polietileno tereftalato e o nylon sofrem degradação para produzir unidades de monômeros, que podem ser utilizados na obtenção de polímeros.

Os produtos da reciclagem química, geralmente líquidos e/ou gases, têm provado ser úteis como combustíveis. As tecnologias por trás desse sucesso são: processo de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), métodos térmicos (pirólise, gaseificação, hidrogenação) ou ainda por métodos térmico/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos). Estas tecnologias resultam em um esquema muito rentável e sustentável industrialmente, proporcionando um rendimento de produto elevado e o mínimo de desperdício.

Dentre as tecnologias disponíveis e adequadas no mercado, o tratamento térmico por pirólise recebe destaque por reduzir o volume do resíduo em até 90% de seu peso, além de favorecer o reaproveitamento da matéria-prima em vários segmentos industriais.²⁵ Desta forma, nos últimos anos o método térmico/catalítico através do processo de pirólise tem recebido muita atenção, como uma rota de produção de combustível e frações variadas de petroquímicos.

A reciclagem química permite também tratar misturas de plásticos, reduzindo custos de pré-tratamento, de coleta e seleção, além de permitir a produção de plásticos novos com a mesma qualidade de um polímero original.

3.4. Reciclagem quaternária

A reciclagem quaternária chamada também de energética, inclui a recuperação do conteúdo de energia de resíduos plásticos através do tratamento térmico aplicado

nesses resíduos. Se o reuso do resíduo polimérico não é prático ou econômico, é possível fazer uso de seu conteúdo energético através da incineração.¹⁸ Este tipo de reciclagem é aconselhado para resíduos complexos (termorrígidos, borrachas e compósitos) ou que necessitem de cuidados especiais (descartáveis médico-hospitalares, embalagens de óleos, etc.).

Sabe-se que a energia contida em 1 kg de plásticos é equivalente à quantidade em 1 kg de óleo combustível. No entanto, alguns compostos plásticos emitem produtos tóxicos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e fuligem. Assim a recuperação de energia a partir de resíduos de plástico não é aceitável.²²

4. Reciclagem terciária: pirólise

A reciclagem terciária tem sido amplamente utilizada através do processo de pirólise, também chamado de craqueamento, considerada como sendo uma avançada tecnologia de conversão. A pirólise é definida como uma reação de degradação do resíduo plástico em elevada temperatura na ausência total ou parcial de oxigênio, tendo como produtos: líquidos, sólidos e gás. Os processos pirolíticos são endotérmicos, ao contrário do processo de incineração, sendo assim, é necessário o fornecimento de calor ao sistema.²⁵ O principal objetivo da reciclagem terciária é recuperar valiosos produtos químicos como os monômeros originais.⁷

A pirólise pode ser definida como a transformação de um composto em outra substância através apenas da ação do calor. Termos tais como “decomposição térmica”, “craqueamento” e “degradação térmica” têm sido usados como sinônimos para o termo pirólise na literatura.²⁶

Segundo Walendziewski (2002),²⁷ os processos térmicos e todos os processos catalíticos de reciclagem de polímeros são economicamente e ambientalmente aceitos, gerando como um dos produtos uma mistura

líquida de hidrocarbonetos. Esse produto pode ou não, depois de processado na indústria petroquímica, ser usado na produção de novos plásticos.⁵ Desta forma, com a pirólise dos resíduos plásticos, será agregado valor a este resíduo, visto que os produtos formados poderão ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima para a indústria petroquímica, bem como diminuirá a grande quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente.

As primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos somente foram desenvolvidas, em 1926, na Alemanha, por F. Winkler.²⁸ Com o avanço da tecnologia, a técnica de pirólise tornou-se um instrumento de grande utilidade para o combate aos problemas causados pela grande quantidade de rejeitos plásticos. Além disso, o processo de pirólise é considerado uma ferramenta extremamente poderosa particularmente em

associação com a cromatografia gasosa e/ou espectrometria de massas para análise qualitativa e estudos mecanicistas.²⁹

Atualmente, vários países desenvolvidos vêm empregando o processo pirolítico, tendo como principal objetivo a obtenção de produto líquido de elevado potencial energético, visando substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo. É possível encontrar na literatura estudos sobre pirólise de polímeros, com ou sem o auxílio de catalisadores, como pode ser observado na Quadro 1. Estes estudos têm envolvido diversos polímeros, com maior destaque para o polietileno, seja ele de alta ou baixa densidade (PEAD e PEBD respectivamente), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC) e o polietileno tereftalato (PET), por serem os plásticos mais consumidos.

Quadro 1. Resumo de estudos realizados sobre a pirólise de resíduos plásticos

| Referência | Resumo |
|---|---|
| Ali, Ahmed e Qureshi (2011) ³⁰ | O comportamento da termodegradação do polipropileno (PP) e das <i>blendas</i> PP/petróleo e resíduos/carvão foi investigado na presença de quatorze tipos de catalisadores. |
| Coelho <i>et al.</i> (2012) ⁵ | Foram utilizadas simultaneamente a Análise Termogravimétrica (TG) e o Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) para investigar o efeito da acidez da zeólita HZSM-5 na degradação catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD). |
| Ding <i>et al.</i> (2012) ³¹ | A pirólise de 200 g de polímeros (PEBD e PEAD) foi estudada a baixa temperatura, visando desenvolver um modelo cinético para a formação de diferentes produtos durante o craqueamento térmico dos plásticos. |
| Donaj <i>et al.</i> (2012) ³² | O objetivo deste trabalho foi o de aumentar o rendimento das olefinas gasosas (monômeros) como matéria-prima para o processo de polimerização, para tal realizou-se testes aplicando o catalisador comercial Ziegler-Natta (Z-N):TiCl ₄ /MgCl ₂ para o craqueamento de uma mistura de poliolefinas (PEBD, PEAD e PP). |
| Lee e Oh (2012) ³³ | A partir da pirólise catalítica dos resíduos plásticos municipais utilizando como catalisador a zeólita HZSM-5 comercial, obteve-se como produto um óleo pirolítico. |
| Panda e Singh (2011) ³⁴ | Em um reator fechado e no intervalo de temperatura de 400-550°C realizou-se o craqueamento térmico e catalítico do polipropileno (PP), na presença de caulim e sílica alumina, a fim de obter os |

| | |
|-----------------------------------|--|
| | combustíveis líquidos adequados. |
| Jin et al. (2012) ³⁵ | Através do craqueamento catalítico de resíduos de poliestireno estudou-se a atividade catalítica da peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 sintetizada a partir da sepiolite natural. |
| Sarker et al. (2011) ⁹ | Realizou o craqueamento de resíduos do poli(etileno tereftalato) – PET visando obter valioso produto líquido (combustível). |

4.1. Pirólise térmica

A pirólise térmica é geralmente conduzida a temperaturas entre 350 e 900°C e resulta na formação de finos de carvão e uma fração volátil, que pode ser separado em hidrocarbonetos líquidos e em gases não condensáveis com elevado poder calorífico.¹⁹ As proporções de cada fração e suas composições dependem primeiramente da natureza do resíduo plástico, como também das condições do processo.

Kiran; Ekinci e Snape (2000)³⁶ utilizaram dois tipos de resíduos plásticos: polietileno (PE) e poliestireno (PS) no processo de pirólise térmica, empregando um pirolisador Gray-King Assay com temperatura de pirólise de 600°C e taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O trabalho objetivou recuperar petroquímicos brutos e/ou gerar energia a partir desses resíduos plásticos. Os resultados mostraram que o resíduo de PS produz grande quantidade de líquido e o produto dominante obtido nesse resíduo é seu monômero, o estireno, seguido por tolueno, naftaleno e xileno. Os produtos da pirólise do PE consistiram principalmente de propenilbenzeno, seguido por butenilbenzeno. Desta forma, pode-se dizer que a pirólise de resíduos plásticos agrega valor a esse resíduo ao recuperar convenientes hidrocarbonetos.

De acordo com Bhaskar et al. (2003),³⁷ a pirólise de polímeros, com elevado índice de hidrocarbonetos, é bastante favorecida devido às elevadas taxas de conversão em produto líquido (óleo pirolítico), que pode ser utilizado como combustível ou como matéria-prima (*feedstock*) nas refinarias.

Demirbas (2004)³⁸ realizou a pirólise

térmica de resíduos plásticos visando a obtenção do produto líquido, também chamado de óleo pirolítico. Utilizou três diferentes tipos de resíduos plásticos: poliestireno (PS), polietileno (PE) e polipropileno (PP) que foram coletados em um aterro sanitário. O processo de pirólise foi realizado em um tubo de aço inox, com temperatura variando para cada resíduo: PE (760°C); PP (740°C); PS (580°C); Mistura (750°C). O autor observou que o rendimento do produto gasoso aumenta com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto que o produto líquido aumenta seu rendimento com a temperatura até 476°C acima dessa temperatura o rendimento diminui. Além disso, o produto gasoso contém hidrocarbonetos parafínicos C₁-C₄ e o produto líquido pode ser considerado como uma mistura de frações: nafta pesada (C₇-C₁₀), gasolina (C₈-C₁₀) e gásóleo leve (C₁₀-C₂₀). Sendo assim, a maioria dos produtos líquidos formados poderia, posteriormente, ser processado em uma refinaria petroquímica e o produto gasoso ser utilizado diretamente como combustível.

4.2. Pirólise catalítica

O uso de catalisadores no processo de pirólise permite um melhor desempenho na degradação de polímeros a uma temperatura inferior, bem como um melhor rendimento e seletividade do produto. Este fenômeno pode ser atribuído aos sítios ácidos dos catalisadores que auxiliam a formação de maior número de fragmentos moleculares instáveis a temperatura mais baixa. A presença do catalisador reduz a temperatura de reação e o tempo. Além disso, a

degradação catalítica produz um número bem maior de hidrocarbonetos leves e ocorre a temperaturas consideravelmente mais baixas.¹⁹

A degradação catalítica de materiais poliméricos tem sido relatada na literatura com uma utilização ampla de vários tipos de catalisadores, incluindo amorfo de sílica-alumina, zeólitas Y, mordenita, HZSM-5 e ZSM-5, a família dos materiais mesoporosos MCM-41, algumas peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfato e catalisadores a base de argila.

Fernandes; Fernandes e Araujo (2002)³⁹ realizaram a pirólise térmica e catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD), utilizando como catalisador o silicoaluminofosfato do tipo SAPO-37. A degradação térmica e a degradação catalítica (mistura física de 25% de SAPO-37/PEAD) foram realizadas em uma termobalança com temperatura de 30-900°C, ambas nas mesmas condições. A degradação do PEAD sozinho produz uma grande variedade de hidrocarbonetos (C₅-C₂₅), enquanto que na presença do catalisador obtiveram-se hidrocarbonetos leves (C₂-C₁₂), isso ocorre devido à seletividade do SAPO-37.

A pirólise catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD) foi investigada e comparada frente aos catalisadores Al-MCM-41, HZSM-5 e o híbrido ZSM-5/MCM-41 no trabalho de Garcia; Serrano e Otero (2005).⁴⁰ Os autores realizaram a pirólise em um reator de aço inoxidável do tipo batelada, com temperatura de 380°C. A distribuição dos produtos obtidos pelo material híbrido é mais próxima dos observados na pirólise do PEAD sobre a zeólita HZSM-5, com uma proporção elevada de hidrocarbonetos leves. Além disso, os produtos apresentam um teor elevado de olefinas em C₃-C₅. Concluindo que, o aumento da cristalinidade do material zeolítico híbrido provoca um aumento na produção de produtos mais pesados com pontos de ebulição dentro da faixa da gasolina e um teor elevado de hidrocarbonetos aromáticos.

Ortega *et al.* (2006)⁴¹ realizaram a pirólise catalítica do polietileno de baixa densidade utilizando como catalisadores o *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) novo (25-35% de zeólita e 2,4% de terras raras com 84 e 108 ppm de Ni e V, respectivamente), o FCC-equilibrado (18-24% de zeólita e 2% de terras raras com 389 e 1532 ppm de Ni e V, respectivamente), Ga-MCM-41, Al-MCM-41 e zeólita natural mordenita objetivando obter como produtos a gasolina e o gasóleo. Os resultados obtidos mostraram que o processo de pirólise é um caminho promissor para a obtenção de combustível limpo a partir de polímeros como o PEBD, reduzindo ao mesmo tempo, os problemas ambientais decorrentes dos resíduos de plásticos. O catalisador do tipo Al-MCM-41 produziu a menor quantidade de resíduos, como também teve a maior proporção de produtos gasosos. Para a produção de produtos líquidos o melhor catalisador seria a zeólita natural mordenita e o FCC equilibrado, pois produzem uma grande proporção de gasolina.

Lee (2009),⁴² em seus estudos de pirólise térmica e catalítica de resíduos plásticos utilizando um reator em escala de bancada com temperatura de pirólise de 420°C e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, observou que a pirólise catalítica, com o catalisador *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) novo e reutilizado, tem um melhor rendimento em produtos líquido e gás, como também alta fração de hidrocarbonetos pesados quando comparado aos resultados da pirólise térmica.

Segundo Miskolczi *et al.* (2009)⁴³ o uso de ZSM-5 no processo de pirólise do polietileno de alta densidade (PEAD) e do polipropileno (PP), proporcionou um aumento em rendimento de frações combustíveis, como a gasolina e o óleo leve.

Analisando o comportamento de diversos tipos de catalisadores (USY, ZSM-5, MOR, ASA, MCM-41) no processo de pirólise de mistura de resíduos plásticos (PEAD, PEBD, PP e PS), utilizando um reator de leito fluidizado, objetivo estudar a distribuição dos produtos obtidos na degradação, Huang *et al.*

(2010)⁴⁴ concluíram que a distribuição dos produtos varia significativamente dependendo do tipo e estrutura do catalisador utilizado. O estudo foi conduzido em um reator de leito fluidizado. Os catalisadores ácidos de zeólita, ZSM-5, MOR e USY, resultam em uma degradação catalítica com quantidades maiores de hidrocarbonetos voláteis em comparação aos catalisadores não zeolíticos (MCM-41 e ASA). ASA e MCM-41 apresentaram a menor conversão e geraram um produto de olefina com uma gama mais ampla de carbono. Maior seletividade do produto foi observada no catalisador ZSM-5 com cerca de 60% do produto na faixa do C₃-C₅ e MOR gera o rendimento mais elevado de i-C₄ entre todos os catalisadores estudados.

Como solução para um craqueamento catalítico eficiente de polímeros, Serrano *et al.* (2010)⁴⁵ propõem a utilização de catalisadores do tipo zeólitas com porosidade hierárquica, como foi demonstrado em seu trabalho: foram realizados testes catalíticos do craqueamento de poliolefinas utilizando catalisadores H-ZSM-5 nanocristalina e ZSM-5 nanocristalina hierárquica. Observou que a zeólita hierárquica mostrou ter uma atividade muito superior, com valores até seis vezes maiores ao de uma amostra padrão de H-ZSM-5 nanocristalina utilizada como referência. Isto ocorre devido principalmente aos seus maiores valores de área específica externa. Por fim, os autores afirmam que a ZSM-5 hierárquica preparada pelo método de silanização pode ser vista como catalisador promissor para o craqueamento catalítico de resíduos de polietileno, por possuir uma combinação adequada de acessibilidade e força ácida.

López *et al.* (2011)⁴⁶ estudaram a influência dos catalisadores zeólita ZSM-5 e lama vermelha (resíduo insolúvel gerado no processo Bayer) na pirólise da mistura de plásticos (PP, PE, PS, PET e PVC), tendo como interesse principal a comparação entre os catalisadores zeólita ZSM-5 e lama vermelha e a comparação com a pirólise térmica. Com o estudo pode concluir que a zeólita ZSM-5 é um catalisador muito ativo para a pirólise de

resíduos de plástico, promovendo a produção de gás e dando origem a líquidos contendo menor peso molecular e elevados compostos aromáticos, mesmo a baixas temperaturas (440°C). Além disso, permite operar a temperaturas mais baixas (440°C), obtendo rendimentos e propriedades do produto semelhantes aos da pirólise térmica a temperaturas mais elevadas (500°C). Isto implica a poupança de energia e, conseqüentemente, redução de custos de operação. A lama vermelha mostra uma atividade notável na pirólise de resíduos plásticos. No entanto, esse catalisador necessita de temperaturas mais elevadas que a zeólita ZSM-5 para se tornar ativo no processo de pirólise.

5. Pirólise do PET

Os trabalhos encontrados na literatura sobre a pirólise do PET têm como principal objetivo recuperar valiosos produtos químicos. Ademais, estudos que abordam a reciclagem química do PET utilizam os processos de hidrólise⁴⁷ e glicólise,^{48,49} buscando a obtenção dos produtos de partida.

A degradação térmica do PET foi realizada por Dzieciol e Trzeczynski (2000)⁵⁰ em um forno tubular, atmosfera inerte e com diferentes temperaturas de pirólise (200-700°C), tendo como objetivo identificar e quantificar as substâncias obtidas e observar o efeito da temperatura sobre essas substâncias. As principais substâncias voláteis obtidas a partir da degradação térmica do PET foram: monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldeído, acetofenona, hidrocarbonetos alifáticos C₁-C₄ e benzeno. Dentro da faixa de temperatura de 200-300°C, apenas acetaldeído e formaldeído foram detectados. A temperatura mais elevadas, a mistura de produtos voláteis de decomposição do PET tornou-se mais complexa. Os rendimentos máximos de acetaldeído e benzoato de vinila foram observados a 600 °C.

Çit *et al.* (2009)⁵¹ fizeram um estudo comparativo dos produtos obtidos da pirólise de poliolefinas (PP e PEBD) e do PET. A degradação térmica foi realizada em um reator tubular em atmosfera inerte com diferentes temperaturas (400, 500, 600 e 700°C). Com seus estudos pode observar que a pirólise de PP e PEBD produz finos de carvão que contém estruturas parafínicas e olefinicas, enquanto que a pirólise de PET conduz à formação de alcatrão, que é formado principalmente por estrutura aromática. Além disso, hidrocarbonetos C₃ foram significativamente obtidos pela pirólise de PP, enquanto C₁-C₂ são os principais tipos de hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise de PET. A pirólise de PEBD conduz à formação de C₁-C₂, C₄ e C₆-C₇.

Siddiqui and Redhwi (2009)⁴ realizaram a pirólise térmica e catalítica de misturas plásticas de poliestireno (PS) com polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), e por fim com polietileno tereftalato (PET). Adrados *et al.* (2012),⁵⁵ também realizou a pirólise térmica e catalítica da mistura de resíduos plásticos (polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), polietileno tereftalato (PET), acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e filmes) real e simulada, objetivando analisar o comportamento dessas misturas no processo de pirólise utilizando como catalisador a lama vermelha. Ambos os trabalhos concluíram que o processo de pirólise de mistura de plásticos é uma abordagem alternativa para a reciclagem de polímeros.

Araújo *et al.* (2010),⁵² determinaram a energia de ativação da decomposição térmica do poli(etileno tereftalato)-PET na presença do catalisador mesoporoso MCM-41, utilizando o método cinético Flynn-Wall. A partir dos resultados concluiu-se que o efeito do material sobre a cinética da decomposição térmica do PET foi evidenciada por uma diminuição na energia de ativação do processo quando o MCM-41 foi utilizado como catalisador.

A fim de monitorar a presença de contaminantes no PET reciclado e a evolução dos produtos da decomposição térmica das amostras: PET virgem, PET contaminado (PET K) e do PET reciclado (PET RM), Dimitrov *et al.* (2013)⁵³ utilizaram o processo de pirólise acoplado a cromatografia a gás e a um espectrômetro de massas (Py-GC/MS) com uma temperatura de pirólise de 600 °C. A partir dos resultados observaram que a concentração final dos produtos obtidos depende do tipo da amostra estudada (PET virgem, PET K, PET RM). Os principais produtos do PET virgem são: ácido 4-(viniloxicarbonil) benzóico (27%), substâncias de baixo peso molecular (CO₂/acetaldeído) (21%) e o ácido benzóico (10%). As amostras PET K e PET RM, que passaram por um procedimento de contaminação têm como principais produtos de pirólise os compostos de baixo peso molecular, tais como CO₂/acetaldeído (44 e 34%) e o ácido benzóico (17%), enquanto que apenas 4% do ácido 4-(viniloxicarbonil) benzóico foi detectado.

Segundo Haken e Iddamalghoda (1996)²⁹ o processo de pirólise é aplicável a ambos os polímeros de adição e de condensação e fornece informações sobre a composição química e estrutura dos polímeros.

A utilização da reciclagem terciária do PET é importante, pois reduz custos de pré-tratamento, de coleta e seleção, além de permitir tanto obtenção de uma substância combustível quanto de um produto químico, a ser utilizado para a obtenção do polímero que lhe deu origem ou até mesmo de um novo polímero, eliminando assim o risco de utilizar o PET reciclado para embalar alimentos, bebidas e fármacos.

5.1. Mecanismo de reação da degradação térmica e catalítica

Durante o processo de pirólise de materiais poliméricos vários tipos de reações químicas ocorrem: cisão (ou quebra) de

ligação na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares e despolimerização.

De acordo com De Paoli (2008)⁵⁴ o mecanismo de reação é dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A primeira etapa da degradação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento ocorrerá quando a energia fornecida for superior a energia de ligação existente. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres.

Sabe-se que na degradação térmica e catalítica, o craqueamento de ligações C-C ocorre como resultado da competição entre as reações iniciadas por efeitos térmicos e catalíticos. Isto significa que as reações térmicas e catalíticas não se separam uma da outra, portanto, os tipos de reação química serão os mesmos para ambos os processos. Porém, a degradação térmica (não catalítica) de plásticos ocorre por uma reação radicalar, onde os radicais iniciadores são formados pela ação do calor, reação do tipo cisão homolítica. Por outro lado, a degradação catalítica geralmente decorre em íons carbônios, que são produzidos devido à captação de íons hidretos do polímero (quando o catalisador atua como ácido de Lewis) ou a adição de prótons no polímero (quando o catalisador atua como ácido de Bronsted), para essa degradação, podemos considerar a reação de cisão heterolítica.²²

A cisão homolítica corresponde à quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado em cada fragmento, formando dois radicais livres. Na cisão heterolítica, o par de elétrons fica em um dos fragmentos (excesso de elétrons - ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (será um cátion).⁵⁴

Para materiais poliéster, como o PET, há muitas discussões quanto as principais

reações de decomposição, se o processo é radicalar ou iônico, como também, quanto à formação dos produtos, oligômeros cíclicos ou abertos.

McNeill e Bounekhel (1991)⁵⁵ propõem que a cisão inicial em poliéster (PET, PBT e PDMT) ocorre na ligação éster para dar estruturas terminais de carbóxilo e vinilo. Existem provas claras a partir dos estudos realizados por estes autores, de que em todas as temperaturas de degradação os produtos voláteis são compostos de monóxido de carbono e dióxido de carbono, juntamente com uma variedade de outros materiais, o que implica a ocorrência de reações homolíticas a tais temperaturas.

Mountaudo; Puglisi e Samperi (1993)⁵⁶ evidenciaram que oligômeros cíclicos são os principais produtos da pirólise de PET e PBT, formados por reações de recombinação intramolecular (iônica), ocorrendo a ciclização da cadeia polimérica. Estes se decompõem ainda mais por uma reação de transferência de hidrogênio β -CH, que envolve um anel de seis membros em um estado de transição cíclico, e geram assim os oligômeros de cadeia aberta, olefina e grupos carboxílicos terminais. Além disso, os autores mostram que as reações de degradação com o uso de catalisadores ácidos são mais rápidas, mas com reações idênticas àquelas que ocorrem na pirólise dos polímeros puros.

Segundo, Botelho e Queiro (2001)⁵⁷ que realizaram investigações detalhadas sobre a degradação térmica e termo-oxidativa do PET, o ácido benzóico e os ésteres são formados durante a degradação térmica, enquanto que o ácido benzóico, anidridos, ácidos aromáticos e alifáticos e álcoois são formados por degradação termo-oxidativa. Tais resultados foram obtidos com base nas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

De acordo com Sofri (2005)⁵⁸ a formação de acetaldeído é atribuída à degradação térmica. Dois mecanismos são propostos, sendo um deles a decomposição térmica do grupo terminal hidroxietil.

Para De Paoli (2008)⁵⁴ e Myer (2012)⁵⁹ cada poliéster deverá ter o seu próprio mecanismo de degradação, porém a etapa inicial será a quebra da ligação alquil-oxigênio

com a formação de estado de transição com um anel de seis membros, em todos os casos onde há hidrogênio em posição β (Figura 3).

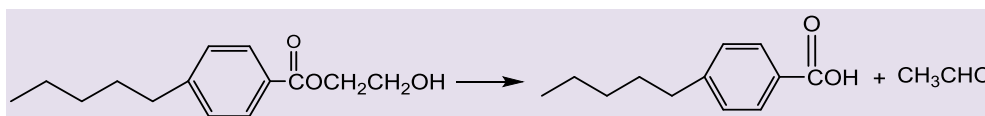


Figura 3. Decomposição das ligações estéres. [FONTE: De Paoli, 2008]

A degradação primária da estrutura do PET pode ser atribuída a uma cisão aleatória das ligações éster na cadeia principal, em seguida ocorrem reações secundárias nos produtos de degradação primária.⁵¹ Nos estudos de Dimitrov *et al.* (2013)⁵³ é afirmado que tem sido bem aceito o início da degradação do PET durante a pirólise (reação primária) ser a cisão de ligações éster, que produz o ácido carboxílico e os grupos terminais de olefinas. Esta cisão pode então produzir distintas substâncias gasosas (produtos primários) que ainda reagem entre si (reação secundária).

literatura há uma carência em estudos sobre a pirólise térmica e/ou catalítica do poli(etileno tereftalato) – PET, por isso tornam-se necessários novos estudos sobre o processo de pirólise desse resíduo, já que o PET encontra-se dentre as resinas termoplásticas mais consumidas no Brasil. Pode-se observar uma ampla obtenção de produtos químicos através da pirólise térmica e catalítica do PET, estes podem ser aplicados como matéria-prima para a produção de novos produtos, como plásticos, fármacos, solventes, perfumes, lubrificantes, tintas, germicidas, colas, entre outros. Esses produtos podem voltar para a indústria petroquímica para produzir o poli(etileno tereftalato) – PET com a mesma qualidade do original.

6. Considerações finais

Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos (RSU), a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo e o aumento da vida útil dos aterros sanitários. Sendo assim, a utilização do processo de pirólise na reciclagem química de resíduos plásticos torna-se um método viável na reutilização desse resíduo, contribuindo de diversas formas com o ambiente, tendo em vista que de acordo com a literatura, os produtos obtidos da pirólise podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima para a indústria petroquímica. Observa-se que gradualmente a pirólise de plásticos para combustível está ganhando força e vem sendo adotada em diversos países devido à sua eficiência. É notável também que na

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Petrobras (PRHPB 222) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ PLASTICS - Association of Plastics Manufacturers. *Plastics - the Facts 2011 An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010*. Europa, 2011. Disponível em: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf >. Acesso em: 2 julho 2014.

- ² ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. *Perfil 2011: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011.pdf>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ³ PLASTICS - Association of Plastics Manufacturers. *Plastics - the Facts 2012 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011*. Europa, 2012. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458-final_plasticsthefacts_nov2012_en_web_resolution.pdf>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ⁴ Siddiqui, M. N.; Redhwi, H. H. Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 545. [CrossRef]
- ⁵ Coelho, A.; Costa, L.; Marques, M. M.; Fonseca, I. M.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *413-414*, 183. [CrossRef]
- ⁶ Gobin, K.; Manos, G. Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *83*, 267. [CrossRef]
- ⁷ Muniz, A. R. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2004. [Link]
- ⁸ Al-Salem, S. M.; Lettieri, P.; Baeyens, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, *36*, 103. [CrossRef]
- ⁹ Sarker, M.; Kabir, A.; Rashid, M. M.; Molla, M.; Din Mohammad, A. S. M. Waste Polyethylene Terephthalate (PETE-1) Conversion into Liquid Fuel. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications* **2011**, *1*, ID R101202. [CrossRef]
- ¹⁰ Gervet, B. *The use of crude oil in plastic making contributes to global warming*. Département de Génie Energétique et Environment, INSA, Lyon, France, 2007. Disponível em: <http://www.ltu.se/cms_fs/1.5035!/plastics%20-%20final.pdf>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ¹¹ Romão, W.; Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. Poli (Tereftalato de Etileno), PET : Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese , Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2009**, *19*, 121. [CrossRef]
- ¹² Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 1453. [CrossRef]
- ¹³ Liu, Y.; Wang, M.; Pan, Z. Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water. *The Journal of Supercritical Fluids* **2012**, *62*, 226. [CrossRef]
- ¹⁴ Romão, W.; Franco, M. F.; Corilo, Y. E.; Eberlin, M. N.; Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. Poly(ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 1849. [CrossRef]
- ¹⁵ Rosmaninho, M. G.; Jardim, E.; Ferreira, G. L.; Araújo, M. H.; Lago, R. M. Hidrolise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): transformando um rejeito em um material de troca catônica para aplicação ambiental. *Química Nova* **2009**, *32*, 1673. [CrossRef]
- ¹⁶ ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET. *Indústria do PET no Brasil*. São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/UserFiles/File/Site%201.pdf>>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ¹⁷ GOVERNO FEDERAL: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Plano Nacional de Resíduos Sólidos: versão preliminar para consulta Pública*, Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ¹⁸ Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M.A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova* **2005**, *28*, 65. [CrossRef]

- ¹⁹ Panda, A. K.; Singh, R. K.; Mishra, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products - A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 233. [CrossRef]
- ²⁰ ABIPET- Associação Brasileira da Indústria do PET. *8º Censo da Reciclagem de PET no Brasil*. 2012. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ²¹ Al-Salem, S. M.; Lettieri, P.; Baeyens, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste Management* **2009**, *29*, 2643. [CrossRef] [PubMed]
- ²² Kumar, S.; Panda, A. K.; Singh, R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling* **2011**, *55*, 893. [CrossRef]
- ²³ Cerqueira, V.; *Resumo do 9º Congresso Brasileiro de Desing*, São Paulo, Brasil, 2010.
- ²⁴ PLASTIVIDA – Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. *Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plásticos no Brasil (IRMP)*, 2010. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/IRMP/Apresentacao_IRMP2010.pdf>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ²⁵ Oliveira, M. L.; Cabral, L. L.; Leite, M. C. A. M.; Marques, M. R. C. Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. *Polímeros* **2009**, *19*, 297. [CrossRef]
- ²⁶ Levy, R. L. Pyrolysis Gas Chromatograph: a review of the technique. *Chromatographic Reviews* **1966**, *8*, 48. [CrossRef]
- ²⁷ Walendziewski, J. Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. *Fuel* **2002**, *81*, 473. [CrossRef]
- ²⁸ Aires, R. D.; Lopes, L. T.; Barros, R. M.; Coneglian, C. M. R.; Sobrinho, G. D.; Tonso, S.; Pelegrini, R. *III Fórum de Estudos Contábeis*, Rio Claro, SP, Brasil, 2003.
- ²⁹ Haken, J. K.; Iddamalghoda, P. I. Degradative polymer analysis by chromatography. *Journal of Chromatography A* **1996**, *756*, 1. [CrossRef]
- ³⁰ Ali, M. F.; Ahmed, S.; Qureshi, M. S. Catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportation fuels. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1109. [CrossRef]
- ³¹ Ding, F.; Xiong L.; Luo C.; Zhang H.; Chen X. Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *94*, 83. [CrossRef]
- ³² Donaj, P. J.; Kaminsky, W.; Buzeto, F.; Yang, W. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Management (New York, N.Y.)* **2012**, *32*, 840. [CrossRef] [PubMed]
- ³³ Lee, K.-H.; Oh, S. C. Thermal and catalytic degradation of pyrolytic waxy oil in a plug flow reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *93*, 19. [CrossRef]
- ³⁴ Panda, A. K.; Singh, R. Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2011**, *39*, 198. [CrossRef]
- ³⁵ Jin, S.; Cui, K.; Guan, H.; Yang, M.; Liu, L.; Lan, C. Preparation of mesoporous MCM-41 from natural sepiolite and its catalytic activity of cracking waste polystyrene plastics. *Applied Clay Science* **2012**, *56*, 1. [CrossRef]
- ³⁶ Kiran, N.; Ekinici, E.; Snape, C. Recycling of plastic wastes via pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling* **2000**, *29*, 273. [CrossRef]
- ³⁷ Bhaskar, T.; Uddin, M. A.; Murai, K.; Kaneko, J.; Hamano, K.; Kusaba, T.; Muto, A.; Sakata, Y. Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2003**, *70*, 579. [CrossRef]
- ³⁸ Demirbas, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *72*, 97. [CrossRef]

- ³⁹ Fernandes, G. J. .; Fernandes, V. .; Araujo, A. S. Catalytic degradation of polyethylene over SAPO-37 molecular sieve. *Catalysis Today* **2002**, *75*, 233. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ García, R. A.; Serrano, D. P.; Otero, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, *74*, 379. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Ortega, D.; Noreña L.; Aguilar J.; Hernández I.; Ramírez V. Reciclado de materiales plásticos empleando zeolitas y materiales MCM-41. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **2006**, *5*, 189. [[Link](#)]
- ⁴² Lee, K.-H. Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *85*, 372. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Miskolczi, N.; Angyal, A.; Bartha, L.; Valkai, I. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 1032. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Huang, X.; Zhang, R.; Wang, Z. Controlling Crystal Transformation between Zeolite ZSM-5 and Mordenite without Organic Structure-Directing Agent. *Chinese Journal of Catalysis* **2012**, *33*, 1290. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodriguez, J. M.; Peral, A. Catalytic properties in polyolefin cracking of hierarchical nanocrystalline HZSM-5 samples prepared according to different strategies. *Journal of Catalysis* **2010**, *276*, 152. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ López, A.; Marco I.; Caballero B. M.; Laresgoiti M. F.; Adrados A.; Aranzabal A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *104*, 211. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Sato, O.; Arai, K.; Shirai, M. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield. *Catalysis Today* **2006**, *111*, 297. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ López-Fonseca, R.; Duque-Ingunza, I.; Rivas, B.; Arnaiz, S.; Gutiérrez-Ortiz, J. I. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 1022. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Viana, M. E.; Riul, A.; Carvalho, G. M.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *173*, 210. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Dzieciol, M.; Trzeczynski, J. Volatile Products of Poly (ethylene terephthalate) Thermal. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *77*, 1894. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Çit, İ.; Sinag, A.; Yumak, T.; Uçar, S.; Misirhögü, Z.; Canel, M. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polymer Bulletin* **2010**, *64*, 817. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Araújo, S. A.; Araujo, A. S.; Fernandes, N. S.; Fernandes, V. J. Jr.; Ionashiro, M. Effect of the catalyst MCM-41 on the kinetic of the thermal decomposition of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, *99*, 465. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Dimitrov, N.; Krehula L. K.; Sirocic A. P.; Hrnjak-Murgic Z. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98*, 972. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ De Paoli, M.A. *Degradação e estabilidade de polímeros*. 2ª edição (on-line). Editora CHEMKEYS, 2008.
- ⁵⁵ Mcneill, I. C.; Bounekhel, M. Thermal Degradation Studies of Terephthalate Polyesters : 1. poly(alkylene terephthalates). *Polymer Degradation and Stability* **1991**, *34*, 187. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperp, F. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. *Polymer Degradation and Stability* **1993**, *42*, 13. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Botelho, G.; Queiro, A.; Liberal S.; Gijsman P. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate)

and poly(butylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 74, 39. [\[CrossRef\]](#)

⁵⁸ Sofri, F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2005. [\[Link\]](#)

⁵⁹ MYER, K. *HandBook of Environmental Degradation of Materials*. 2ª edição. Elsevier, 2012.