

Paula Alexandra da Conceição Costa

PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS E
GASOSOS POR PIRÓLISE DE RESÍDUOS
PLÁSTICOS

LISBOA

2006

Paula Alexandra da Conceição Costa

PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS E GASOSOS POR PIRÓLISE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS

Dissertação apresentada para obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Química, Especialidade de
Engenharia da Reacção Química pela Universidade
Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

LISBOA

2006

Copyright
nº de arquivo

Ao João

Á Inês

Agradecimentos

Agradece-se à Doutora Filomena Pinto do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI, o incentivo para a realização deste trabalho, a indicação do tema, a ajuda e colaboração dada durante os ensaios experimentais, a orientação prestada durante o decurso do trabalho, quer na fase de investigação laboratorial, quer na análise e interpretação dos resultados e o apoio e a amizade. Agradece-se igualmente a revisão criteriosa do original.

Ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI, agradece-se a orientação e apoio no decurso de todo trabalho, as sugestões dadas, bem como a revisão rápida e criteriosa do original.

À Professora Ana Ramos da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa agradece-se a orientação na fase final do trabalho, o apoio e a disponibilidade, bem como a revisão rápida e criteriosa do original.

Agradece-se à Doutora Isabel Cabrita, Directora do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI, as facilidades concedidas para a realização e concretização deste trabalho.

À Sr^a D^a Maria José Fino agradece-se a contribuição prestada na apresentação gráfica deste trabalho.

Agradece-se a Dr^a Ana Silva a ajuda prestada durante a impressão deste trabalho.

À Dr^a Zenaida Melo do Laboratório de Análises Ambientais e de Controlo de Qualidade do INETI, agradece-se a ajuda prestada relativamente às análises de Fluorescência de Raios X dos resíduos plásticos utilizados neste trabalho.

À Maria Bernardo pelo apoio dado na modelação cinética.

Agradece-se a todos os colegas do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI que de algum modo colaboraram na realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI agradece-se todo o apoio, compreensão e amizade.

Agradecimentos

Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Praxis XXI o apoio financeiro prestado através da atribuição de uma bolsa (Praxis XXI/BD/15758/98) durante os primeiros seis meses do Doutoramento.

Por fim, quero agradecer ao meus pais, e ao meu marido todo o apoio, incentivo, compreensão e ajuda prestada.

Sumário

A sociedade moderna está bastante dependente do petróleo, quer em termos de combustível, quer como matéria prima fundamental para numerosas indústrias. Perante esta situação é urgente gerir de forma mais eficaz os recursos petrolíferos que ainda nos restam, quer por técnicas de optimização de eficiência energética pela utilização de fontes alternativas para obtenção de combustíveis, quer ainda por processos de reciclagem e reutilização dos recursos provenientes do petróleo, de modo a diminuir o recurso crescente ao petróleo. Por outro lado os resíduos plásticos, sofreram um enorme crescimento, sendo por isso uma das principais preocupações da União Europeia.

A necessidade de encontrar soluções urgentes para os problemas mencionados, conduziu ao estudo da pirólise para efectuar o aproveitamento energético dos resíduos plásticos. A pirólise é especialmente adequada para a reciclagem de misturas de resíduos plásticos uma vez que, contrariamente à reciclagem física ou mecânica, não exige a presença de um único tipo de plástico e permite a existência de contaminantes ao contrário da reciclagem física, constituindo este aspecto a principal vantagem da pirólise.

Este trabalho teve como principal objectivo estudar a pirólise de resíduos plásticos para efectuar o seu aproveitamento energético sem recorrer ao uso de catalisadores, e com condições experimentais economicamente mais favoráveis, nomeadamente temperaturas mais baixas. O trabalho teve como fase inicial o estudo das condições experimentais nomeadamente, o tempo e temperatura de reacção e a pressão inicial, a fim de optimizar os rendimentos e a qualidade dos produtos. Foram estudados os três tipos de plásticos mais utilizados: PE (polietileno), PP (polipropileno) e PS (poliestireno). Este estudo revelou os seguintes valores para condições mais favoráveis: tempo reacção 30 minutos, pressão inicial de 0,41 MPa e temperatura 400°C. Estas condições foram utilizadas para estudar o efeito da composição dos resíduos plásticos e do aumento de escala nos rendimentos e composição dos produtos.

Verificou-se que a composição das misturas de resíduos foi o parâmetro que mais afectou os resultados obtidos. Esse efeito foi mais notório na composição dos produtos líquidos, tendo-se detectado que a presença de maiores teores de polietileno nas misturas favoreceu a formação de alcanos, a presença de polipropileno aumentou a concentração de alcenos e a de poliestireno favoreceu a formação de compostos aromáticos.

Foi também estudada a ocorrência de eventuais interações durante a pirólise de misturas de resíduos plásticos. Para tal, foram comparados os resultados obtidos na pirólise de várias misturas dos três tipos de plásticos estudados com os resultados obtidos por pirólise dos plásticos usados individualmente. Apenas na composição dos produtos líquidos foram detectadas interações entre os produtos formados por pirólise. Verificou-se que a presença de poliestireno parece ter um efeito predominante em relação aos outros plásticos, uma vez que, a existência de maiores teores deste plástico aumentou significativamente a concentração de compostos aromáticos na fracção líquida e diminuiu a de alcenos.

O efeito do aumento de escala no processo de pirólise de resíduos plásticos também foi estudado, utilizando-se três reactores com diferentes capacidades, tendo este efeito sido diverso consoante a mistura de resíduos plásticos testada, o que não permitiu estabelecer claramente o efeito das dimensões do reactor no processo de pirólise. Provavelmente o efeito da composição das misturas sobrepôs-se ao da influência das características do reactor. A razão entre o volume do reactor e a quantidade de mistura utilizada também parece ter sido um parâmetro importante, uma vez que, esta razão teve de ser igual ou superior a 10, caso contrário não ocorria a formação de compostos líquidos.

Por último foram efectuados estudos cinéticos destes três tipos de plásticos usados individualmente e de uma mistura contendo igual percentagem de todos eles. Com base nos resultados obtidos nos diversos ensaios, a diferentes temperaturas e tempos de reacção, foram propostos mecanismos reaccionais para todos os plásticos testados e para a mistura. Baseado no esquema reaccional proposto, foram desenvolvidos modelos cinéticos para a pirólise de PE, PP e PS e da mistura. Verificou-se que os resultados obtidos pelos modelos se ajustaram satisfatoriamente aos resultados experimentais, permitindo explicar os diversos resultados obtidos na pirólise. Os parâmetros cinéticos foram estimados verificando-se, em todos os casos, a possível dependência da energia de activação e do factor pré-exponencial da temperatura, não exibindo, por isso, algumas constantes de velocidade, uma dependência linear com a temperatura, na sua forma logarítmica. A composição das várias fracções obtidas na pirólise também foi analisada e com base nos resultados obtidos foram propostos esquemas reaccionais para a degradação dos três tipos de plástico e da mistura destes.

Os resultados obtidos demonstraram que a pirólise de resíduos plásticos poderá, no futuro, desempenhar um papel importante no aproveitamento energético destes resíduos, embora o seu estudo deva ser continuado de forma a melhorar os aspectos económicos desta tecnologia e a demonstrar a sua viabilidade à escala industrial.

Abstract

Modern societies are over dependent on petroleum for fuels and for raw material in many industries. In the world, this raw material is the most consumed to produce energy. Hence, efforts have to be undertaken to implement a better management solutions of the petroleum resources, as for optimization of the energy efficiency technologies finding alternative means for obtaining fuels, as for recycling processes and reutilization of the resources from petroleum and reduce it's increasing utilization. Furthermore the fraction of plastic in municipal solid wastes (MSW) is continuously rising, being therefore one of the main concerns of the European Union.

The need of finding urgent solutions for the mentioned problems, had led to the idea of applying pyrolysis technology to plastic waste to allow its energy recovery in opposition of the mechanical or physical recycling. In pyrolysis process can be used, not only industrial plastic waste mixtures that can not be incorporated in the industrial process, but also the plastic mixtures present in municipal solid wastes, Pyrolysis is a thermochemical process which has the inherent advantages of high flexibility with respect to feedstock characteristics, so it can be applied to plastic mixtures with contaminants. This is the main advantage of this process.

The main objective of this work was the pyrolysis of plastic wastes study to recover its energy content without the use of catalysts, and with economically more favorable experimental conditions, especially lower temperatures. The initial phase of the work was the study of the experimental conditions effect and the following experimental parameters were studied: temperature, initial pressure and reaction time, in order to optimize the product yields and quality. From the results obtained, the following conditions were selected: temperature of 400 °C, reaction time of 30 minutes and initial pressure of 0.41 MPa.

These experimental conditions were used in the study of the plastic waste composition effect and of the scale-up in the product yields and composition. In this study were tested plastic waste mixtures with different compositions of PE (polyethylene), PP (polypropylene) and PS (polystyrene) and three reactors with different dimensions were used.

It was observed that the plastic waste composition was the parameter that most affected the results. The composition of liquid hydrocarbons was highly dependent on input plastic waste composition. The alkanes production increased with the rise of PE content. Higher values of PP favoured the formation of alkenes at the expense of alkanes, maintaining aromatics content constant. When PS was used, the aromatic content of the end product increased dramatically.

It was also studied the presence of possible interactions during the plastic waste mixtures pyrolysis. The results obtained in the pyrolysis of plastic waste mixtures with different compositions were compared with the ones obtained in the pyrolysis of PE, PP and PS. Interactions of single polymers in the liquid polymer mixture were detected, especially in the liquid composition. It was observed that the presence of higher percentages of PS in the plastic waste mixture increased significantly the aromatic content and decreased the alkenes concentration.

The scale-up effect on plastic wastes pyrolysis process was also studied. Although some changes were observed in the results obtained when different reactors were used, it was not possible to clearly establish its effect, because different conclusions were obtained for several waste mixture compositions and the effect of plastics waste composition appears to be more important than the reactor capacity and dimension. The influence of waste mixture composition was found to overshadow that of reactor characteristics. More important than reactor capacity and dimensions was found to be the ratio between reactor volume and waste mixture amount. In fact this ratio should be around 10, otherwise no liquid products were obtained.

Kinetic studies of PE, PP, PS and of a mixture of equal percentage of this three kinds of plastics were performed in order to analyse, if the direct conversion of plastic wastes into gaseous, liquid and solid products was affected, or if parallel reactions and/or reversible elementary steps should be considered. Based on the experimental results obtained at different temperatures and reaction times, reaction pathways were proposed. The fitting of a kinetic model to the experimental data was performed. The models fitted reasonably the results and gave a satisfactory explanation of several experimental data of the thermal degradation of PE, PP, PS and of the mixture. The kinetic parameters were estimated and it was observed a temperature dependence of the activation energy and of the pre-exponential factor. So, the constant rates of same reactions, for all the kind of plastics tested, were observed to exhibit non-linear temperature dependence in the logarithmic form. This fact probably indicates that temperature affects reaction mechanism. The product composition was also analysed and based on the experimental results reaction mechanisms were proposed.

The results obtained showed that in the future the plastic waste pyrolysis, can have, an important role on the energy recovery of these wastes, although the study of this technology should continue with the aim of improving the economical aspects of this process and showing their viability in an industrial scale.

Lista de símbolos e abreviaturas

% m/m – Percentagem mássica

% v/v – Percentagem volumétrica

A - Factor pré-exponencial

ABS - Terpolímero Acrilonitrilo/Estireno/Butadieno

ASTM – American Society for Testing and Materials

C_s - composto saturado

C_i - composto insaturado

d – massa volúmica do gás

EPS - Poliestireno Expandido

E_a – Energia de activação

FID – Detector de ionização de chama

GC – Cromatografia em fase gasosa

GC/MS - Cromatografia em fase gasosa associada à espectrometria de massa

H/C – Razão atómica hidrogénio /carbono

HPLC – Cromatografia líquida de alta pressão

ISO – International Organization for Standardization

k – constante de velocidade

LC/MS- Cromatografia em fase líquida associada à espectrometria de massa

NP – Norma Portuguesa

OCDE – Organização para o Desenvolvimento e Cooperação Económica

P – Pressão em mmHg

PA – Poliamidas

PAH - Hidrocarbonetos Poliaromáticos

P_i - fragmento polimérico insaturado

PCI- Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade

PET - Politereftalato de etileno

PEX - Polietileno Reticulado

PMMA - Polimetacrilato de metilo

POLSCO - POLymer cracking for SCotland

PP – Polipropileno

PPVC - Policloreto de Vinilo Rígido

P_s - fragmento polimérico saturado

PS – Poliestireno

PU – Poliuretano

P_v – Pressão de vapor da água em mmHg

PVC - Policloreto de Vinilo

R – constante dos gases perfeitos

R_p – radical primário

R_s – radical secundário

R_{bs} - radical secundário benzílico

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

R_t – radical terciário

SAN - Copolímero Acrinolitrilo/Estireno

T – Temperatura absoluta

t – Tempo de escoamento do gás

TCD – Detector de condutividade térmica

TGA - Análise Termogravimétrica

THF - Tetrahidrofurano

UPVC - Policloreto de Vinilo Flexível

UE – União Europeia

Índice

Agradecimentos.....	i
Sumário.....	iii
Abstract.....	v
Lista de símbolos e abreviaturas.....	vii
Índice.....	ix
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xliii
1. Justificação e organização do trabalho.....	1
1.1. A pirólise de resíduos plásticos face à situação actual.....	1
1.2. Apresentação e organização do trabalho.....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Caracterização do sector dos materiais poliméricos.....	5
2.1.1. Tipos de materiais poliméricos.....	5
2.1.1.1. Consumo e aplicação dos principais tipos de materiais plásticos.....	7
2.1.2. Resíduos de materiais plásticos.....	10
2.1.2.1. Análise da produção de resíduos plásticos.....	10
2.1.2.2. Gestão e prevenção dos resíduos plásticos.....	12
2.1.2.2.1. Processos de tratamento de resíduos plásticos.....	14
Depósito em aterro.....	18
Reciclagem física.....	19
Reciclagem termoquímica.....	20
2.2. Pirólise de resíduos plásticos.....	26
2.2.1. Descrição do Processo.....	26
2.2.2. Perspectiva histórica.....	28
2.2.3. Processos de degradação térmica de resíduos plásticos.....	32
2.2.3.1. Introdução.....	32
2.2.3.2. Degradação termoquímica do Polietileno.....	36
2.2.3.2.1. Estudo do processo.....	37
2.2.3.2.2. Estudo da degradação catalítica.....	40

2.2.3.2.3. Estudos cinéticos.....	43
2.2.3.3. Degradação termoquímica do Polipropileno.....	47
2.2.3.3.1. Estudo do processo.....	47
2.2.3.3.2. Estudo da degradação catalítica.....	49
2.2.3.3.3. Estudo cinéticos	52
2.2.3.4. Degradação termoquímica do Poliestireno.....	55
2.2.3.4.1. Estudo do processo.....	56
2.2.3.4.2. Estudo da degradação catalítica.....	59
2.2.3.4.3. Estudo da influência da adição de solventes.....	61
2.2.3.4.4. Estudo cinéticos	62
2.2.3.5. Processos de degradação térmica de misturas de plásticos.....	66
2.2.3.5.1. Estudo do processo.....	66
2.2.3.5.2. Estudo da degradação catalítica.....	68
2.2.3.5.3. Interações entre os componentes durante a degradação térmica.....	69
2.2.4. Justificação dos estudos desenvolvidos.....	76
3. Condições experimentais.....	79
3.1. Caracterização dos plásticos utilizados.....	79
3.2. Equipamento utilizado na pirólise dos resíduos plásticos.....	80
3.2.1. Autoclaves de 1 litro e de 5 litros.....	80
3.2.2. Autoclave de 0,16 litros.....	85
3.3. Método experimental dos ensaios de Pirólise.....	87
3.3.1. Estudo das condições experimentais na pirólise de resíduos plásticos....	87
3.3.2. Estudos cinéticos.....	89
3.4. Análise dos produtos obtidos.....	91
3.4.1. Gases.....	91
3.4.2. Líquidos e sólidos.....	94
3.5. Teste à reprodutibilidade dos resultados obtidos.....	97
4. Apresentação e discussão dos resultados.....	101
4.1. Introdução.....	101
4.2. Efeito da condições experimentais.....	102
4.2.1. Efeito do tempo de reacção.....	102

4.2.1.1. Rendimento dos produtos.....	103
4.2.1.2. Composição dos compostos gasosos.....	104
4.2.1.3. Composição dos compostos líquidos.....	111
4.2.2. Efeito da pressão inicial.....	124
4.2.2.1. Rendimento dos produtos.....	124
4.2.2.2. Composição dos compostos gasosos.....	125
4.2.2.3. Composição dos compostos líquidos.....	132
4.2.3. Efeito da temperatura de reacção.....	143
4.2.3.1. Rendimento dos produtos.....	144
4.2.3.2. Composição dos compostos gasosos.....	146
4.2.3.3. Composição dos compostos líquidos.....	153
4.2.4. Efeito da composição dos resíduos plásticos.....	165
4.2.4.1. Rendimento dos produtos.....	165
4.2.4.2. Composição dos compostos gasosos.....	172
4.2.4.3. Composição dos compostos líquidos.....	179
4.2.4.4. Análise de possíveis interacções entre os componentes da mistura.....	191
4.2.5. Efeito do aumento de escala.....	196
4.2.5.1. Rendimento dos produtos.....	196
4.2.5.2. Composição dos compostos gasosos.....	198
4.2.5.3. Composição dos compostos líquidos.....	199
4.3. Estudo cinético do processo.....	201
4.3.1. Introdução.....	201
4.3.2. Polietileno.....	203
4.3.2.1. Modelação cinética.....	203
4.3.2.2. Estudo cinético da composição dos produtos.....	215
4.3.3. Polipropileno.....	223
4.3.3.1. Modelação cinética.....	223
4.3.3.2. Estudo cinético da composição dos produtos.....	233
4.3.4. Poliestireno.....	240
4.3.4.1. Modelação cinética.....	240
4.3.4.2. Estudo cinético da composição dos produtos.....	249
4.3.5. Mistura dos três tipos de plástico.....	262
4.3.5.1. Modelação cinética.....	262
4.3.5.2. Estudo cinético da composição dos produtos.....	270

5. Conclusões e repercussões do trabalho desenvolvido.....	281
6. Bibliografia.....	285
Anexos	309
Anexo I. Efeito do aumento de escala na composição dos produtos obtidos por pirólise de misturas de resíduos plásticos.....	311
Anexos II. Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de PE durante os estudos cinéticos.....	335
Anexos III. Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de PP durante os estudos cinéticos.....	347
Anexos IV. Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de PS durante os estudos cinéticos.....	359
Anexos V. Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS durante os estudos cinéticos.....	367

Índice de Figuras

Figura 1.1.	Consumo Global de petróleo por sector em 1995 [2].....	1
Figura 2.1.	Evolução do consumo de plásticos na Europa Ocidental [5].....	7
Figura 2.2.	Consumo de plásticos por países da Europa Ocidental em 2002 [5].....	8
Figura 2.3.	Consumo de Plásticos por sector, em 2003 [5].....	9
Figura 2.4.	Consumo dos diversos tipos de plástico na produção de embalagens em 1999 [8].....	9
Figura 2.5.	Total de resíduos plásticos por sector na Europa Ocidental em 2002 [5].....	11
Figura 2.6.	Caracterização dos resíduos plásticos na Europa [20].....	11
Figura 2.7.	Caracterização dos resíduos plásticos portugueses, recolhidos pela empresa Plastval em 2003 [207].....	12
Figura 2.8.	Evolução das alternativas de tratamento dos resíduos plásticos na Europa [5].....	14
Figura 2.9.	Peso das várias alternativas de tratamento dos resíduos plásticos por país, em 2002 [5].....	15
Figura 2.10.	Reaproveitamento de resíduos plásticos, na Europa, em 2003 [5].....	17
Figura 2.11.	<i>Diagrama do processo de aproveitamento energético por Combustão [24].....</i>	<i>21</i>
Figura 2.12.	Diagrama do processo de Gasificação [24].....	23
Figura 2.13.	Esquema simplificado da pirólise e da reciclagem física [29].....	27
Figura 2.14.	Diagrama do processo de pirólise de resíduos plásticos.....	28
Figura 2.15.	Relação entre a temperatura de decomposição e a energia de dissociação da ligação C-C da cadeia para diferentes polímeros [48].....	34
Figura 2.16.	Mecanismo radicalar da degradação térmica do PE [84].....	45
Figura 2.17.	Mecanismo de degradação térmica do PP [84].....	53
Figura 2.18.	Mecanismo de degradação térmica do PS [154].....	63
Figura 2.19.	Mecanismo de degradação térmica do PE em presença do PS [174].....	72
Figura 2.20.	Mecanismo reaccional para a liquefacção de plásticos [176].....	75

Figura 3.1.	Plásticos utilizados nos ensaios de pirólise.....	79
Figura 3.2.	Autoclave de 1 L da Parr Instruments.....	81
Figura 3.3.	Autoclave de 5 L da Parr Instruments.....	81
Figura 3.4.	Esquema da instalação.....	82
Figura 3.5.	Tampa da autoclave.....	83
Figura 3.6.	Sistemas de agitação e arrefecimento.....	83
Figura 3.7.	Sistema de selagem da autoclave.....	84
Figura 3.8.	Controlador da autoclave.....	85
Figura 3.9.	Autoclave de 0,16 L da Parr Instruments.....	85
Figura 3.10.	Forno com sistema basculante.....	86
Figura 3.11.	Evolução típica da temperatura no interior da autoclave de 1 L durante o ensaio.....	87
Figura 3.12.	Evolução típica da pressão no interior da autoclave de 1 L durante o ensaio.....	88
Figura 3.13.	Evolução típica da temperatura no interior da autoclave de 0,16 L durante o ensaio.....	90
Figura 3.14.	Evolução típica da pressão no interior da autoclave de 0,16 L durante o ensaio.....	90
Figura 3.15.	Densímetro de gases usado para determinar a massa volúmica do gás pela Norma IP 59 – Método C [190].....	91
Figura 3.16.	Cromatógrafo em fase Gasosa, para análise de amostras	93
Figura 3.17.	Destilador para separação das fracções líquidas segundo as normas NP 1336 [192] e ASTM D86 [193].....	94
Figura 3.18.	Extractor sólido líquido.....	95
Figura 3.19.	Cromatógrafo Gasoso associado a um Espectrómetro de Massa.....	96
Figura 3.20.	Cromatógrafo Gasoso HP 6890 com amostrador automático.....	96
Figura 3.21.	Esquema do processo analítico dos diversos produtos obtidos.....	97
Figura 4.1.	Apresentação esquemática da estrutura dos monómeros e polímeros dos plásticos utilizados.....	101

Figura 4.2.	Efeito do tempo de reacção no rendimento dos produtos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	103
Figura 4.3.	Efeito do tempo na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	105
Figura 4.4.	Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PE, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa	106
Figura 4.5.	Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PP, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	106
Figura 4.6.	Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PS, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	107
Figura 4.7.	Efeito do tempo no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos formados na pirólise de PE, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	108
Figura 4.8.	Efeito do tempo no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos formados na pirólise de PP, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	108
Figura 4.9.	Efeito do tempo no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos formados na pirólise de PS, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	109
Figura 4.10.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado na pirólise de PE e dos combustíveis típicos para os diferentes tempos de reacção. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	109
Figura 4.11.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado na pirólise de PP e dos combustíveis típicos para os diferentes tempos de reacção. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	110

Figura 4.12.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado na pirólise de PS e dos combustíveis típicos para os diferentes tempos de reacção. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	110
Figura 4.13.	Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos líquidos formados na pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	111
Figura 4.14.	Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos líquidos formados na pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	112
Figura 4.15.	Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos líquidos formados na pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	112
Figura 4.16.	Efeito do tempo na distribuição relativa dos compostos líquidos formados por pirólise de PE, PP e PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	115
Figura 4.17.	Efeito do tempo na concentração dos alcanos lineares na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	116
Figura 4.18.	Efeito do tempo na concentração dos alcanos lineares na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	117
Figura 4.19.	Efeito do tempo na concentração dos alcanos lineares na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	117
Figura 4.20.	Efeito do tempo na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	118
Figura 4.21.	Efeito do tempo na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	119
Figura 4.22.	Efeito do tempo na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	119

Figura 4.23.	Efeito do tempo na concentração dos alcenos lineares na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	120
Figura 4.24.	Efeito do tempo na concentração dos alcenos lineares na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	120
Figura 4.25.	Efeito do tempo na concentração dos alcenos lineares na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	121
Figura 4.26.	Efeito do tempo na concentração dos compostos aromáticos na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	122
Figura 4.27.	Efeito do tempo na concentração dos compostos aromáticos na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	122
Figura 4.28.	Efeito do tempo na concentração dos compostos aromáticos na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	123
Figura 4.29.	Efeito da pressão no rendimento dos produtos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	125
Figura 4.30.	Efeito da pressão inicial na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	127
Figura 4.31.	Efeito da pressão inicial na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PE, para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	127
Figura 4.32.	Efeito da pressão inicial na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PP, para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	128
Figura 4.33.	Efeito da pressão inicial na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PS, para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	128

Figura 4.34.	Efeito da pressão inicial no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	129
Figura 4.35.	Efeito da pressão inicial no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	129
Figura 4.36.	Efeito da pressão inicial no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	130
Figura 4.37.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PE para as diferentes pressões iniciais e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	130
Figura 4.38.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PP para as diferentes pressões iniciais e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	131
Figura 4.39.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PS para as diferentes pressões iniciais e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	131
Figura 4.40.	Efeito da pressão inicial na curva de destilação dos compostos Líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	132
Figura 4.41.	Efeito da pressão inicial na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	133
Figura 4.42.	Efeito da pressão inicial na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	133
Figura 4.43.	Efeito da pressão inicial na distribuição relativa dos compostos líquidos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	134
Figura 4.44.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	135

Figura 4.45.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	135
Figura 4.46.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	137
Figura 4.47.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	137
Figura 4.48.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	138
Figura 4.49.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	138
Figura 4.50.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	139
Figura 4.51.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	140
Figura 4.52.	Efeito da pressão inicial na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	140
Figura 4.53.	Efeito da pressão inicial na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	141

Figura 4.54.	Efeito da pressão inicial na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	142
Figura 4.55.	Efeito da pressão inicial na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.....	142
Figura 4.56.	Efeito da temperatura no rendimento dos produtos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma pressão inicial de 0,41 MPa e um tempo de reacção de 30 minutos.....	145
Figura 4.57.	Efeito da temperatura na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	147
Figura 4.58.	Efeito da temperatura na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PE, para uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	148
Figura 4.59.	Efeito da temperatura na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PP, para uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	149
Figura 4.60.	Efeito da temperatura na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PS, para uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	149
Figura 4.61.	Efeito da temperatura no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	150
Figura 4.62.	Efeito da temperatura no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	150
Figura 4.63.	Efeito da temperatura no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	151

Figura 4.64.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PE para diferentes temperaturas de reacção e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	151
Figura 4.65.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PP para diferentes temperaturas de reacção e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	152
Figura 4.66.	Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PS para diferentes temperaturas de reacção e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	152
Figura 4.67.	Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	154
Figura 4.68.	Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	154
Figura 4.69.	Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	155
Figura 4.70.	Efeito da temperatura na distribuição relativa dos compostos líquidos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	155
Figura 4.71.	Efeito da temperatura na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	157
Figura 4.72.	Efeito da temperatura na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	157

Figura 4.73.	Efeito da temperatura na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	158
Figura 4.74.	Efeito da temperatura na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	159
Figura 4.75.	Efeito da temperatura na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	159
Figura 4.76.	Efeito da temperatura na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	160
Figura 4.77.	Efeito da temperatura na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	160
Figura 4.78.	Efeito da temperatura na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	161
Figura 4.79.	Efeito da temperatura na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	162
Figura 4.80.	Efeito da temperatura na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	163

Figura 4.81.	Efeito da temperatura na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	163
Figura 4.82.	Efeito da temperatura na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	164
Figura 4.83A.	Efeito do teor de PE na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PP para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	167
Figura 4.83B.	Efeito do teor de PE na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PS para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	168
Figura 4.84A.	Efeito do teor de PP na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PE para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	168
Figura 4.84B.	Efeito do teor de PP na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PS para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	169
Figura 4.85A.	Efeito do teor de PS na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PE para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	170
Figura 4.85B.	Efeito do teor de PS na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PP para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	171

- Figura 4.86A. Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PP para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.... 173
- Figura 4.86B. Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PS para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.... 174
- Figura 4.87A. Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PE para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos... 174
- Figura 4.87B. Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PS para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.... 175
- Figura 4.88A. Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PE para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.... 175
- Figura 4.88B. Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PP para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.... 176
- Figura 4.89. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na composição dos hidrocarbonetos gasosos. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.... 177
- Figura 4.90. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos..... 178
- Figura 4.91. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás obtido na pirólise de diferentes misturas de resíduos plásticos e dos combustíveis típicos. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos..... 178

Figura 4.92.	Efeito da composição das misturas na curva de destilação dos compostos líquidos. Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	180
Figura 4.93A.	Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PP para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	182
Figura 4.93B.	Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PS para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	182
Figura 4.94A.	Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PE para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	183
Figura 4.94B.	Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PS para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	183
Figura 4.95A.	Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PE para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	184
Figura 4.95B.	Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PP para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	184
Figura 4.96.	Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos alcanos lineares. Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	186
Figura 4.97.	Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados. Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	186

Figura 4.98.	Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos alcenos lineares. Valores obtidos à temperatura de 430°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	187
Figura 4.99.	Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos compostos aromáticos.....	189
Figura 4.100.	Possível quebra de ligações na estrutura do PS.....	190
Figura 4.101.	Possível processo de formação de m-xileno a partir da quebra da estrutura do PS.....	190
Figura 4.102.	Possível processo de formação de n-propilbenzeno a partir da quebra da estrutura do PS	190
Figura 4.103.	Efeito das características do reactor na conversão total e rendimento dos produtos. A, B, C reactores com diferentes características. Valores obtidos a 400°C, tempo de reacção de 30 minutos e pressão inicial de 0,41 MPa.....	197
Figura 4.104.	Efeito das características do reactor e da composição das misturas de resíduos plásticos na distribuição relativa de alcanos e alcenos gasosos. Valores obtidos a 400°C, tempo de reacção de 30 minutos e pressão inicial de 0,41 MPa.....	198
Figura 4.105.	Efeito das características do reactor na distribuição relativa dos compostos líquidos. Valores obtidos a 400°C, tempo de reacção de 30 minutos e pressão inicial de 0,41 MPa.....	200
Figura 4.106.	Esquema reaccional da pirólise de PE.....	204
Figura 4.107.	Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de 400°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.....	205
Figura 4.108.	Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.....	206
Figura 4.109.	Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de 450°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.....	206

Figura 4.110. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de 470°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.	207
Figura 4.111. Esquema reaccional da pirólise de PE a 400, 420, 450 e 470°C.....	208
Figura 4.112. Representação de Arrhenius para a pirólise de PE.....	211
Figura 4.113. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de PE.....	216
Figura 4.114. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcenos gasosos formados na pirólise de PE.....	216
Figura 4.115. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de PE.....	217
Figura 4.116. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcenos líquidos formados na pirólise de PE.....	217
Figura 4.117. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos líquidos formados na pirólise de PE.....	218
Figura 4.118. Mecanismo de degradação térmica do PE.....	221
Figura 4.119. Reacções de formação dos compostos aromáticos na pirólise de PE.....	222
Figura 4.120. Esquema reaccional da pirólise de PP.....	224
Figura 4.121. Esquema reaccional da pirólise de PP a 440°C.....	225
Figura 4.122. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 380°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	227
Figura 4.123. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 400°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	227
Figura 4.124. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	228

Figura 4.125. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 440°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	228
Figura 4.126. Esquema reaccional da pirólise de PP a 380, 400, 420 e 440°C.....	229
Figura 4.127. Representação de Arrhenius para a pirólise de PP.....	233
Figura 4.128. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de PP.....	234
Figura 4.129. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na distribuição relativa dos alkenos gasosos formados na pirólise de PP.....	235
Figura 4.130. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de PP.....	235
Figura 4.131. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na concentração de alkenos líquidos formados na pirólise de PP.....	236
Figura 4.132. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos formados na pirólise de PP.....	236
Figura 4.133. Mecanismo de degradação térmica do PP.....	238
Figura 4.134. Esquema reaccional da pirólise de PS.....	240
Figura 4.135. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 350°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	242
Figura 4.136. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 380°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	242
Figura 4.137. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 400°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	243

Figura 4.138. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	243
Figura 4.139. Esquema reaccional da pirólise de PS a 350, 380, 400 e 420°C.....	244
Figura 4.140. Gráfico da equação de Arrhenius dos parâmetros cinéticos da pirólise de PS.....	248
Figura 4.141. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de PS.....	250
Figura 4.142. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alkenos gasosos formados na pirólise de PS.....	251
Figura 4.143. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de PS.....	251
Figura 4.144. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos formados na pirólise de PS.....	252
Figura 4.145. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 350°C.....	253
Figura 4.146. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 380°C.....	254
Figura 4.147. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 400°C.....	254
Figura 4.148. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 420°C.....	255
Figura 4.149. Mecanismo de degradação térmica do PS.....	255
Figura 4.150. Razão da concentração estireno/etilbenzeno na fracção líquida formada na pirólise de PS em função do tempo de reacção para diferentes temperaturas.....	260

Figura 4.151. Razão da concentração α -metilestireno/cumeno na fracção líquida formada na pirólise de PS em função do tempo de reacção para diferentes temperaturas.....	261
Figura 4.152. Esquema reaccional da pirólise de uma mistura equitativa de PS, PP e PE.....	262
Figura 4.153. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS. Condições experimentais: temperatura de 380°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	264
Figura 4.154. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS. Condições experimentais: temperatura de 400°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	264
Figura 4.155. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.....	265
Figura 4.156. Esquema reaccional da pirólise de uma mistura equitativa de PE, PP e PS a 380, 400 e 420°C.....	266
Figura 4.157. Representação de Arrhenius da pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS.....	269
Figura 4.158. Mecanismo reaccional para a liquefacção de plásticos proposto por Ramdoss et al. [176].....	270
Figura 4.159. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.....	271
Figura 4.160. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.....	272
Figura 4.161. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.....	272

Figura 4.162. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alkenos líquidos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.....	273
Figura 4.163. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.....	273
Figura 4.164. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS com o tempo de reacção, para a temperatura de 380°C.....	275
Figura 4.165. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS com o tempo de reacção, para a temperatura de 400°C.....	275
Figura 4.166. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS com o tempo de reacção, para a temperatura de reacção de 420°C.....	276
Figura 4.167. Reacções de iniciação da degradação térmica de uma mistura contendo PE, PP e PS.....	278
Figura 4.168. Reacção de condensação de um hidrocarboneto aromático com um alceno.....	278
Figura AI.1. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	313
Figura AI.2. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	313
Figura AI.3. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	314

Figura Al.4.	Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	314
Figura Al.5.	Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	315
Figura Al.6.	Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	315
Figura Al.7.	Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	316
Figura Al.8.	Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	316
Figura Al.9.	Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	317
Figura Al.10.	Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	317
Figura Al.11.	Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	318

Figura AI.12. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	318
Figura AI.13. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	319
Figura AI.14. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	319
Figura AI.15. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	320
Figura AI.16. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	321
Figura AI.17. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	322
Figura AI.18. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	323
Figura AI.19. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	324

Figura Al.20. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	325
Figura Al.21. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	326
Figura Al.22. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	327
Figura Al.23. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	327
Figura Al.24. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	328
Figura Al.25. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	328
Figura Al.26. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	329
Figura Al.27. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	329

Figura AI.28. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	330
Figura AI.29. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	330
Figura AI.30. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	331
Figura AI.31. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	331
Figura AI.32. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	332
Figura AI.33. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	332
Figura AI.34. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos....	333
Figura AI.35. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.....	333

Figura AII.1.	Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	337
Figura AII.2.	Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	337
Figura AII.3.	Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	338
Figura AII.4.	Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	338
Figura AII.5.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 7 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	339
Figura AII.6.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	339
Figura AII.7.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	340
Figura AII.8.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	340
Figura AII.9.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	341
Figura AII.10.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	341

Figura All.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	342
Figura All.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	342
Figura All.13. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	343
Figura All.14. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	343
Figura All.15. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	344
Figura All.16. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	344
Figura All.17. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	345
Figura All.18. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	345
Figura All.19. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	346
Figura All.20. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	346
Figura All.1. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	349

Figura AIII.2. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	349
Figura AIII.3. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	350
Figura AIII.4. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	350
Figura AIII.5. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	351
Figura AIII.6. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	351
Figura AIII.7. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	352
Figura AIII.8. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	352
Figura AIII.9. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	353
Figura AIII.10. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	353
Figura AIII.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 20 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	354

Figura AIII.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	354
Figura AIII.13. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	355
Figura AIII.14. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	355
Figura AIII.15. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	356
Figura AIII.16. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	356
Figura AIII.17. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	357
Figura AIII.18. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	357
Figura AIII.19. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	358
Figura AIV.1. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 350°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	361
Figura AIV.2. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	361
Figura AIV.3. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	362

Figura AIV.4. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	362
Figura AIV.5. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 350°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	363
Figura AIV.6. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	363
Figura AIV.7. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	364
Figura AIV.8. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	364
Figura AIV.9. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 350°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	365
Figura AIV.10. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	366
Figura AIV.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	366
Figura AIV.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	366
Figura AV.1. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	369

Figura AV.2.	Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	369
Figura AV.3.	Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.....	370
Figura AV.4.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 7 a 16 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	370
Figura AV.5.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	371
Figura AV.6.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	371
Figura AV.7.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	372
Figura AV.8.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	372
Figura AV.9.	Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	373

Figura AV.10. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	373
Figura AV.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	374
Figura AV.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	374
Figura AV.13. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	375
Figura AV.14. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	375
Figura AV.15. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.....	376

Índice de Tabelas

Tabela 2.1.	Plásticos constituintes do grupo dos termoplásticos e dos termoendurecíveis.....	5
Tabela 2.2.	Código de identificação dos principais tipos de plásticos [16].....	6
Tabela 2.3.	Poder calorífico de diversos materiais [25].....	22
Tabela 2.4.	Parâmetros cinéticos da liquefacção de plásticos [176]	75
Tabela 3.1.	Análise semi quantitativa do PE, PP e PS por fluorescência de raios-X.....	80
Tabela 3.2.	Cálculo do desvio relativo dos resultados obtidos para as mesmas condições experimentais.....	98
Tabela 4.1.	Composição das misturas de resíduos plásticos.....	165
Tabela 4.2.	Comparação entre os valores dos rendimentos dos compostos gasosos e dos compostos sólidos, obtidos experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.....	194
Tabela 4.3.	Comparação entre os valores dos rendimentos dos compostos líquidos e o conversão total, obtidos experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.....	193
Tabela 4.4.	Comparação entre a distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos obtida experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.....	193
Tabela 4.5.	Comparação entre a distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos obtida experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.....	194
Tabela 4.6.	Características das autoclaves utilizadas no estudo do efeito do aumento de escala na pirólise de resíduos plásticos.....	196
Tabela 4.7.	Condições experimentais utilizadas nos estudos cinéticos da pirólise de PE, PP, PS e de uma mistura contendo igual percentagem destes três tipos de plásticos.....	202
Tabela 4.8.	Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir do PE.....	205
Tabela 4.9.	Parâmetros cinéticos para a pirólise de PE.....	214

Tabela 4.10.	Parâmetros cinéticos para a conversão directa de PE em alcanos, alcenos e aromáticos.....	223
Tabela 4.11.	Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir do PP.....	226
Tabela 4.12.	Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir do PS.....	241
Tabela 4.13.	Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS.....	263

1. Justificação e organização do trabalho

1.2. A pirólise de resíduos plásticos face à situação actual

A sociedade actual encontra-se muito dependente do petróleo, quer em termos de combustível, quer como matéria prima fundamental para numerosas indústrias. A nível mundial e em termos globais, esta matéria prima é a que apresenta uma maior contribuição para a produção de energia [1, 2, 3]. Cerca de 57,8% do petróleo consumido mundialmente é utilizado no sector dos transportes, 19,9% é usado na indústria e 15,7% noutros sectores como a agricultura, comércio e serviços, como se pode ver na Figura 1.1 [1]. No nosso país, a contribuição do petróleo para a produção de energia é bastante mais elevada do que a dos outros combustíveis e embora a dependência do petróleo tenha vindo a diminuir ligeiramente nos últimos anos, ela é ainda mais elevada do que a da maioria dos países europeus [4].



Figura 1.1. Consumo mundial de petróleo por sector em 2005 [1] .

Perante este cenário permanente de dependência e fragilidade das economias face ao petróleo, cada vez mais se torna necessária a procura de fontes energéticas alternativas. Estas acções tornam-se ainda mais urgentes pelo facto de o petróleo ser uma matéria prima finita e como tal ter um tempo de vida limitado. Neste contexto, uma das questões pertinentes é saber quando é que a produção mundial do petróleo vai começar a decair [4]. Segundo a Curva de Hubbert a produção mundial de petróleo deveria ter atingido um pico em 2000, para depois flutuar numa linha de produção horizontal durante uns anos, até ao inevitável declínio para uma fraca linha de base a partir de 2050 [4]. Por outro lado, ao contrário das reservas de carvão que se encontram distribuídas mais uniformemente por todo o mundo, dois terços das reservas de petróleo existentes estão localizadas no Médio Oriente [1], zona política e socialmente instável. Como tal, o fornecimento de petróleo e o seu preço podem ser seriamente afectados por qualquer conflito que possa surgir nesta zona, como está a acontecer actualmente. Face a esta situação é urgente encontrar por um

lado fontes alternativas para obtenção de combustíveis, de modo a diminuir o recurso crescente ao petróleo e por outro gerir de forma mais eficaz os recursos petrolíferos que ainda nos restam, quer por técnicas de optimização da eficiência energética, quer por processos de reciclagem e reutilização dos recursos provenientes do petróleo.

Os materiais poliméricos são utilizados em larga escala em todas as áreas de actividade económica, acompanhando, por vezes todo o ciclo de vida de um produto. Esta vasta utilização, gera uma acumulação considerável de resíduos plásticos, em virtude de apenas uma pequena percentagem ser reciclada e de a maioria não ser biodegradável, o que pode causar graves problemas ambientais se não forem tomadas medidas para processar este tipo de resíduos, dado permanecerem na natureza centenas de anos.

A colocação de resíduos plásticos em aterros não constitui uma solução, pois é cada vez mais difícil encontrar locais adequados para a sua construção, devido à resistência imposta pelas populações, e além de existir também o perigo de haver fugas e impregnação dos solos, com consequente contaminação das águas subterrâneas. Outro dos factores a ter em conta é que a deposição de resíduos em aterros impossibilita a recuperação dos materiais que poderiam ainda ser reaproveitados, pois não permite a recuperação do potencial energético e químico contido nos resíduos. A recuperação energética através da incineração também não é a melhor alternativa para o processamento dos resíduos plásticos, uma vez que, para além de ser um processo altamente destrutivo, pois a matéria é convertida em vapor de água e dióxido de carbono, apresenta também a desvantagem de emitir poluentes atmosféricos.

A solução mais adequada seria a reciclagem física em sistema fechado, com a incorporação dos resíduos nas próprias indústrias que os produzem, mas, para tal seria necessário que os resíduos fossem recolhidos separadamente, uma vez que se exige a presença de um único tipo de plástico e a inexistência de contaminantes; os materiais recuperados seriam processados para poderem ser usados como matéria-prima na produção de novos bens, anteriormente fabricados a partir de matéria prima virgem, diminuindo assim a utilização de recursos naturais. No entanto, esta reutilização, mesmo sendo realizada, também não é infinita, dado o envelhecimento e consequente degradação dos materiais plásticos.

A conjectura apresentada conduziu à possibilidade de estudar os processos termoquímicos para tratamento de resíduos de modo a convertê-los em produtos cujo valor comercial será certamente superior ao dos resíduos, uma vez que poderão ser utilizados como combustíveis ou como matéria prima. Estes processos apresentam vantagens económicas,

e simultaneamente ambientais, pois permitem diminuir as enormes quantidades de resíduos que tantos e variados problemas colocam ao ambiente.

A pesquisa bibliográfica efectuada, mostrou que a informação existente sobre a pirólise de resíduos plásticos é limitada, e por vezes até contraditória, não existindo resultados experimentais em quantidade suficiente para uma análise objectiva deste processo. A degradação térmica de polímeros tem vindo a ser estudada por vários grupos de investigadores, usando, no entanto, tecnologias e parâmetros experimentais diferentes. A tecnologia utilizada por diferentes autores, quer na pirólise de plásticos usados individualmente, quer na pirólise de misturas, é principalmente baseada em estudos termogravimétricos e em reactores de leito fixo, fluidizado, ou circulante. A maior parte dos estudos foram efectuados a elevadas temperaturas (acima dos 600°C), apenas alguns artigos falam de processos a temperaturas mais baixas e estes normalmente referem-se à degradação térmica do PS.

1.3. Apresentação e organização do trabalho

Neste trabalho foi estudada a aplicação da pirólise ao tratamento e valorização dos resíduos de materiais poliméricos. Existem duas fontes possíveis de resíduos de materiais poliméricos adequados para serem processados por pirólise. Uma refere-se aos resíduos provenientes da indústria, constituídos por restos ou desperdícios plásticos não contaminados por vidro, metais, papel ou matérias orgânicas. A outra, diz respeito aos plásticos existentes nos RSU e está dependente da sensibilização do público em geral, bem como dos serviços municipais, para a recolha, selecção e classificação dos lixos domésticos em várias categorias, de modo a diminuir a sua heterogeneidade.

O principal objectivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo que permitisse processar misturas de vários tipos de plásticos, tolerando um certo grau de contaminação, sem recorrer ao uso de catalisadores, e com condições experimentais economicamente mais favoráveis, nomeadamente temperaturas mais baixas, de modo a maximizar a produção e a qualidade dos produtos líquidos obtidos. Outro factor importante foi testar a possibilidade de prever a distribuição dos produtos e sua composição com base na constituição das misturas utilizadas. Pretendia-se que, com base nos resultados obtidos neste trabalho, fosse dimensionada e construída uma unidade de demonstração desta tecnologia para a produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de misturas de resíduos plásticos (PE, PP e PS).

Para uma melhor compreensão do processo da pirólise, efectuaram-se também estudos cinéticos, com o objectivo de propor um esquema reacional e determinar os parâmetros cinéticos quer da pirólise de cada um dos plásticos usados individualmente, quer de uma mistura de igual percentagem destes. A maior parte dos estudos cinéticos da degradação térmica de PE, PP e PS disponíveis na literatura foram efectuados por análise termogravimétrica, o que não permite descrever os passos que não são acompanhados por perda de massa. Além disso, este método não possibilita o estudo do processo de formação dos diversos produtos de pirólise nem consegue descrever todos os fenómenos observados nos ensaios de pirólise. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho foram ajustados recorrendo-se a um modelo cinético e foram determinados os parâmetros cinéticos e proposto um esquema reaccional.

No capítulo 1 é justificada a escolha do tema e feita a apresentação do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada a caracterização do sector dos materiais poliméricos, referindo-se os principais tipos de plástico e consequentemente o volume de resíduos por eles gerado. São também referidos os possíveis destinos e tratamentos a efectuar aos resíduos produzidos. Os aspectos técnicos da pirólise aplicada ao processamento de resíduos plásticos, bem como uma revisão bibliográfica da informação existente sobre este tema e consequentemente a justificação dos estudos desenvolvidos e do trabalho experimental realizado também são apresentados neste capítulo.

O capítulo 3 é dedicado à descrição do trabalho experimental, sendo apresentada a instalação usada na realização dos ensaios bem como os métodos analíticos utilizados na caracterização dos produtos finais obtidos.

Os resultados obtidos são apresentados e analisados no capítulo 4. Aqui são discutidos os efeitos da temperatura, pressão e tempo de reacção na conversão total e na composição dos produtos finais, uma vez que este estudo levou à escolha das condições experimentais mais favoráveis. Estas condições foram posteriormente utilizadas no estudo do efeito da constituição das misturas de plásticos utilizadas e no aumento de escala na conversão total e composição dos produtos finais. Neste capítulo também são apresentados os resultados dos estudos cinéticos efectuados, sendo proposto um esquema reaccional para cada tipo de plásticos estudado e para uma mistura constituída por igual percentagem de cada um deles.

O capítulo 5 apresenta uma síntese das conclusões mais importantes e a apresentação de sugestões para trabalho futuro.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Caracterização do sector dos materiais poliméricos

2.1.1. Tipos de materiais poliméricos

O século XX teve o seu desenvolvimento tecnológico assente, entre outros factores, na evolução da produção industrial dos materiais poliméricos de síntese (a maioria derivados do petróleo), tendo sido, por vezes designado como “a era do plástico”. De forma generalista passaram a designar-se por plásticos todos os materiais poliméricos de uso geral, os quais passaram a fazer parte integrante do dia a dia das sociedades “desenvolvidas” com aplicações por demais conhecidas como materiais rígidos e flexíveis, em todas as áreas de actividade económica.








Os materiais poliméricos dividem-se em diferentes tipos, que se encontram agrupados em dois grandes grupos: os termoplásticos e os termoendurecíveis [5]. A Tabela 2.1. apresenta uma listagem não exaustiva dos principais polímeros e famílias que integram cada uma das classificações.

Tabela 2.1. Plásticos constituintes do grupo dos termoplásticos e dos termoendurecíveis.

Termoplásticos	Termoendurecíveis
Politeraftalato de etileno (PET ou PETE)	Poliuretano (PU)
Polietileno de Alta Densidade (PEAD ¹)	Resinas alquílicas
Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ¹)	Poliâmidas
Policloreto de Vinilo Flexível (UPVC)	Resinas Epoxídicas
Policloreto de Vinilo Rígido (PPVC)	Poliésteres
Polipropileno (PP)	Resinas fenólicas
Poliestireno (PS)	
Poliestireno Expandido (EPS)	
Terpolímero Acrilonitrilo/Estireno/Butadieno (ABS)	
Copolímero Acrilonitrilo/Estireno de metilo (SAN)	
Polimetacrilato de metilo (PMMA)	
Acrílicos	
Acetais	
Policarbonatos	

¹ As siglas PEAD e PEBD são as únicas que se encontram no texto traduzidas para Português, de HDPE e LDPE, uma vez que na literatura e nos códigos presentes nas embalagens também foram traduzidos.

Tabela 2.2. Código de identificação dos principais tipos de plásticos [6].

Código	Tipo de plástico	Características	Exemplos de aplicações
 PET	Politereftalato de etileno (PET ou PETE)	Transparente, impermeável a gases e à humidade e resistente ao calor.	Garrafas de água e de refrigerantes, embalagens de produtos alimentares, enchimento de almofadas e sacos cama, fibras têxteis, etc.
 PEAD	Polietileno de alta densidade (PEAD)	Rígido, resistente a produtos químicos e à humidade, permeável a gases, fácil de produzir e de moldar.	Garrafas de leite, água e sumos, garrafas para produtos químicos domésticos, garrafas de álcool, embalagens de iogurte e de manteiga, brinquedos, tanques de combustível, etc.
 V	Vinílico (Policloreto de Vinilo flexível ou UPVC)	Versátil, rígido, resistente à gordura e a produtos químicos, transparente.	Embalagens transparentes de alimentos, garrafas para detergentes líquidos, embalagens para aplicações médicas, isolamento de fios e cabos, etc.
	Vinílico (Policloreto de Vinilo rígido ou PPVC)	Flexível, elástico e transparente.	Tubos e conexões para água, calçado, acessórios médico-cirúrgicos, revestimentos, etc.
 PEBD	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	Fácil de transformar, impermeável à humidade, flexível, fácil de selar.	Embalagens de alimentos, garrafas para apertar (mostarda, ketchup), sacos industriais, sacos para o lixo, lonas agrícolas, filmes, etc.
 PP	Polipropileno (PP)	Resistente a produtos químicos e ao calor, permeável à humidade e a gordura e versátil.	Embalagens para massas e bolachas, recipientes de iogurte e de manteiga, seringas descartáveis, acessórios médico-cirúrgicos, fibras e fios têxteis, peças de automóvel, utilidades domésticas, etc.
 PS	Poliestireno (PS)	Transparente ou opaco semi-áspero, vidrado, rígido, frágil, funde a 95°C. Não é resistente a gorduras e a solventes.	Pratos, talheres, chávenas e copos para água e café descartáveis, embalagens de alimentos, aparelhos de som e televisões, revestimento de frigoríficos, capas de CD's, etc.
	Poliestireno Expandido (EPS)	Alveolar, leve, absorve energia, isolante térmico.	Embalagens de carne, painéis isolantes, caixas, enchimento de protecção de objectos frágeis, etc.
 OTHER	Inclui todas as outras resinas e combinações de várias resinas. Exemplos: poliamidas (PA), copolímeros acrilonitrilo/estireno/butadieno e acrilonitrilo/estireno (ABS/SAN), polimetacrilato de metilo (PMMA), acrílicos, poliuretano (PU) e resinas fenólicas.		

A morfologia dos termoplásticos permite que, quando voltam ao estado sólido por arrefecimento, após a sua fusão, mantenham as suas propriedades. Isto é, durante a fusão de um termoplástico não ocorre nenhuma reacção química e logo a sua estrutura não sofre alterações irreversíveis, dizendo-se, por isso, que são recicláveis. Os materiais termoendurecíveis devido à reticulação existente entre as cadeias poliméricas, formando

estruturas tridimensionais, quando aquecidos até uma temperatura em que passam do estado sólido a líquido viscoso sofrem degradação, em virtude da destruição das ligações covalentes que ligam as diferentes cadeias. O arrefecimento não conduz à reconstituição da estrutura dos polímeros, pelo que estes materiais não são recicláveis. A grande maioria dos polímeros de maior consumo não são biodegradáveis.

Para facilitar a reciclagem foi desenvolvido, pela "American Society of Plastics Industry", um código para ajudar a identificar e separar os principais tipos de plásticos. Estes códigos apenas se aplicam às embalagens. Existem já outros códigos a serem desenvolvidos para os plásticos em geral. Um dos que está a ser desenvolvido é um esboço internacional, a ISO/DIS 11469, chamado "Plastics - Generic Identification and Marking of Plastic Products" [6]. Os códigos dos diversos tipos de plásticos são apresentados na Tabela 2.2.

2.1.1.1. Consumo e aplicações dos principais tipos de materiais plásticos

Na Europa Ocidental o consumo total de polímero virgem para aplicações plásticas apresentou um grande crescimento, principalmente a partir de 1995. Tendo sido em 2000 de cerca de 35,4 milhões de toneladas [7], tal como se pode observar na Figura 2.1.

Entre 2002 e 2003, o consumo de polímeros para aplicações plásticas aumentou 1,9% na Europa Ocidental, atingido o valor de 39,7 milhões de toneladas. Em média, em 2003, cada pessoa consumiu 98,1 kg de plástico, o que revela um aumento de 1,6% no consumo per capita em relação a 2002 [7].

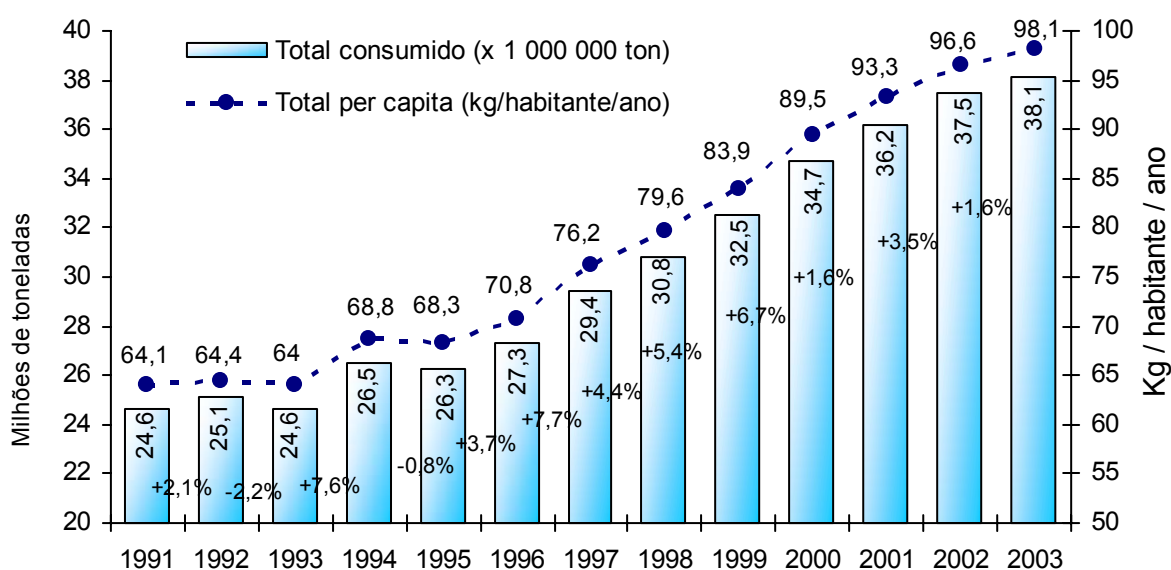


Figura 2.1. Evolução do consumo de plásticos na Europa Ocidental [7].

Na Figura 2.2 pode verificar-se que, em 2002, os países da Europa Ocidental que apresentaram maiores consumos de plásticos foram: Alemanha, Itália e França com consumos superiores a 4,5 milhões de toneladas por ano. O consumo total de plásticos, na Europa Ocidental, nesse ano, foi de 39,0 milhões de toneladas e em 2003 foi de 39,7 milhões de toneladas por ano, o que representou um aumento de 1,9% [7].

Em 2003, 68% do total de plásticos consumidos era constituído por PE, PP, PVC, PS e PET. Muitos destes plásticos sofreram um forte crescimento, em particular o PET com um aumento de 11% em dois anos, devido ao crescimento da sua utilização no fabrico de garrafas, seguido pelo PP com 8,7% e pelo PEAD com 7,6% [7].

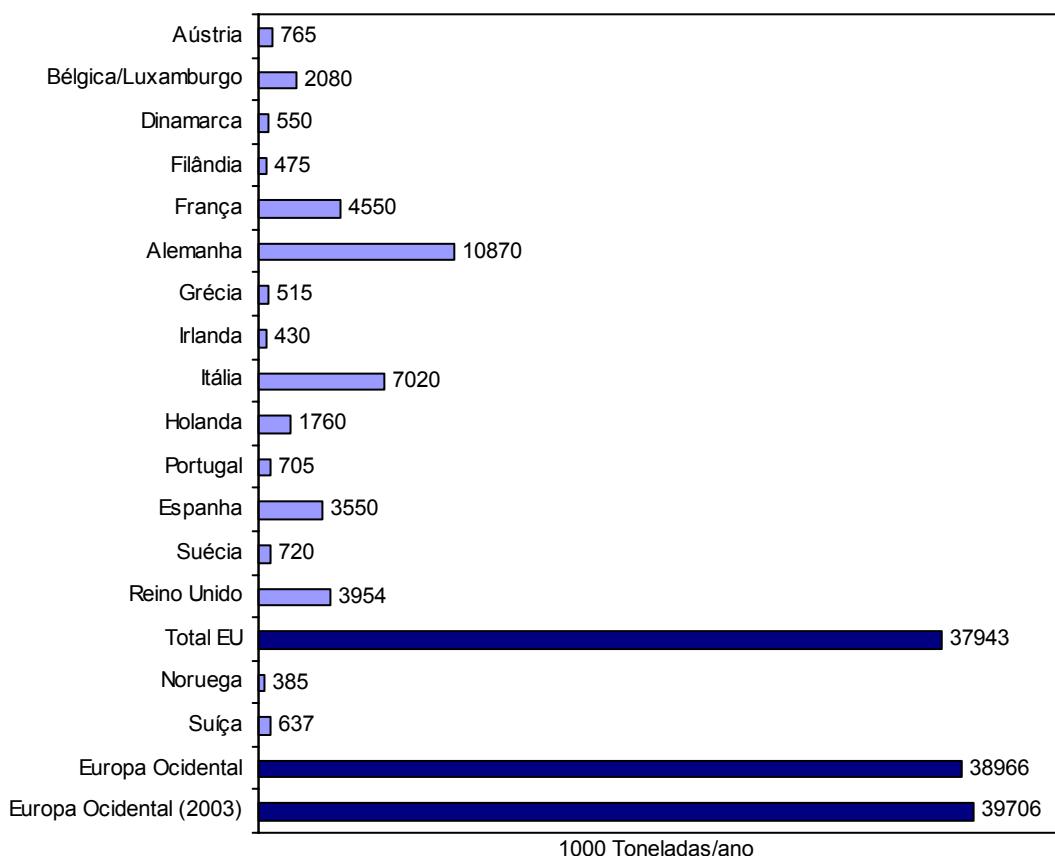
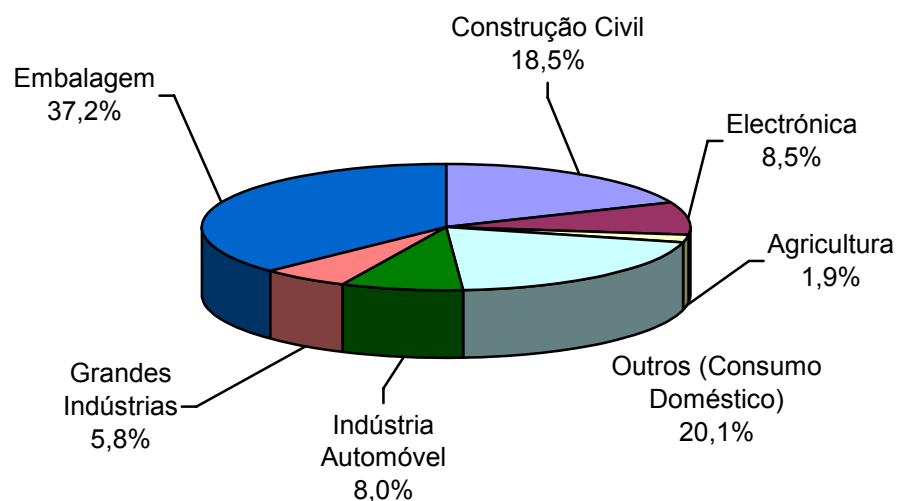


Figura 2.2. Consumo de plásticos por países da Europa Ocidental em 2002 [7].

O consumo de termoendurecíveis cresceu 1,3% de 2002 para 2003, sendo, em 2003, de 10,6 milhões de toneladas. Estes polímeros estão cada vez mais a ser usados em aplicações plásticas (automóveis, barcos e componentes eléctricos e electrónicos) e a sua utilização nestas aplicações cresceu 1% entre 2001 e 2003 [7].

Os plásticos são utilizados em vários sectores de actividade económica, como se pode verificar na Figura 2.3. Relativamente à Europa Ocidental, as percentagens mais elevadas de utilização de plásticos situam-se nos sectores de embalagem, materiais de construção e outros, tais como brinquedos, mobiliário, etc.



Consumo Total na Europa Ocidental: 39 706 000 toneladas

Figura 2.3. Consumo de Plásticos por sector, em 2003 [7].

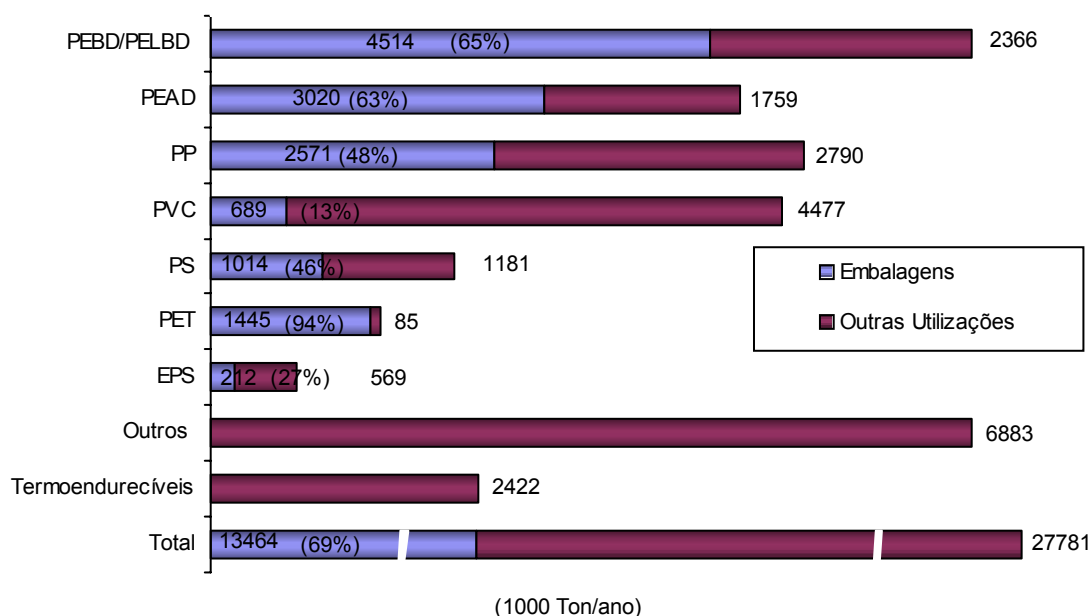


Figura 2.4². Consumo dos diversos tipos de plástico na produção de embalagens em 1999 [8].

² PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

As embalagens representam cerca de 37% do total do consumo de plásticos, sendo o maior sector utilizador destes materiais [7]. Na Europa Ocidental foram produzidas, em 2003, 14 764 000 toneladas de embalagens plásticas, o que significa um aumento de 1,3% relativamente a 2002. Aproximadamente dois terços destas embalagens são usadas no acondicionamento de alimentos e de bens domésticos como por exemplo detergentes. O outro terço é utilizado em embalagens de transporte para pallets e em embrulhos. Só 10% a 15% dos resíduos de embalagens são aproveitados [9].

Apenas alguns tipos de plásticos são usados como material de embalagem. Como se pode ver na Figura 2.4, os plásticos mais utilizados na produção de embalagens são PEBD, PEAD, seguidos do PP com 48%. Do total de PEBD e PEAD consumidos, cerca de 60% são utilizados na produção de embalagens [8].

2.1.2. Resíduos de materiais plásticos

2.1.2.1. Análise da produção de resíduos plásticos

Nos últimos anos tem sido observado um grande aumento na quantidade de resíduos plásticos produzidos. Esta situação tem contribuído para a crescente produção de resíduos sólidos, uma vez que percentagem elevada desses resíduos é atribuída aos resíduos plásticos.

Estima-se que a UE tenha produzido em 2002, um total de 2 722 milhões de toneladas de resíduos sólidos, mais 73 milhões de toneladas que em 2001 [7, 10]. Mais de 40 milhões do total de resíduos produzidos são classificados como perigosos. Entre 1997 e 2002, o volume total de resíduos produzidos na Europa, incluindo a Europa Central e Oriental, aumentou cerca de 6% [7, 11]. As fontes de resíduos variam de país para país, de acordo com a sua situação económica. Os países da Europa Ocidental produzem uma maior percentagem de resíduos industriais e urbanos do que os países da Europa Central e Oriental, onde a exploração mineira constitui principal fonte de resíduos [12]. Em 2010 prevê-se que a produção de resíduos de papel e cartão, e de vidro aumentarão cerca de 40% a 60% em relação aos valores de 1990 [13]. Também se prevê que o consumo de plásticos na Europa Ocidental crescerá cerca de 4% por ano, sendo o PP e o PET os que apresentarão o maior aumento [13].

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) são a principal fonte de resíduos plásticos fornecendo em 2002 cerca de 66,3% do total, como pode ser constatado na Figura 2.5 [7]. Por sua vez, os resíduos sólidos urbanos são constituídos por 7% (m/m) de materiais plásticos [14]. A produção de resíduos plásticos na Europa Ocidental, em 2002, foi de 20,6 milhões de toneladas, mais 3% do que em 2001 [7, 10].

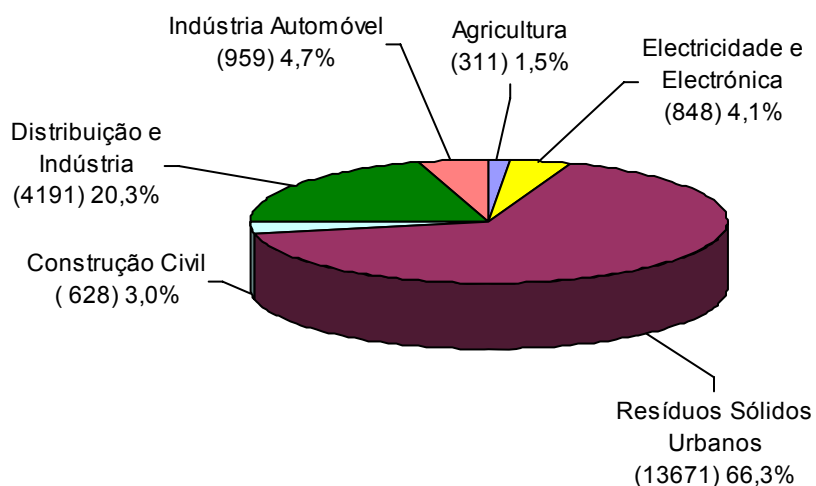


Figura 2.5. Total de resíduos plásticos por sector na Europa Ocidental em 2002 [7].
(unidade: 1 000 Ton ou % mássica)

Para um tratamento mais eficiente dos resíduos plásticos é bastante importante a quantificação dos tipos de materiais poliméricos que os constituem, para que as suas propriedades possam ser previstas com algum rigor.

Na Europa Ocidental a fracção de plásticos nos Resíduos Sólidos Urbanos, está dividida por tipo de plástico como se apresenta na Figura 2.6.

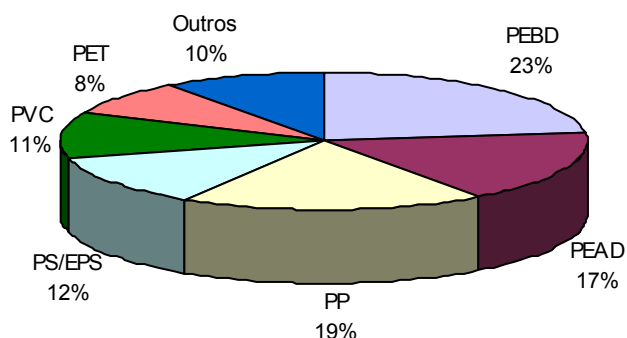


Figura 2.6. Caracterização dos resíduos plásticos na Europa [14].

Em relação a Portugal, de acordo com os dados do estudo Resíduos Sólidos Urbanos - Conceção, Construção e Exploração de Tecnossistemas, que caracteriza a situação nacional entre 1996 e 2001, os resíduos sólidos urbanos são constituídos por 11,1% (m/m) de materiais plásticos [15]. A produção de resíduos plásticos na Europa Ocidental, em 2000, foi de 19,5 milhões de toneladas, com um acréscimo de 1,6 toneladas em relação a 1998 [7, 16].

Em Portugal, foi criado o Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Embalagem (SIGRE), cuja entidade gestora é a Sociedade Ponto Verde (SPV). Dentro da sociedade ponto verde, é a empresa Plastval - Valorização de Resíduos Plásticos S.A. a responsável pela valorização dos resíduos de embalagem de plástico provenientes da recolha selectiva e triagem (sector urbano e industrial), enviando-os à indústria recicladora. Durante o ano de 2004 o total de embalagens de plástico retomadas, a nível nacional, pelo Sistema Ponto Verde foi de 25800 toneladas, mais 5300 toneladas que em 2003 [17]. Destas quantidades retomadas, 56% foram provenientes da distribuição, 42% dos SMAUT (Serviços Multimunicipais) e apenas 2% provieram da Indústria. A composição dos resíduos plásticos recolhidos pela empresa Plastval durante o ano de 2003 é apresentado na Figura 2.7.

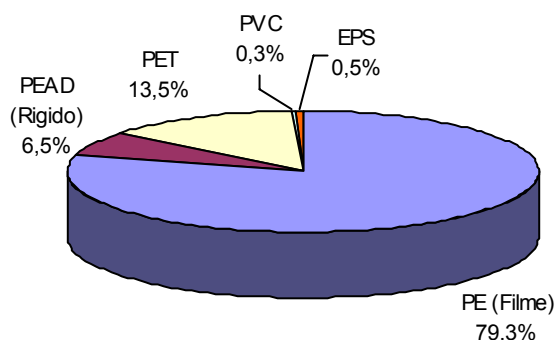


Figura 2.7. Caracterização dos resíduos plásticos portugueses, recolhidos pela empresa Plastval em 2003 [18].

2.1.2.2. Gestão e prevenção de resíduos plásticos

Os principais problemas relacionados com os resíduos plásticos contidos nos resíduos sólidos urbanos são devidos ao seu difícil tratamento, por serem constituídos por uma mistura de vários tipos de polímeros. O principal impedimento a uma maior taxa de reciclagem é a difícil e dispendiosa separação dos vários tipos de plástico, para depois poderem ser aplicadas as técnicas disponíveis para cada tipo. Além disso, estes resíduos apresentam um alto grau de contaminação de matéria orgânica o que torna a sua reciclagem também muito complexa e onerosa.

A gestão dos resíduos na Europa constitui um grande desafio, já que a protecção do ambiente deve ser conseguida sem distorção do mercado interno europeu. A UE baseia a sua abordagem da gestão dos resíduos em vários princípios bem definidos: responsabilidade do produtor e princípio do poluidor - pagador, princípio da prevenção, princípio da precaução, princípio da proximidade.

Estes princípios tornaram-se mais concretos com a estratégia geral da UE em matéria de resíduos, datada de 1996, que estabelece uma hierarquia preferencial das operações de gestão dos resíduos: prevenção dos resíduos, reciclagem e reutilização, optimização da eliminação final e melhoria da monitorização. A estratégia salienta igualmente a necessidade de reduzir os transportes de resíduos e melhorar a regulamentação nessa matéria e de introduzir novos e melhores instrumentos de gestão dos resíduos, tais como: instrumentos regulamentares e económicos, estatísticas fiáveis e comparáveis em matéria de resíduos, planos de gestão dos resíduos, aplicação adequada da legislação [9].

Consequentemente, o leque de medidas ao nosso dispor para desenvolver a política do ambiente, desde instrumentos legislativos a financeiros, foi bastante reforçado. Em especial, o Tratado de Amsterdão consagrou o princípio do desenvolvimento sustentável e do elevado nível de protecção do ambiente entre as suas principais prioridades (artigo 2.º) [9].

A política adoptada pela União Europeia relativamente aos resíduos é gerida pela "Community Waste Management Strategy", a qual tem vários objectivos relativamente à prevenção, e minimização dos resíduos e ao estabelecimento de uma metodologia integrada para a gestão de resíduos. A tarefa mais importante para a gestão efectiva dos resíduos é a prevenção. Em relação à produção de resíduos, a estratégia da UE requer o aumento da reciclagem e da recuperação energética para prevenir a deposição em aterros ou a utilização de incineradores sem recuperação energética. Como complemento, existem directivas que impõem regras comuns para a colecta selectiva e para o tratamento de certos fluxos de resíduos, isto é embalagens, baterias e acumuladores, óleos usados, lamas de esgotos e bifenóis policlorados (PCBs) [9].

Apesar dos esforços da União Europeia a maioria dos resíduos urbanos é eliminada em aterros, os quais ainda constituem a opção disponível menos dispendiosa, não obstante a introdução de impostos sobre os aterros em certos países europeus. Os países dotados de sistemas avançados de gestão de resíduos estão mais sensibilizados para a necessidade de prevenir, minimizar e reciclar os resíduos. Em geral, recorre-se muito pouco à compostagem.

No âmbito dos resíduos sólidos, os resíduos sólidos urbanos, e os resíduos de embalagens são os resíduos prioritários na estratégia da UE. Os resíduos plásticos, devido ao seu enorme crescimento são outra das principais preocupações da UE.

2.1.2.2.1. Processos de tratamento de resíduos plásticos

Um estudo de eco-eficiência da recuperação dos resíduos plásticos de embalagem demonstrou que, quer em termos económicos, quer ambientais, a recuperação destes resíduos deve combinar a reciclagem e a recuperação energética.

Como é apresentado na Figura 2.8, os resíduos plásticos têm de ser tratados de uma forma mais inovadora de modo a poder ser implementada a estes resíduos a “Community Waste Management Strategy” [9]. Em 2003, Apenas 39% dos resíduos plásticos era submetido a uma recuperação de matéria ou energia, enquanto que uma média de 61% era depositada em aterro sem qualquer recuperação. A Figura 2.8 também mostra que apesar do aumento na quantidade de resíduos plásticos produzidos, as fracções que sofrem recuperação de matéria e energia mantiveram-se praticamente constantes, cerca de 14,8% e 22,5% respectivamente [7].

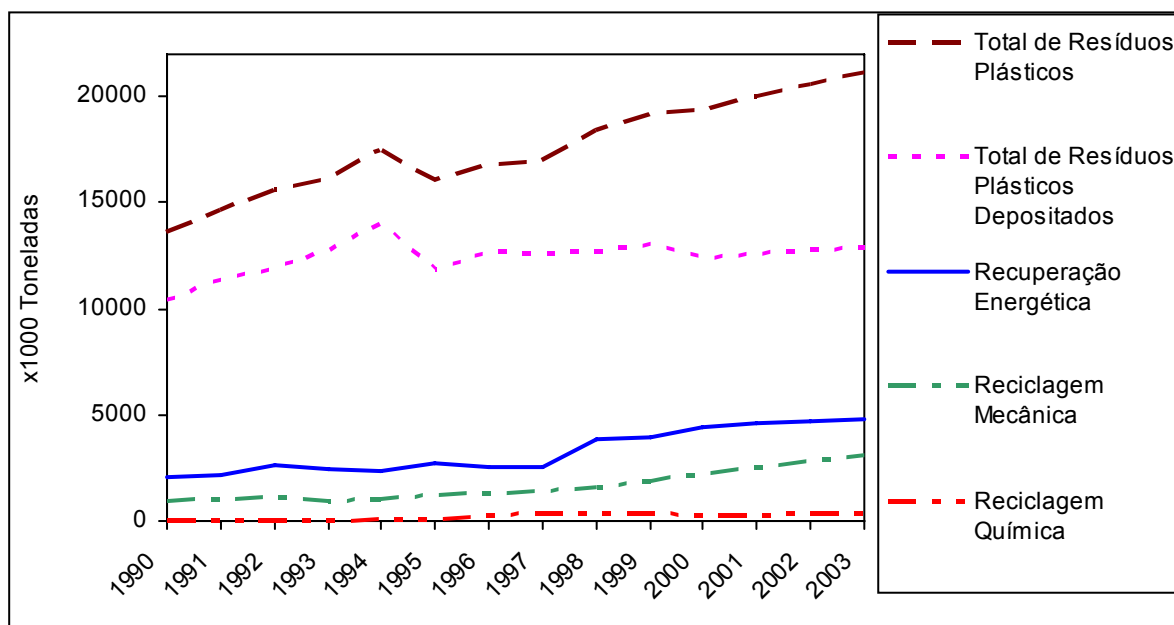


Figura 2.8. Evolução das alternativas de tratamento dos resíduos plásticos na Europa [7].

Apesar da imagem que é transmitida acerca da importância da reciclagem, a recuperação de energia ainda continua a ser considerada o mecanismo mais importante de redução dos resíduos plásticos e de aproveitamento das suas potencialidades, tal como se pode observar na Figura 2.9. Contudo, outras opções têm de ser seriamente consideradas e desenvolvidas.

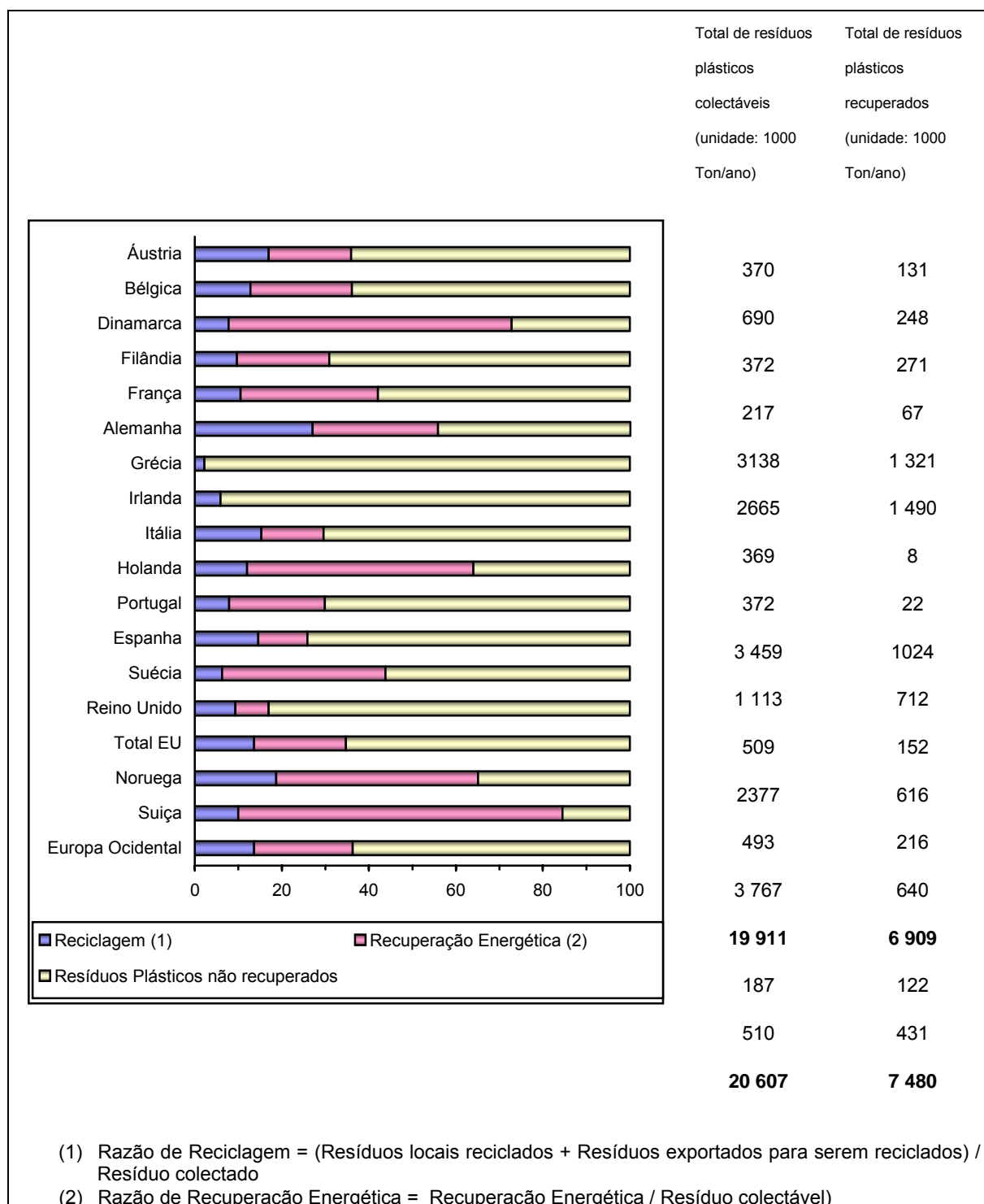


Figura 2.9. Peso das várias alternativas de tratamento dos resíduos plásticos por país, em 2002 [7].

A indústria de reciclagem de plásticos é um sector altamente diversificado e fragmentado, com uma diversidade de empresas que diferem muito em dimensão, tecnologia utilizada e produtos finais. A diferente legislação em cada país também contribui para as diferentes tendências. Por exemplo, 32% das empresas de reciclagem mecânica situadas na Europa provêm da Alemanha, seguida pela Itália com 18%, 12% no Reino Unido, 10% nos Países Baixos, 7% em Espanha/Portugal e 5% na Escandinávia [13]. O facto dos preços da matéria prima serem muito variados, associados à qualidade imprevisível e à quantidade diminuta, continua a impedir o desenvolvimento e expansão da indústria de reciclagem de plástico.

Em todos os países apresentados na Figura 2.9 a percentagem de resíduos plásticos recuperados aumentou, devido, maioritariamente, ao crescimento da recuperação energética destes resíduos. Por exemplo, em Portugal, a recuperação energética dos resíduos plásticos aumentou de 8,7% em 1999 para 22% em 2002, tendo-se, a taxa de reciclagem, mantido constante nos 3% [7,8].

Serão necessários esforços significativos para alcançar os objectivos impostos pela directiva europeia (94/62 EC), incluindo a identificação de mercados para materiais secundários. Em consequência desta directiva espera-se que 25,5 Mton/ano de resíduos plásticos sejam recolhidos na Europa no ano 2006. Deste valor 2,7 Mton deverão ser recicladas mecanicamente, 0,8 Mton serão utilizadas como matéria prima para a Indústria Química, ficando 22 Mton sem destino, embora, em 1997, 2,6 Mton tenham sido usadas como combustível em aplicações de recuperação energética [19].

Outro aspecto fundamental é o económico, pois os produtos provenientes da reciclagem têm de ser competitivos. É portanto essencial, que sejam criados incentivos económicos para a reciclagem e que novas técnicas sejam desenvolvidas, incluindo as de recuperação energética mas que estas não se limitem à incineração de modo a não desencorajarem a população a separar os seus resíduos, o que prejudicaria a gestão eficaz de resíduos e o desenvolvimento sustentável.

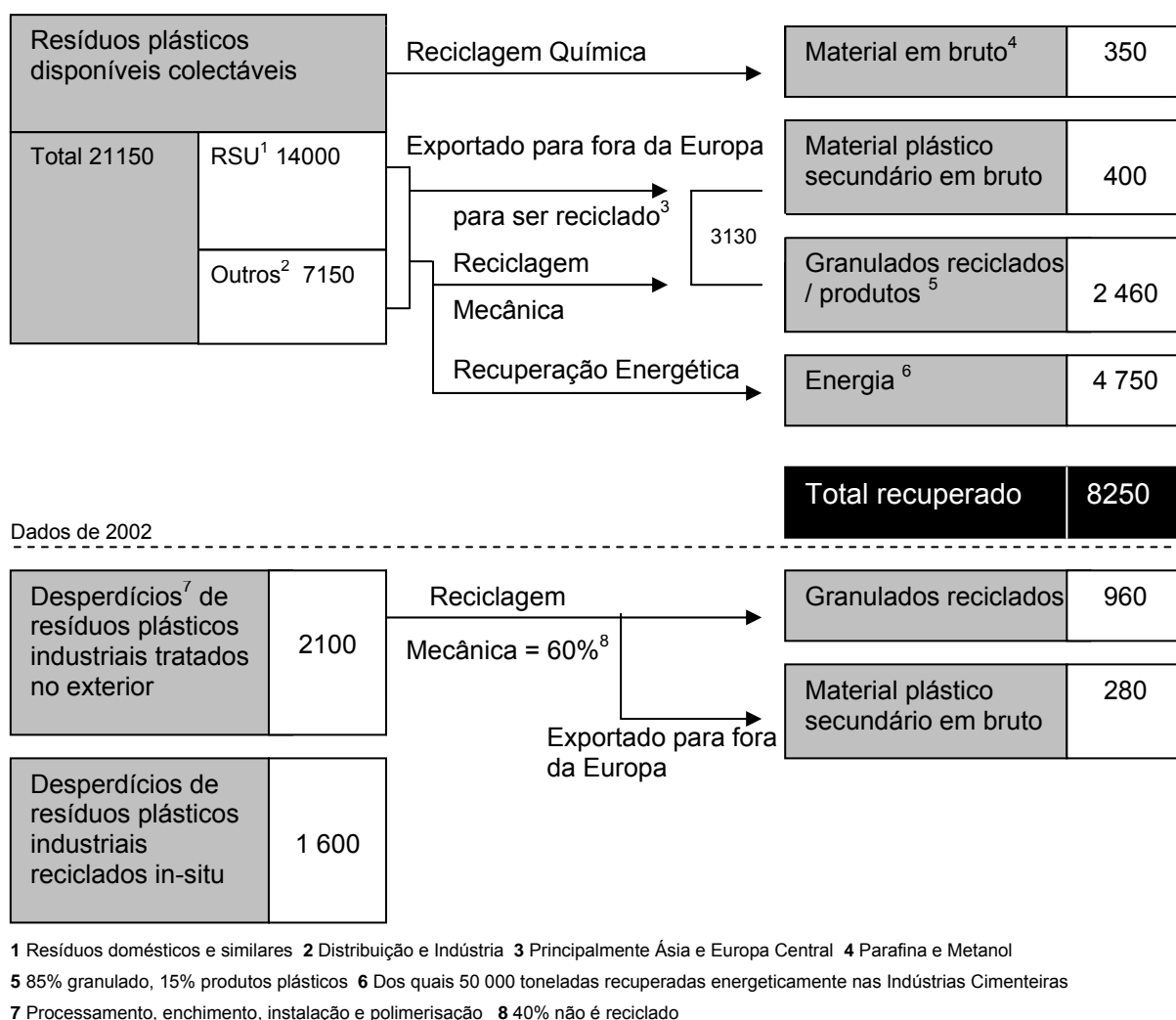


Figura 2.10. Reaproveitamento de resíduos plásticos, na Europa, em 2003.
(unidade: 1 000 Ton/ano) [7].

Para um tratamento mais eficiente dos resíduos plásticos é bastante importante a quantificação da mistura dos resíduos plásticos. É necessária uma separação eficaz dos resíduos plásticos dos RSU. Esta é feita após a deposição por parte dos cidadãos consumidores, nos sistemas de recolha selectiva operados pelas Autarquias. Como nem todos os resíduos plásticos são depositados nestes sistemas, alguns também provêm da triagem feita aos RSU. Esta triagem também é competência das Autarquias, que para o efeito instalam Estações de Triagem. Aí, os resíduos plásticos deviam estar sujeitos a uma triagem mais fina, por tipo de plástico.

A triagem deve processar-se de acordo com as Especificações Técnicas em vigor, por forma a possibilitar a recepção dos resíduos pelos Retomadores Acreditados [17].

Depois de separados a recuperação dos resíduos plásticos pode ter lugar em várias vertentes, como se encontra esquematizado na Figura 2.10 [7]. Cada opção de tratamento acarreta impactos diferentes para aspectos distintos do ambiente. Os destinos possíveis para os resíduos sólidos em geral, no qual se incluem os plásticos são: Depósito em Aterro, Reciclagem Física e Reciclagem Termoquímica.

Depósito em Aterro

A maioria dos resíduos urbanos é depositada em aterros, que ainda constituem a opção disponível menos dispendiosa, não obstante a introdução de impostos sobre os aterros em certos países europeus, como já foi referido. Os aterros autorizados encontram-se cada vez mais saturados, os metais pesados e as toxinas infiltram-se nas águas subterrâneas e nos solos adjacentes e são produzidos gases explosivos e tóxicos. Mais preocupante ainda é o número desconhecido, mas certamente muito elevado, de aterros ilegais, cujos riscos são inqualificáveis.

Os aterros sanitários apresentam bastantes inconvenientes. Um deles é a necessidade de grandes áreas, adjacentes aos centros produtores de lixo, sendo cada vez mais difícil encontrar locais adequados para a sua construção, devido à resistência imposta pelas populações, que se começam a educar e sensibilizar para este tipo de problemas. Como não são espaços fechados sofrem uma grande influência das condições meteorológicas, necessitando de material de cobertura em quantidades suficientes e de efectuar a drenagem e tratamento dos percolados (gases e líquidos). Existe também o perigo de haver fugas e impregnação dos solos, com consequente contaminação das águas subterrâneas. Outro dos factores importantes a ter em conta é o tempo que os produtos levam a ser absorvidos pela natureza. A deposição de resíduos em aterros impossibilita a recuperação dos materiais que poderiam ainda ser reaproveitados, pois não permite a recuperação do potencial energético e químico contido nos resíduos.

Não obstante os inconvenientes ambientais dos aterros, na Europa a maioria dos resíduos urbanos e perigosos são colocados em aterro [9]. O mesmo se passa em Portugal, em que no ano de 2000, 55% dos RSU (resíduos sólidos urbanos) foram depositados em aterro sanitário, seguindo-se incineração (22%), o depósito em lixeiras (12%) e a compostagem (6%). É de salientar, que nesse ano somente 6% dos resíduos urbanos recolhidos foram reciclados [15].

Contudo, o aterro sanitário apresenta também algumas vantagens, sobretudo quando comparado com as antigas lixeiras. O aterro sanitário é um depósito controlado de resíduos sólidos urbanos no solo. Estes apresentam baixos custos de implantação e de operação, permitem o depósito do lixo de forma sanitariamente adequada, com drenagem de gases e colecta e tratamento dos líquidos gerados na degradação da matéria orgânica, e possibilitam a drenagem das águas pluviais e o aproveitamento da energia contida nos gases gerados pela decomposição da matéria orgânica.

Como a deposição em aterro poderá continuar a ter uma grande importância, a Comissão Europeia propôs uma directiva relativa aos aterros (1999/31/CE de 26 de Abril de 1999) [203]. Esta directiva destina-se a prevenir ou reduzir os efeitos negativos resultantes da deposição em aterro e define pormenorizadamente as diferentes categorias de resíduos. Entre os aspectos mais importantes referidos nesta directiva encontra-se a obrigatoriedade dos Estados-Membros reduzirem a quantidade de resíduos não biodegradáveis a depor em aterro [9]. Este item reveste-se de particular importância no que diz respeito à deposição de materiais plásticos em aterro, em virtude de serem materiais não biodegradáveis, podendo vir a ser um instrumento que force a implementação de soluções de recuperação mais ecológicas.

Reciclagem Física

É consensualmente aceite que a solução ideal do problema dos resíduos sólidos é aquela que permite a máxima redução da quantidade de resíduos na fonte geradora. Quando a sua produção não puder ser evitada, estes deverão ser reciclados via reutilização ou recuperação de maneira a que, só seja encaminhado para aterros o que não possa ser tratado por estas vias.

A reciclagem física (também designada, em algumas publicações, como reciclagem mecânica) possibilita a reintrodução no sistema de uma parte da matéria (e da energia), que de outro modo não seria aproveitada. Para tal, é necessário que os resíduos sejam recolhidos separadamente e processados para poderem ser usados como matéria-prima na produção de novos bens que anteriormente eram feitos com matéria prima virgem, diminuindo assim a utilização dos recursos naturais.

Este processo consiste na trituração, lavagem, secagem, aglomeração, extrusão e granulação de resíduos de plástico. A reciclagem necessita que os resíduos plásticos a

serem reciclados sejam limpos e separados por tipo de plástico. A instalação de unidades de triagem e a recolha selectiva desempenham um papel importante neste processo.

Os benefícios da reciclagem são vários: diminui a exploração de recursos naturais e o consumo de energia, contribui para a diminuição da poluição do solo, da água e do ar, melhora a limpeza da cidade e a qualidade de vida da população, prolonga a vida útil de aterros sanitários, melhora a produção de composto orgânico, gera empregos para a população não qualificada, gera receitas pela comercialização dos recicláveis, estimula a concorrência, uma vez que produtos gerados a partir dos reciclados são comercializados em paralelo àqueles gerados a partir de matérias-primas virgens e contribui para a valorização da limpeza pública e para formar uma consciência ecológica.

A solução mais adequada para o tratamento de resíduos seria a incorporação dos resíduos nas próprias indústrias que os produzem, isto é, reciclagem física em sistema fechado. No entanto, como este procedimento tem limitações, há ainda um volume apreciável de resíduos que não pode ser incorporado. Além disso, há ainda que considerar que alguns dos resíduos plásticos encontram-se nos resíduos sólidos urbanos, estando, por isso, contaminados com outros elementos, o que dificulta o recurso a esta alternativa.

Em 2003, na Europa, 3 130 000 toneladas, ou 14,8 % de resíduos plásticos foi recuperado por reciclagem física ou mecânica, o que significa um aumento de 11,5% em relação a 2002 [7]. No entanto, este valor esconde as discrepâncias entre os diversos países. Por exemplo, a nível Europeu, em termos absolutos, a Alemanha é o líder, processando 722 000 toneladas, 26% (m/m) do total de resíduos plásticos reciclados na Europa em 2002, enquanto que na Grécia esta reciclagem é de apenas 2,2% (m/m) [7]. Em Portugal, a Indústria de Reciclagem de Plásticos apresentava, em 2001, uma capacidade instalada da ordem de 56 396 ton/ano, número que deverá entretanto ter aumentado [17]. Segundo um estudo efectuado em 2003, a taxa de reciclagem mecânica de plásticos, em Portugal, situava-se em 7,3% [18].

Da totalidade dos plásticos reciclados em 1998, a maior percentagem é de PEBD em filme, seguido pelo PEAD em embalagens, PET em garrafas e PP em embalagens e moldes [16].

Reciclagem Termoquímica

Os resíduos podem ser processados pelos seguintes processos termoquímicos:

- Incineração;
- Gasificação;
- Liquefacção Directa ou Indirecta;
- Pirólise.

A aplicação de cada um destes métodos depende da composição do resíduo que se pretende tratar e dos produtos que se pretendem obter. Também deve ser considerada a viabilidade técnica, ambiental e económica da aplicação de cada um destes processos aos resíduos a processar.

Incineração

O principal método de eliminação de resíduos em alternativa ao aterro é a incineração. A incineração é um processo que converte resíduos combustíveis em resíduos não combustíveis ou cinzas, a altas temperaturas (600 a 1100°C), diminuindo significativamente o volume e a massa do material original (até 90%) e garantindo ao mesmo tempo a destruição de todos os microorganismos patogénicos. Os produtos formados, neste processo, são gasosos e sólidos. Os produtos gasosos são constituídos essencialmente por vapor de água, monóxido e dióxido de carbono, oxigénio e azoto e os sólidos por carbono fixo, cinzas e escórias. Um esquema simplificado deste processo é apresentado na Figura 2.11.

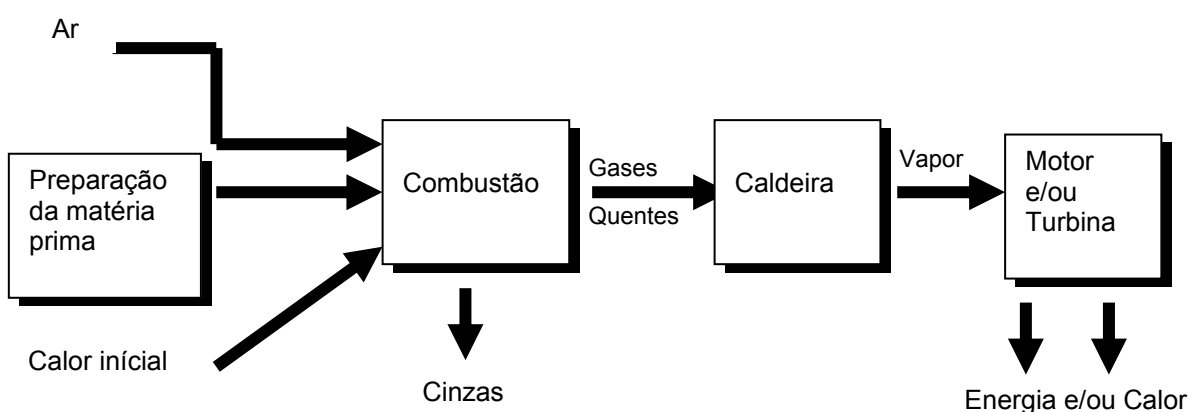


Figura 2.11. Diagrama do processo de aproveitamento energético por Combustão [23].

A principal vantagem da incineração é a recuperação do potencial energético contido nos resíduos plásticos. O poder calorífico dos diversos resíduos plásticos é apresentado na Tabela 2.3 e comparado com o dos combustíveis mais comuns. Os plásticos contribuem para aumentar o Poder Calorífico Inferior (PCI) de outros materiais valorizados

energeticamente, permitindo combustões mais completas e temperaturas mais elevadas.

A percentagem média de plásticos de 11% nos RSU [15] contribui com 30% da energia calorífica produzida aquando da combustão. Contudo, esta combustão deve ser feita em condições controladas e em instalações próprias para o efeito, de forma a permitir a recuperação da energia produzida [24].

Tabela 2.3. Poder calorífico de diversos materiais [25]

Poder Calorífico	
Material	kJ/kg
Plástico	
- Polietileno	46286
- Polipropileno	46169
- Poliestireno	41401
- Misturas de plástico	32795
Pneus	32097
Borracha	25352
Papel de jornais	18607
Cabedal	17746
Caixas de cartão	16281
Têxteis	16049
Madeira	15584
Média para RSU	10447 a 11164
Resíduos de jardim	6978
Resíduos de alimentos	6047
Poder calorífico dos combustíveis mais comuns	
- Fuel óleo	48611
- Carvão	22329

A incineração, para além de ser um processo altamente destrutivo, pois a matéria é convertida em vapor de água e dióxido de carbono, tem também a desvantagem de emitir poluentes atmosféricos. Este processo produz toxinas, metais pesados, alcatrões e PAH (hidrocarbonetos poliaromáticos). A fim de evitar a sua emissão para a atmosfera, é necessário instalar, nos incineradores, filtros e sistemas de tratamento dispendiosos. Os filtros usados, fortemente contaminados, devem ainda ser depositados em aterro. Além disso, este processo também não permite o aproveitamento do conteúdo orgânico existente nos plásticos, que pode ser utilizados para outros fins, nomeadamente como matéria prima na indústria petroquímica. Pelo exposto, a incineração não deve ser encarada como uma solução global para este tipo de problema, mas apenas uma solução para os resíduos que já não possam ser reaproveitados por outros meios.

Em Outubro de 1998, a Comissão Europeia adoptou uma proposta relativa à incineração de resíduos que actualiza e alarga o âmbito de aplicação da legislação anterior relativa à

incineração dos resíduos urbanos. Esta directiva prevê normas de emissão mais rigorosas para as instalações novas e já existentes e fixa pela primeira vez, valores-limite de emissão rigorosos para os furanos e as dioxinas ($0,1 \text{ ng/Nm}^3$) e inclui valores-limite para as emissões de águas residuais. Esta directiva também é aplicável aos chamados “co-incineradores”, nomeadamente fornos de cimento e centrais eléctricas [9]. Em 2000 foi publicada uma nova Directiva (2000/76/CE) do Parlamento Europeu e do Conselho Relativa à incineração de resíduos, com o objectivo de prevenir ou reduzir ao mínimo os efeitos negativos no ambiente, em especial a poluição resultante das emissões para a atmosfera, o solo e as águas superficiais e subterrâneas, bem como os riscos para a saúde humana resultantes da incineração e co-incineração de resíduos [26]. Segundo esta directiva este objectivo deve ser atingido através de condições de funcionamento rigorosas e de requisitos técnicos, do estabelecimento de valores-limite de emissão para as instalações de incineração e de co-incineração de resíduos na Comunidade [26].

Gasificação

A gasificação é um processo que permite converter resíduos plásticos em gás em condições redutoras, conseguidas através da restrição do fornecimento de oxigénio, normalmente fornecido através da injeção de ar. Existem vários processos de gasificação, cujas temperaturas podem variar entre 750 e 900°C. O gás resultante deste processo é, tipicamente, uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio, metano, água, azoto e pequenas quantidades de hidrocarbonetos mais pesados. Este gás tem um poder calorífico inferior (PCI) relativamente baixo, normalmente entre 4 a 10 MJ/Nm³ [23], sendo o PCI do gás natural de cerca de 38 MJ/Nm³ [27]. Existem várias aplicações para o gás produzido por este processo, tais como, ser usado como combustível em caldeiras, motores de combustão interna, turbinas a gás e pilhas de combustível. O gás pode ainda ser usado em síntese orgânica para a produção de vários produtos químicos por processos de síntese de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol.

A gasificação não é uma tecnologia nova, mas a sua aplicação a resíduos está ainda a ser desenvolvida. Na Figura 2.12 apresenta-se um esquema simplificado do processo de gasificação.

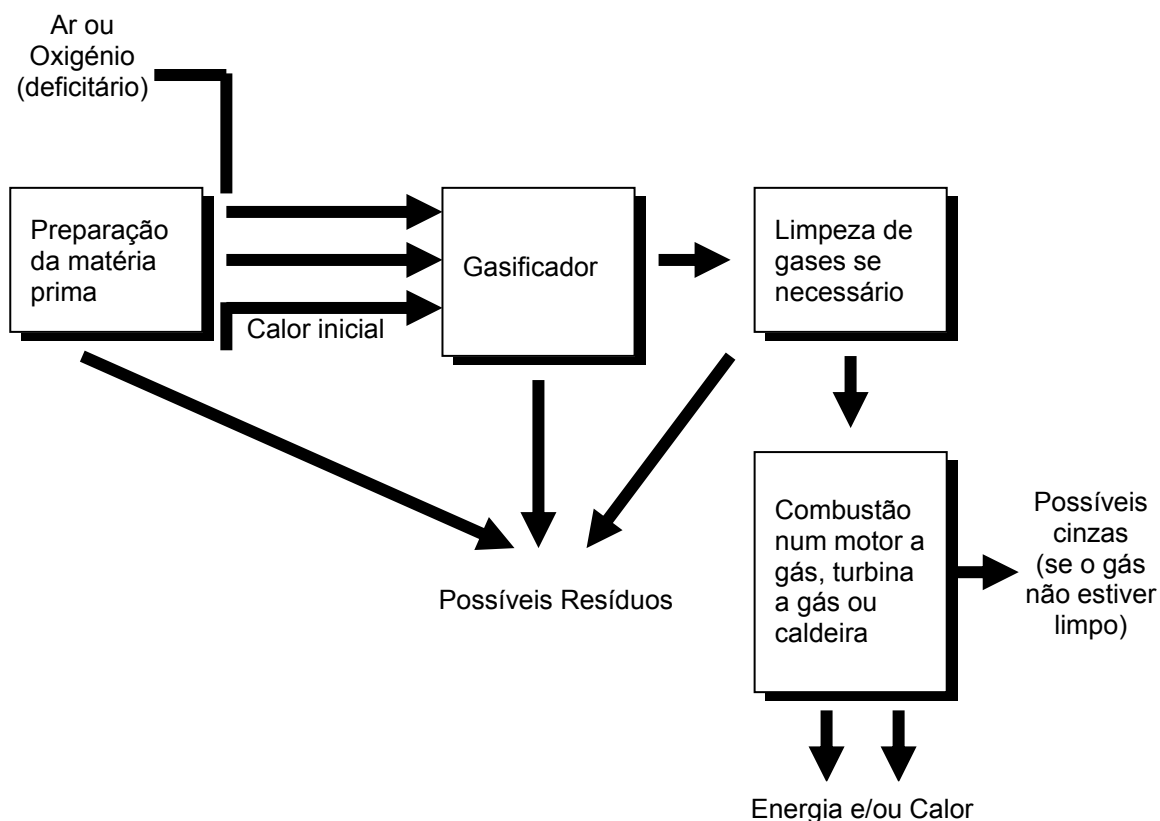


Figura 2.12. Diagrama do processo de Gasificação [23].

Liquefacção directa

O objectivo da liquefacção directa é a conversão de resíduos em produtos líquidos de elevado valor económico que poderão ser, posteriormente, usados como combustíveis ou como matéria prima na indústria. A liquefacção directa é um processo simples que ocorre numa única etapa, a temperatura moderada (350 a 500°C) e pressão elevada (normalmente superior a 10 MPa) [28].

Neste processo, os resíduos são directamente convertidos em produtos líquidos, sendo vantajosa a presença de um catalisador e de um solvente. Por acção térmica e catalítica ocorre a quebra de algumas ligações existentes na estrutura inicial dos materiais a reciclar, originando-se espécies intermédias, que podem ser estabilizadas pela adição de hidrogénio. O hidrogénio pode ser fornecido na forma gasosa ou por solventes que doam hidrogénio ao meio reaccional. Os produtos formados são constituídos por compostos com menor número de átomos de carbono, sendo líquidos ou até mesmo gasosos em condições normais de

pressão e temperatura. Estes produtos podem ser usados como combustíveis ou como matéria prima para diversas indústrias [28].

A aplicação deste processo ao tratamento de resíduos está ainda em fase de estudo e desenvolvimento.

Liquefacção indirecta

A liquefacção indirecta é um processo complexo que exige várias operações. Este processo tem por objectivo a produção de líquidos. Estes líquidos são obtidos a partir de um gás de síntese. Os resíduos sofrem primeiro uma gasificação onde é produzido o gás de síntese constituído essencialmente por monóxido e dióxido de carbono, hidrogénio e metano. As moléculas de pequena massa molecular inicialmente formadas voltam depois a associarem-se para originarem moléculas de maiores dimensões (líquidos) pelos processos de síntese de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol [28]. Estes processos foram desenvolvidos, inicialmente, para o carvão, mas poderão ser utilizados para os gases provenientes da gasificação de resíduos, podendo contudo ser necessário introduzir previamente operações de limpeza ou afinação das características do gás de síntese.

Na síntese de metanol o produto é obtido a partir de hidrogénio e de monóxido ou dióxido de carbono, na presença de um catalisador e das condições adequadas de pressão e temperatura. O metanol obtido pelo processo anterior é, então, purificado por destilação e pode ser posteriormente convertido em gasolina pelo processo Mobil MTG, o qual recorre à utilização de zeólitos. Os hidrocarbonetos obtidos por este processo apresentam predominantemente temperaturas de ebulição semelhantes às da gasolina, embora se forme uma pequena fracção de GPL (gás de petróleo liquefeito) e uma quantidade ainda menor de gás. O seu conteúdo em compostos aromáticos é elevado [28].

Na síntese de Fischer-Tropsch, ao contrário dos produtos provenientes da síntese de metanol, obtém-se uma vasta gama de hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) e de produtos oxigenados (álcoois), cuja composição depende das condições usadas de pressão e temperatura e do catalisador seleccionado. O processo mais eficiente consiste em utilizar zeólitos mais selectivos que permitam melhorar a qualidade dos produtos e reduzir ou eliminar os complicados processos de purificação.

2.2. Pirólise de resíduos

2.2.1. Descrição do Processo

A pirólise é a degradação térmica de materiais orgânicos, na ausência de oxigénio [29]. Este processo é especialmente adequado para a reciclagem de misturas de resíduos plásticos uma vez que, contrariamente à reciclagem física ou mecânica, não exige a presença de um único tipo de plástico e permite a existência de contaminantes, constituindo este aspecto a principal vantagem da pirólise.

Neste processo térmico ocorre a decomposição física e química da matéria orgânica na ausência de ar ou oxigénio, provocando-se a quebra das moléculas mais pesadas e a sua conversão noutras de mais baixa massa molecular. Na pirólise são normalmente utilizadas temperaturas moderadas e pressões não muito superiores à pressão atmosférica. Os produtos da pirólise são compostos gasosos, líquidos e sólidos, cujas proporções relativas dependem do método e dos parâmetros reaccionais utilizados, tais como pressão e temperatura [29]. Actualmente o principal objectivo da pirólise é a obtenção de produtos líquidos que poderão ser usados como combustíveis ou como matéria prima na indústria.

Existem dois tipos de pirólise, a lenta, em que ocorre uma reacção lenta a baixas temperaturas, de modo a maximizar a percentagem de sólido carbonoso e a rápida ou “flash” usada para maximizar ou os produtos gasosos ou os líquidos. Neste tipo de pirólise, o gás produzido tem um poder calorífico médio ($13\text{-}21 \text{ MJ/Nm}^3$) e os líquidos, normalmente denominados por óleo de pirólise, são uma mistura complexa de hidrocarbonetos [29].

A pirólise difere da gasificação e da combustão no tipo de reacções que ocorrem, pois enquanto que nos outros dois processos as reacções são, tipicamente, exotérmicas, na pirólise são endotérmicas, necessitando de energia, que é normalmente fornecida indirectamente através das paredes do reactor [29].

O aumento da temperatura no processo de pirólise provoca a quebra das ligações covalentes originais dos compostos químicos, o que conduz à formação de fragmentos moleculares de menores dimensões com um electrão desemparelhado, designados por radicais livres. Se a pressão de ensaio é relativamente baixa e os radicais livres estão diluídos (baixas pressões parciais), os radicais podem voltar a pirolisar até formarem radicais menores e até hidrogénio. Estes radicais podem combinar-se com hidrogénio e

originar hidrocarbonetos gasosos: metano, etano, eteno, propano, etc. Estes radicais livres por colisão podem-se recombinar e originar compostos estáveis de maiores dimensões. Estas moléculas podem continuar a crescer e formar macromoléculas que contêm muito pouco hidrogénio, originando um resíduo carbonoso. A diluição nas reacções de pirólise serve para minimizar as reacções secundárias que podem conduzir à formação de alcatrões e de resíduo carbonoso.

As reacções que têm lugar durante a pirólise são muito complexas e compreendem uma combinação de mecanismos químicos e físicos [29]. A informação científica existente relativa à pirólise, refere-se, principalmente à aplicação deste processo ao carvão, tendo a sua aplicação em resíduos sido menos estudada.

Na Figura 2.13 é apresentado um esquema comparativo da pirólise e da reciclagem física e na Figura 2.14 um diagrama simplificado do processo de pirólise.

Pela observação da Figura 2.13, podemos verificar que a pirólise possibilita a produção de hidrocarbonetos líquidos, que podem ou não, depois de processados na Indústria Petroquímica, ser usados na produção de novos plásticos. A reciclagem física apenas permite a reintrodução do resíduo, após reciclagem, no processo de fabrico de artigos plásticos, podendo substituir a matéria-prima virgem.

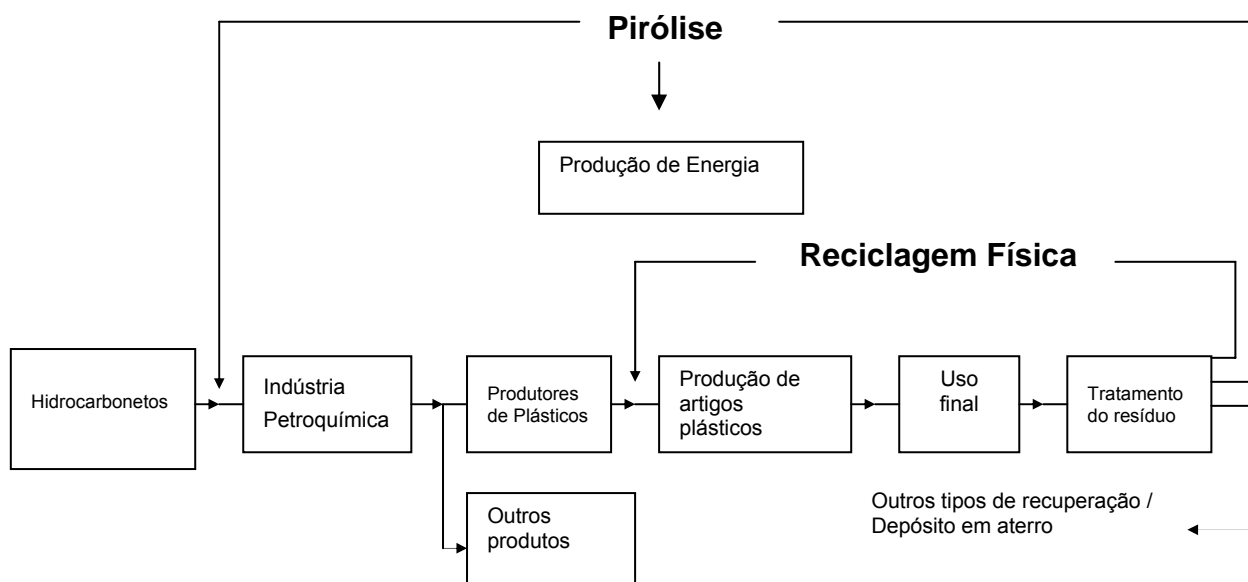


Figura 2.13. Esquema simplificado da pirólise e da reciclagem física [30].

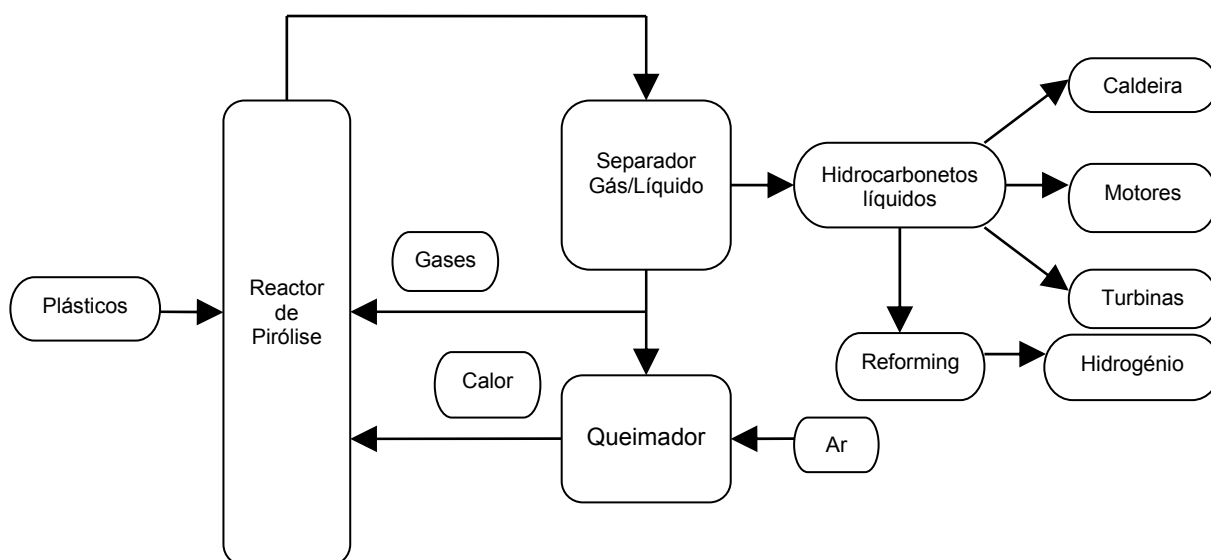


Figura 2.14. Diagrama do processo de pirólise de resíduos plásticos.

Os produtos gasosos, constituídos por hidrogénio e hidrocarbonetos, podem ser utilizados para a produção de energia. O resíduo carbonoso, quando formado, pode ser usado na indústria do aço, para produção de carvão activado, etc.

Os produtos líquidos obtidos por este processo termoquímico podem ser utilizados directamente como combustível, ou serem, posteriormente, convertidos em combustíveis secundários ainda mais valiosos ou em produtos químicos para a indústria. Como estes produtos se assemelham aos obtidos a partir do petróleo, o seu processamento poderá ser realizado pelas tecnologias já desenvolvidas para o petróleo e seus derivados, tais como: destilação, polimerização, alquilação, isomerização, hidrogenação, etc. No processo de pirólise a proporção relativa dos produtos e as suas características dependem das condições experimentais, do processo de pirólise, do reator usado e da natureza do próprio resíduo utilizado.

Foram já desenvolvidos alguns processos de pirólise de resíduos plásticos à escala piloto e industrial [29].

2.2.2. Perspectiva Histórica

A pirólise é uma tecnologia relativamente antiga, especialmente aplicada ao carvão e à biomassa; foi utilizada desde a antiguidade havendo relatos históricos que revelam que os egípcios usavam esta tecnologia para obter os materiais de que precisavam para calafetar

navios e para os processos de embalsamento [31]. A pirólise foi usada para produzir produtos químicos antes do desenvolvimento da indústria petrolífera. Esta tecnologia tem sido estudada, mais recentemente, na decomposição térmica de resíduos predominantemente orgânicos como por exemplo: biomassa, cabos plásticos, pneus, plásticos, lamas ácidas provenientes de estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

Os estudos iniciais de degradação térmica de plásticos foram desenvolvidos com o objectivo de determinar a estabilidade térmica dos polímeros e não como uma possibilidade de desenvolver técnicas alternativas, fiáveis, de conversão e aproveitamento dos resíduos poliméricos. Foi nos anos setenta que a degradação térmica de plásticos e borracha começou a ser considerada como uma alternativa interessante para a reciclagem química destes resíduos [32, 33].

Desde 1970, que investigação na área da pirólise de resíduos plásticos, pneus usados e biomassa, tem vindo a ser desenvolvida em Hamburgo no ITMC ("Institute for Technical and Macromolecular Chemistry") [34-46]. Muitos estudos foram efectuados nesta área por Kaminsky et al. envolvendo a construção e teste de várias instalações a diferentes escalas (laboratorial, piloto e semi-industrial) [34-46]. Em 1976, na Alemanha, foram efectuados, pela primeira vez, testes laboratoriais para determinar a possibilidade de aplicar esta tecnologia aos diversos resíduos. Os resultados deste estudo demonstraram a possibilidade de produzir líquidos com elevado valor químico e económico [34-45]. Desde então vários projectos de pirólise de resíduos, usando diferentes tecnologias, têm sido desenvolvidos em diversos países. Em 2004 existiam quatro instalações a funcionar, no ITMC, com capacidade de processar desde 60 a 3000 g/hora e uma instalação piloto capaz de processar 30 kg/hora [41-48].

Um dos primeiros processos de degradação térmica de plásticos foi desenvolvido por Matsumoto [49] e consistiu num processo de duas etapas. A primeira em que a matéria prima era primeiro tratada a 300°C, o que levava à libertação do HCl proveniente do PVC presente na mistura inicial. Em seguida, os plásticos fundidos eram submetidos a temperaturas entre 400°C e 500°C, dependendo da matéria prima. Uma mistura contendo PEBD (35,7%), PEAD (14,2%), PP (10,8%), PS (16,9%), PVC (18,0%) tratada por este processo, conduziu a uma distribuição global de produtos contendo 11% de compostos gasosos, 73,2% de compostos líquidos, e 7,7% de HCl [49].

Durante os últimos 30 anos, uma variedade enorme de processos e reactores tem vindo a ser desenvolvida para o tratamento térmico de plásticos, embora a maioria deles à escala

laboratorial ou piloto. Os factores mais determinantes para a composição dos produtos são a temperatura de reacção, a velocidade de aquecimento, o tempo de residência e o tipo de reactor. A velocidade de transferência de calor e o tempo de residência estão intimamente ligados ao tipo e modelo de reactor. Os reactores mais usados na decomposição térmica de materiais plásticos são: reactores com agitação, fornos rotativos, reactores de leito fixo, reactores de leito fluidizado, reactores de leito circulante e extrusores de parafuso [49].

Os reactores de leito fluidizado são um dos tipos de reactores preferidos nos estudos de conversão térmica de resíduos plásticos efectuados nos últimos anos, devido a favorecerem bastante os processos de transferência de calor e de massa a estes associados. Muitos estudos, nesta área, têm sido desenvolvidos por Kaminsky et al. [34-48], desde os anos setenta na Universidade de Hamburgo.

Outros autores [49, 50] também utilizaram este tipo de reactores na degradação térmica de plásticos. Paisley e Litt [49] desenvolveram um processo de degradação térmica de misturas de plásticos num reactor de leito fluidizado. O material polimérico era decomposto por aquecimento entre 800 e 900°C, a uma velocidade de aquecimento de pelo menos 500°C/s e com um tempo de residência de 2 segundos. Estas condições permitiram a formação de uma percentagem de monómero relativamente alta e preveniu a formação de alcatrões e de resíduo carbonoso. Lovett et al. [50] propuseram o uso de um reactor de leito fluidizado circulante para efectuar a pirólise de resíduos plásticos. O reactor foi dimensionado para operar a temperaturas entre 600 e 950°C, com tempos de residência muito curtos. Este reactor foi testado com sucesso para a pirólise de PEBD e PS.

Outros tipos de reactores, reactor de bancada e de cone rotativo, foram utilizados por Westerhout et al. [51, 52] no estudo da conversão térmica de poliolefinas. Este sistema foi usado na pirólise de misturas de PEBD e PP com diferentes proporções de ambos os polímeros.

Com base nos diversos processos de pirólise de plásticos estudados laboratorialmente, têm sido feitas algumas tentativas de comercialização da tecnologia de pirólise para produção de hidrocarbonetos líquidos.

A empresa alemã VEBA OEL operou a primeira instalação comercial de reciclagem química na Alemanha [53]. Uma mistura de resíduos plásticos provenientes de embalagens domésticas foi convertido num óleo sintético de alta qualidade através da despolimerização seguida de hidrogenação. Este processo de pirólise utilizou um reactor rotativo e

temperaturas entre 650 e 850 °C [54]. Os líquidos obtidos tinham uma elevada concentração de hidrocarbonetos insaturados, que necessitavam de ser tratados posteriormente, podendo, por exemplo, ser incorporados numa refinaria.

Uma abordagem diferente foi usada no processo Parak [55] cujo objectivo era a decomposição térmica de poliolefinas combinada com uma destilação fraccionada resultando na produção de parafinas na gama de C_{18} a C_{50} . Esta decomposição ocorria em dois passos: primeiro os resíduos eram enviados para um reactor com agitação, onde estavam sujeitos a uma temperatura entre 320°C e 350°C, sofrendo, depois, um “cracking” a uma temperatura mais elevada. Os produtos obtidos eram de uma qualidade superior aos já comercializados e tinham uma grande variedade de aplicações como: fabrico de velas, de produtos de protecção à corrosão, etc. Uma instalação de demonstração utilizando este processo iniciou a sua actividade em 1997 [49], não havendo informações disponíveis se continua em funcionamento.

No Reino Unido a grande maioria das instalações comerciais de reciclagem de plásticos baseia-se na reciclagem física ou mecânica, no entanto, um consórcio formado por várias indústrias de plásticos liderado pela BP (British Petroleum) Chemicals com o apoio da APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe) desenvolveram uma instalação piloto de “cracking” de polímeros em Grangemouth, Reino Unido. A instalação com capacidade para processar 50 kg/h é baseada num reactor de leito fluidizado operando a uma temperatura de cerca de 500°C. Desde Setembro de 1998, que o projecto designado POLSCO (POLymer cracking for SCOTland), que envolve a BP Chemicals, Shanks & McKewan e Valpak, realizou um estudo de fiabilidade para verificar a viabilidade de uma instalação comercial, com capacidade para processar 25 000 ton/ano, a ser construída na área central da Escócia [53]. No início a matéria prima seria maioritariamente constituída por poliolefinas contendo quantidades limitadas de polímeros apresentando outros elementos além de hidrogénio e carbono. Neste caso a degradação dos polímeros ocorria entre 500 e 550 °C e portanto a uma temperatura mais baixa do que nos processos mencionados anteriormente. Nestas condições foram obtidos apenas 10% de gases, que poderiam ser usados, posteriormente, como combustível para aquecer o reactor de leito fluidizado. Do mesmo modo, a estas baixas temperaturas a formação de sólidos e de compostos aromáticos era minimizada, logo, os produtos seriam constituídos, quase na totalidade, por hidrocarbonetos alifáticos que se poderiam separar em várias fracções. A maior aplicação prevista para estas fracções seria o seu uso como matéria prima nas unidades de “steam cracking” das refinarias para a produção de etileno e propileno, que poderiam ser usados como matéria prima na síntese de novos polímeros. Nestes casos a presença de PS na mistura de plásticos inicial deveria

ser limitada, de modo a evitar a presença de hidrocarbonetos aromáticos que são indesejáveis numa unidade de “steam cracking” [49]. Este processo é, no entanto, incapaz de processar material contendo níveis elevados de PET, poliuretanos e poliamidas. Consequentemente as garrafas de PET têm de ser retiradas da corrente de alimentação. Já foi definido que será cobrada uma taxa de £170 por tonelada de resíduo processado. Os custos de processamento diminuirão com o aumento da capacidade da instalação. Se por exemplo a instalação passar a processar 50 000 ton/ano, o preço por tonelada de resíduo baixará para £100 [53].

Não se encontraram informações actuais sobre estas instalações, o que poderá indicar que não se encontram em funcionamento. Um estudo económico superficial foi efectuado por Buekens que verificou que a implementação industrial do processo de pirólise dependia fortemente de factores económicos, especialmente do preço do petróleo [56].

2.2.3. Processos de degradação térmica de resíduos plásticos

2.2.3.1. Introdução

A decomposição térmica de polímeros só pode ser considerada despolimerização quando há produção de monómero em concentrações elevadas. O PS e o PMMA podem ser degradados termicamente com a formação de grandes percentagens do respectivo monómero. No entanto, para a maioria dos polímeros, a decomposição térmica leva à formação de uma mistura complexa de produtos, em que o monómero se encontra numa percentagem bastante baixa. O tipo e distribuição dos produtos formados a partir da degradação térmica de cada polímero dependem de diversos factores, tais como: do próprio polímero utilizado, das condições de reacção, do tipo e modo de operação do reactor, etc. [49].

A velocidade de decomposição térmica de poliolefinas está relacionada com a presença de ramificações e de substituintes na estrutura polimérica. Consequentemente, a velocidade da reacção de decomposição aumenta segundo a seguinte ordem: PEAD<PEBD<PP<PS [49, 57], o que indica que o grau de conversão aumenta com a substituição da cadeia polimérica. A velocidade à qual os radicais são formados também aumenta com a sua estabilidade, logo, o grau de conversão é maior se os radicais formados durante o processo de pirólise forem mais estáveis. Um elevado grau de ramificação ou substituição conduz a um elevado grau de conversão, devido à formação de radicais secundários e terciários relativamente

estáveis ($\text{CH}_3 < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ < \text{benzilo}$) [57]. Outro dos prováveis efeitos do grau de ramificação e de substituição é a possível alteração do mecanismo de reacção com o aumento da conversão, uma vez que as ligações vizinhas de uma cadeia lateral têm uma maior probabilidade de serem quebradas, dando-se esta quebra, maioritariamente, durante a fase inicial das reacções [57].

De todas as variáveis de operação a mais importante é a temperatura, devido à sua influência quer na conversão dos polímeros quer na distribuição dos produtos. Dependendo da temperatura utilizada, quatro fracções podem ser obtidas por degradação térmica destes plásticos: gases, líquidos, líquidos com elevada viscosidade e um resíduo sólido. À medida que a temperatura aumenta, a fracção de gases também aumenta e o resíduo sólido aparece como resíduo carbonoso devido à ocorrência de reacções de formação de coque e de hidrocarbonetos [49].

A degradação térmica de plásticos ocorre através de um mecanismo radicalar, o que pode envolver três processos diferentes de decomposição:

- Quebra aleatória em qualquer ponto da estrutura do polímero, levando à formação de pequenos fragmentos de polímero como produtos primários, que poderão posteriormente sofrer reacções de “cracking” também aleatórias.
- Quebra da cadeia nas suas extremidades, em que são formados quer pequenos fragmentos quer cadeias longas de polímero. Se a molécula de baixa massa molecular formada for um monómero iniciador, o processo de degradação térmica pode ser considerado como uma despolimerização efectiva.
- Separação de substitutos funcionais para formarem moléculas de baixa massa molecular. Neste caso, a cadeia polimérica pode manter a sua extensão ou pelo contrário a libertação das moléculas de baixa massa molecular pode ser acompanhada pela clivagem da cadeia polimérica.

Em muitos casos, vários destes processos ocorrem simultaneamente. Assim, o polietileno e o polipropileno são degradados termicamente por quebra aleatória e quebra das extremidades da cadeia polimérica [49]. Durante a degradação térmica de muitos polímeros outras reacções podem ter lugar ao mesmo tempo que as reacções de “cracking”, por exemplo: reacções de isomerização, ciclização, aromatização, recombinação de espécies, etc. [49].

De acordo com os processos atrás descritos, a decomposição térmica de polímeros envolve a formação de espécies voláteis numa matriz polimérica altamente viscosa. O transporte destas espécies através da massa de polímero fundido para a fase vapor pode ser dificultada, por isso são esperadas limitações difusionais na transferência de massa. Vários autores observaram que a velocidade de degradação térmica dos polímeros depende de factores como a área superficial e a espessura do polímero, mostrando que a decomposição deste é controlada pela difusão e/ou vaporização das espécies voláteis [58].

Por outro lado, a decomposição térmica de polímeros é um processo endotérmico, pois é necessário, pelo menos, fornecer a energia de dissociação da ligação C-C da cadeia para que a quebra da cadeia polimérica ocorra. Este facto é o principal factor que determina a estabilidade do polímero. Como se pode ver na Figura 2.15, existe uma relação directa entre a energia de dissociação e a temperatura de decomposição necessária para os diferentes polímeros [49]. Como os polímeros fundidos são altamente viscosos e com baixa condutividade térmica, também podem ocorrer limitações à transferência de calor, originando significativos gradientes de temperatura.

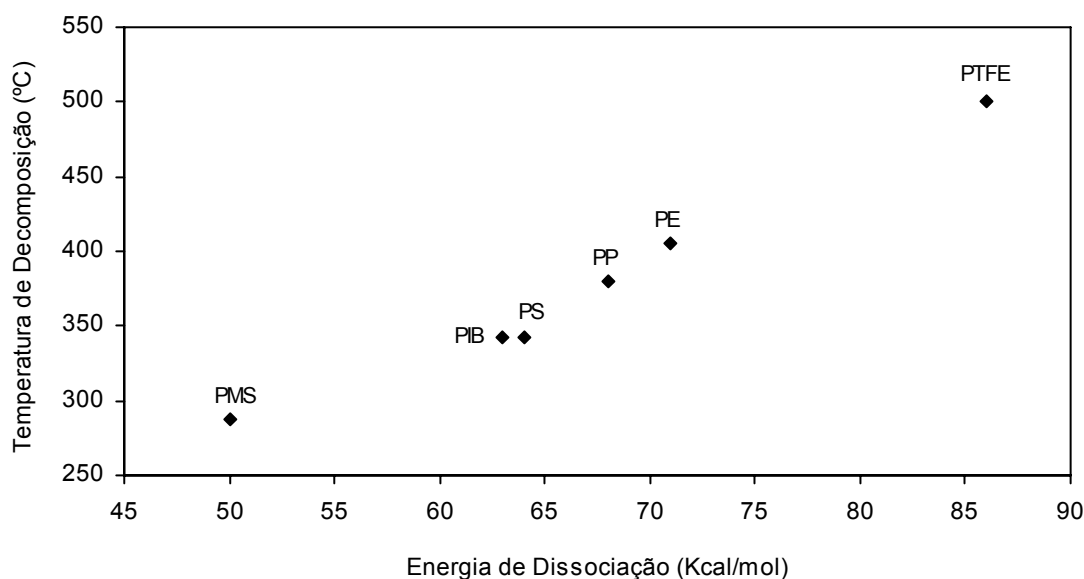


Figura 2.15. Relação entre a temperatura de decomposição e a energia de dissociação da ligação C-C da cadeia para diferentes polímeros [49].

Em muitos casos a estrutura polimérica contém impurezas ou defeitos que influenciam significativamente a primeira fase da degradação térmica [49]. A cadeia polimérica possui na maioria dos casos, pequenas ramificações, ligações duplas, grupos oxigenados, etc, que se apresentam como pontos fracos, favorecendo a formação de radicais primários e, portanto, promovendo o passo inicial da degradação térmica do polímero [49].

Podem ser encontrados na literatura diferentes modelos cinéticos aplicados a estudos efectuados em condições de operação semelhantes, assim como diferentes constantes cinéticas para o mesmo tipo de processo. O estudo bibliográfico efectuado mostrou que, na maioria dos estudos cinéticos de pirólise de PE, PP e PS é utilizado um modelo cinético de lei de potências para descrever este processo. A principal vantagem deste modelo é a sua fácil utilização, o que pode explicar o seu uso frequente. No entanto, este modelo não consegue descrever todos os fenómenos observados nos ensaios experimentais. Este facto deu origem ao aparecimento de modelos mais complexos, que devido à sua elevada complexidade, dificultam a sua aplicação prática.

A maior parte dos estudos cinéticos efectuados com plásticos foram realizados por análise termogravimétrica (TGA), usando principalmente um modelo de lei de potências para traduzir a velocidade de perda de massa. No entanto, a limitação mais restritiva dos modelos baseados em TGA é o facto de não poderem ser usados para descrever os passos que não são acompanhados por perda de massa, como acontece nas etapas iniciais da clivagem aleatória [49]. Nestes estudos foram utilizados dois métodos, um isotérmico e outro dinâmico. A principal diferença entre eles é que no dinâmico é estudada a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, sendo esta aumentada, a uma velocidade constante ou variável, durante todo o tempo em que decorre a análise, no isotérmico é estudada a variação de massa de uma amostra em função tempo a uma temperatura constante.

Também é comum encontrar estudos dinâmicos termogravimétricos ajustados a um modelo cinético em que as constantes cinéticas obtidas são função da velocidade de aquecimento. No entanto, foi demonstrado em muitos casos que, o mesmo modelo cinético pode explicar resultados de estudos dinâmicos de termogravimetria sem influência da velocidade de aquecimento [57].

Quando é utilizada a análise termogravimétrica nos estudos cinéticos do processo de pirólise, é medida a taxa de volatilização dos produtos de pirólise, mas não a velocidade intrínseca da reacção química (quebra das ligações químicas). Nem sempre a quebra das ligações na cadeia polimérica dá origem à volatilização dos produtos, uma vez que apenas os fragmentos suficientemente pequenos para volatilizar à temperatura utilizada, são efectivamente libertados do polímero. Isto implica que tanto o processo químico, como o físico influenciam a velocidade de alteração de massa do polímero e logo a cinética da pirólise [57].

O número de diferentes sistemas de pirólise de plásticos estudados é muito vasto, assim como as condições experimentais utilizadas, nomeadamente, temperatura, tempo e pressão da reacção. O tipo de polímero utilizado e a sua proveniência (virgem ou resíduo) também é um factor importante. A influência da presença de catalisadores e de solventes (no caso da pirólise de PS) também foi investigada por vários autores [78-83, 108-116, 124, 127-132, 139-146, 188, 189]. Devido a esta variedade de condições encontradas na literatura, a comparação entre os resultados obtidos pelos diversos autores revelou-se difícil, verificando-se que os resultados obtidos pelos diversos grupos de investigadores não foram, por vezes, coincidentes. Assim, optou-se por, quando essa comparação não foi possível, descrever os estudos por eles efectuados.

Seguidamente é analisada com maior detalhe a degradação térmica dos plásticos que se encontram em maior percentagem nos resíduos sólidos urbanos, PE, PP e PS.

2.2.3.2. Degradação térmica do polietileno

O polietileno é o polímero presente em maior percentagem nos resíduos plásticos. Encontram-se, nestes resíduos, maioritariamente, dois tipos de PE, o PEAD e o PEBD. O PEAD é um polímero altamente linear, enquanto que o PEBD apresenta algumas ramificações (cerca de 2% dos átomos de carbono do esqueleto das cadeias). Devido a esta diferença de estrutura, a degradação térmica do PEBD ocorre a temperaturas mais baixas que a do PEAD, uma vez que possui uma percentagem mais elevada de carbonos terciários.

A composição dos líquidos obtidos por degradação térmica do PE foi estudada por vários autores [36, 59-65]. A análise efectuada por cromatografia gasosa aos líquidos obtidos por degradação térmica do PE a 420°C e com um tempo de reacção de 90 minutos, mostrou que a maioria dos compostos presentes se situam entre o C₅ e o C₂₂. O sinal obtido para cada número de átomo de carbono encontra-se dividido em dois picos, correspondentes ao alcano linear e ao 1-alceno. Em alguns casos também foi detectado o dieno correspondente, mas em percentagens muito baixas [49].

A degradação térmica do PE a baixas temperaturas, favorece a produção da fracção líquida, contrariamente ao que acontece a altas temperaturas em que é maximizada a percentagem de gases. A degradação do PE começa a 350°C com a diminuição da massa molecular do polímero. Uma degradação mais extensa leva à formação de produtos com elevada densidade e de líquidos. À medida que a degradação térmica do PE progride ocorre um

aumento de compostos insaturados nos produtos. De facto, no passado, a decomposição térmica do PE era usada como um processo de síntese de diferentes ceras comerciais a partir do polímero virgem [49].

Os produtos obtidos pela decomposição térmica do PE estão largamente dependentes da temperatura de degradação e do tipo de reactor utilizado. A maior parte dos estudos foram efectuados a elevadas temperaturas (acima dos 600°C), apenas alguns autores falam de processos a temperaturas mais baixas [49].

2.2.3.2.1. Estudo do processo

Os estudos já efectuados permitem concluir que os produtos obtidos pela decomposição térmica dos plásticos estão largamente dependentes, principalmente da temperatura de degradação e do tipo de reactor utilizado. Foram encontrados, na literatura, vários trabalhos que estudam o efeito da temperatura na pirólise do PE. Estes trabalhos confirmam a elevada dependência da temperatura do processo de pirólise. Relativamente ao efeito do tempo de residência e da pressão de reacção, pouca informação foi encontrada. São descritos, em seguida, vários estudos efectuados sobre a influência das condições experimentais no processo de pirólise de PE, utilizando diferentes tipos de reactores. Os reactores mais utilizados foram o de leito fluidizado e o de leito fixo.

Kaminsky [36] investigou a pirólise de PE usando um reactor de leito fluidizado e temperaturas entre 650 e 810°C. Os principais produtos obtidos foram hidrocarbonetos leves, com uma elevada percentagem de olefinas (etileno, propileno, ciclopentadieno, etc.) e compostos aromáticos (benzeno e tolueno). Metano e hidrogénio livre também foram detectados em quantidades significativas. Durante o aumento da temperatura foram verificadas grandes alterações na distribuição dos produtos. Este aumento provocou a diminuição da concentração de propileno, o etileno passou por um valor máximo a aproximadamente 740°C e o benzeno aumentou até atingir o máximo de 25% (m/m) à temperatura mais elevada. Também a curva do metano apresentou um máximo pronunciado de 20% (m/m) quando a temperatura de 760°C foi atingida [36].

A pirólise de PE num reactor de leito fluidizado também foi investigada por Scott et al. [66]. Os principais produtos obtidos a temperaturas entre 730 e 790°C, foram hidrocarbonetos gasosos, com uma percentagem à volta de 60%, embora tenham sido obtidos cerca de 30% de condensados. Tal como verificado por Kaminsky et al. [36], a fracção gasosa também era rica em olefinas, especialmente etileno [66].

A distribuição dos produtos obtidos por pirólise de PE com diferentes graus de ramificação foi estudada por Conesa et al. [67, 68] usando um reactor de leito fluidizado, temperaturas entre 500 e 900°C e diferentes tempos de residência. Os principais produtos obtidos na fracção gasosa foram metano, etano, etileno, propano, propileno, acetileno, butano, buteno, pentano, benzeno, tolueno, xileno e estireno. A temperaturas mais baixas (500 e 600°C) foram detectados, além de compostos gasosos, quantidades significativas de alcatrões e líquidos viscosos.

Siauw [69] estudou a degradação térmica do PE num reactor tubular entre 450 e 500°C e num sistema fechado usando o mesmo reactor selado, a 480°C. Verificou que no sistema fechado, a temperaturas mais elevadas, a fracção de destilado aumentou, assim como a de gases e sólidos. Em contraste, no sistema aberto foi produzida menos nafta e mais gasóleo.

Mais recentemente, Demirbaş [105,106] estudou a pirólise de PE num reactor tubular, utilizando temperaturas entre 352 e 602°C. Analisou a composição dos produtos gasosos e líquidos obtidos, verificando que com o aumento da temperatura a percentagem de alcanos aumentou de 30,3 para 44,5% e a de compostos aromáticos de 2,8 para 5,8%. Por outro lado, a concentração de alcenos diminuiu de 44,7 para 31,5% e a de naftalenos de 22,4 para 17% [105,106].

McCaffery et al. [125] investigaram a termólise do PEBD a temperaturas moderadas, entre 425 e 450°C, num reactor de fluxo contínuo de azoto, tendo obtido uma elevada percentagem de fracção líquida (82% a 450°C). Esta fracção líquida era constituída, maioritariamente, por uma mistura de alcanos e alcenos lineares. Ao contrários de outros autores, verificaram uma diminuição na percentagem de fracção gasosa formada com o aumento da temperatura [125].

Walendziewski [121] utilizando um reactor tubular com alimentação em contínuo (taxa de alimentação de 0,3 a 0,5 kg h⁻¹), temperaturas entre 420 e 440°C, e um tempo de reacção de 100 h, estudou a degradação do PEAD, obtendo cerca de 84,5% de hidrocarbonetos líquidos, 10,2% de hidrocarbonetos gasosos e 5,1% de resíduo sólido. O autor estudou também a composição das fracções líquidas e gasosas obtendo, na primeira, uma mistura de alcanos e alcenos com cinco a vinte cinco átomos de carbono e na segunda compostos desde C₁ a C₅.

Williams et al. [70, 71] também estudaram a pirólise de PE utilizando primeiro um reactor de leito fixo e mais tarde um de leito fluidizado. No primeiro caso, em cada experiência a

temperatura foi aumentada até 700°C. Foram obtidas duas fracções principais: 15-17% (m/m) de gases e 80-84% (m/m) de líquidos. Os gases eram ricos em etileno, propileno e buteno e apresentavam percentagens mais baixas de hidrocarbonetos saturados (metano, etano, propano e butano). Os líquidos eram essencialmente formados por hidrocarbonetos alifáticos com uma pequena percentagem de olefinas, apresentando pontos de ebulição entre 100 e 500°C. Mais tarde estudaram a influência da temperatura de pirólise no tipo e composição dos produtos obtidos. Variaram a temperatura entre 500°C e 700°C e verificaram um crescimento significativo na percentagem de gases com o aumento da temperatura [71]. A comparação dos resultados obtidos no reactor de leito fixo com estudos efectuados em leito fluidizado, evidenciou que a elevada percentagem de líquidos obtida no reactor de leito fixo, poderia ser devida às significativas diferenças nas velocidades de transferência de calor dos dois sistemas.

Cozzani et al. [72] estudaram a pirólise de PE num reactor de leito fixo, variando a temperatura entre 500 e 800°C e o tempo de residência. Em contraste com o anteriormente descrito relativamente a outros estudos, estes autores obtiveram três fracções diferentes como produto final: gases, alcatrões e um resíduo sólido (carbonoso). A percentagem de resíduo sólido aumentou com o aumento da temperatura de pirólise. Isto é, enquanto que a 500°C a presença deste resíduo era desprezável, a temperaturas entre 700 e 800°C a sua percentagem atingiu valores acima de 20% (m/m) [72].

A influência da temperatura e do tempo de residência na distribuição dos produtos e na composição do gás da pirólise de PEAD foi estudada por Mastral et al. [73,74], utilizando um reactor de leito fluidizado continuamente alimentado a uma velocidade de 3-4 gmin⁻¹. Neste estudo foram testadas cinco temperaturas entre 650°C e 850°C e tempos de residência entre 0,64 e 2,6 s. Os autores verificaram que, para temperaturas entre 650 e 730°C, independentemente do tempo de reacção utilizado, os produtos obtidos dividiam-se em três fracções, compostos gasosos, líquido leve e líquido viscoso e que a distribuição relativa destes compostos variava com o aumento, quer da temperatura, quer do tempo de reacção. Assim, Mastral et al. [73,74], observaram um aumento na percentagem de gases que estabilizou a 780°C e uma diminuição na de líquidos e líquidos pesados com o aumento de temperatura e do tempo de reacção. Também na composição do gás, os autores verificaram a influência destes parâmetros, com um aumento na concentração de metano e etano com aumento destes. Concluíram, assim, que a temperatura e tempo de reacção tinham uma grande influência na distribuição dos produtos dentro da gama de valores testados [73, 74].

A influência da pressão na degradação térmica do PE foi estudada por Murata et al. [75], utilizando um reactor de fluxo contínuo agitado e pressões entre 0,1 e 0,8 MPa. Verificaram que este parâmetro tinha uma influência significativa na velocidade de volatilização, na velocidade de formação de ligações duplas e na distribuição dos produtos obtidos, observando uma diminuição quer na velocidade de volatilização quer na de formação de ligações duplas com o aumento deste parâmetro [75].

Pela análise dos resultados obtidos nos estudos descritos anteriormente, pode-se concluir, que as possíveis vantagens da utilização de temperaturas mais elevadas, podem não ser suficientes para compensar o aumento de custos de operação a elas associado. Relativamente ao efeito da pressão e tempo de reacção os estudos encontrados não foram suficientes para permitir tirar conclusões do efeito destes parâmetros.

2.2.3.2.2. Estudo da degradação catalítica.

Vários estudos de degradação catalítica de PE, também foram efectuados, com o objectivo de melhorar as características dos produtos através da introdução de um catalisador, nomeadamente aumentar a concentração de compostos aromáticos e assim estender as possíveis aplicações dos produtos líquidos da pirólise de PE. Os resultados obtidos foram, na maioria dos casos comparados, com os obtidos sem a presença de catalisadores.

Os catalisadores mais utilizados na pirólise de PE, foram sólidos com pH ácido, nomeadamente, sílica-alumina, e zeólitos. No entanto, também foram encontrados estudos utilizando catalisadores sólidos modificados (carvões activados impregnados com metais) e catalisadores FCC (Fluid Catalytic Cracking – Catalisadores de craking catalítico). O efeito destes catalisadores foi testado utilizando diferentes reactores e condições experimentais.

Foram observados, por diversos autores, vários efeitos da adição de catalisadores na pirólise de PE independentemente das condições experimentais e do tipo de reacções utilizados. Estes foram a diminuição da temperatura necessária à degradação completa do PE, o aumento da concentração de compostos voláteis e da percentagem de compostos aromáticos nos produtos finais. Apresentam-se em seguida os estudos encontrados na literatura, sobre o efeito da adição de catalisadores na pirólise de PE.

Uddin et al. [83] realizaram ensaios de degradação térmica e catalítica de quatro diferentes tipos de PE, designados por PEAD, PEBD, PELBD (Polietileno Linear de Baixa Densidade),

PEX (Polietileno Reticulado) num reactor descontinuo à temperatura de 430°C e utilizando um catalisador ácido de sílica-alumina. Através dos resultados obtidos concluíram que a estrutura do polímero influenciava a distribuição dos produtos obtidos. Relativamente à composição destes, os autores verificaram que, sem adição de catalisador, os compostos obtidos na fracção líquida eram compostos lineares com cinco a vinte cinco átomos de carbono, enquanto que com catalisador a fracção líquida (77 a 83 % dos produtos obtidos), era constituída por compostos mais leves, maioritariamente com cinco a doze átomos de carbono [83].

Uemichi et al. [78] estudaram a composição dos produtos, em especial da fracção líquida, de degradação do PE utilizando um catalisador de sílica-alumina. Investigaram, também a degradação do PE em hidrocarbonetos aromáticos utilizando catalisadores de carvão activado impregnado com diversos metais [78]. Estes autores estudaram em detalhe o efeito da adição de diversos metais ao carvão activado. O carvão activado impregnado com molibdénio, zinco, cobalto, níquel ou cobre demonstrou uma maior actividade catalítica para a formação de compostos aromáticos do que o catalisador sem impregnação [79].

Mordi et al. [80] analisaram a composição dos produtos da degradação catalítica do PEBD num reactor descontínuo, utilizando vários tipos de zeólitos. Nas reacções em que utilizaram catalisadores como o H-mordenite e o H-theta-1, verificaram que a fracção menos volátil continha maioritariamente hidrocarbonetos com onze a dezanove átomos de carbono, enquanto que, quando utilizaram o H-ZSM-5 não detectaram hidrocarbonetos com mais de catorze átomos de carbono e verificaram que se formava uma percentagem muito mais elevada de compostos aromáticos [80]. Bagri e Williams [112], também detectaram uma percentagem bastante superior de compostos aromáticos na fracção líquida quando utilizaram o ZSM-5 como catalisador. No entanto, quando substituíram este pelo zeólito-Y esse aumento ainda foi maior. Neste estudo foi utilizado um reactor de leito de areia fluidizado a 500°C, passando, em seguida, os vapores formados no primeiro reactor, por um segundo contendo o catalisador.

Beltrame et al. [81] também detectaram um aumento na concentração de compostos mais voláteis quando analisaram a composição dos produtos de degradação do PE, usando catalisadores de sílica, alumina, sílica-aluminas e temperaturas de reacção entre 200°C e 600°C. Verificaram que mais de 50% dos produtos que constituíam a fracção de destilado, obtida a uma temperatura de ensaio de 400°C e utilizando o catalisador mais eficiente, continham compostos saturados e isómeros insaturados até nove átomos de carbono. Estes resultados foram diferentes dos obtidos sem catalisador, em que os produtos obtidos se

distribuíram numa gama mais larga de átomos de carbono e com um número reduzido de isómeros [81].

Ohkita et al. [82] investigaram a relação entre as propriedades ácidas e a quantidade de catalisador de sílica-alumina utilizada e a composição dos produtos formados por degradação catalítica do PE a 400°C. Os produtos resultantes consistiam em gases, líquidos leves e líquidos pesados. Os autores verificaram que, com o aumento da quantidade de ácido no catalisador, a fracção gasosa aumentava com a consequente diminuição na fracção de líquidos leves [82].

Sharratt et al. [84] estudaram a influencia das condições de reacção, incluindo temperatura, razão PEAD/ catalisador e velocidades de fluidização do gás. O objectivo deste trabalho era explorar as capacidades de um reactor catalítico de leito fluidizado à escala laboratorial, usando zeólitos, para o estudo da distribuição dos produtos e para identificação das condições de operação adequadas à pirólise deste tipo de plástico. Os ensaios efectuados com HZSM-5 (Si/Al=17,5) revelaram uma percentagem mais elevada de hidrocarbonetos voláteis com diferentes selectividades para os produtos finais, dependendo das condições da reacção [84].

Grieken et al. [76] compararam a degradação térmica e catalítica do PEAD e do PEBD com o objectivo de estudar as propriedades do resíduo sólido obtido nos dois casos. Utilizaram vários catalisadores, tendo obtido os melhores resultados, no que diz respeito a estabilidade e homogeneidade do produto sólido, com o catalisador de aluminosilicato mesoporoso (MCM-41).

Mertinkat et al. [77] estudaram a degradação catalítica no processo de pirólise de PE desenvolvido na Universidade de Hamburgo por Kaminsky. Substituíram a areia de quartzo do leito fluidizado por um fluido catalítico. Os objectivos da introdução do catalisador foram o de baixar a temperatura de pirólise e logo os custos energéticos.

Relativamente ao uso de catalisadores, os benefícios da sua utilização atrás descritos, podem não ser suficientes para compensar o aumento dos custos da sua utilização, uma vez que foram obtidos resultados promissores, ao nível da conversão total, distribuição dos produtos e composição sem a sua utilização.

2.2.3.2.3. Estudos cinéticos

Vários autores estudaram a cinética das reacções de degradação térmica do PE, chegando à conclusão que este se encontrava completamente volatilizado a 500°C [48]. Foi proposto que a degradação térmica deste polímero ocorria através do mecanismo de quebra aleatória da cadeia polimérica, formando-se espécies intermédias (líquidos pesados e alcatrões) que depois sofriam um “cracking” dando origem aos produtos finais (gases, compostos aromáticos, compostos com longas cadeias de parafinas e olefinas, etc.) [52, 56, 58].

Na maioria dos estudos [57, 58, 85 - 87], foi usada a análise termogravimétrica a temperaturas abaixo dos 450°C. Utilizando os estudos efectuados através de TGA, a degradação térmica do PE tem sido descrita como ocorrendo por um mecanismo de quebra aleatória, seguindo uma cinética de primeira ordem. Apesar da produção de gases ser desprezável até aos 400°C, entre os 350°C e os 400°C o polímero sofre uma significativa degradação conduzindo a uma elevada diminuição na massa molecular média. Estas transformações não são detectadas em TGA, porque elas têm lugar, maioritariamente, através de um mecanismo de quebra aleatória formando fragmentos poliméricos, que não são volatilizáveis a estas temperaturas. A ocorrência de reacções de quebra da cadeia nas suas extremidades ou a remoção de pequenas ramificações da cadeia são provavelmente as razões para a formação dos produtos gasosos observados, principalmente hidrocarbonetos com um a cinco átomos de carbono [49].

No que se refere às poliolefinas, a degradação térmica é normalmente descrita por um só passo na forma da equação de Arrhenius. A aproximação de um só passo tem sido usada para descrever a cinética aparente de degradação, pelo menos numa estrita gama de velocidades de aquecimento e de condições de operação [88]. Apenas alguns modelos cinéticos detalhados, descrevendo a degradação do polímero estão representados na literatura. Uma aproximação menos simplificada foi seguida por Darivakis et al. [89] que ajustaram os seus resultados experimentais a um modelo de reacções paralelas, múltiplas e independentes. Este modelo assumia que a volatilização dos produtos ocorria a partir de um elevado número de reacções de primeira ordem paralelas e independentes, com energias de activação com distribuição gaussiana. Neste modelo, foi obtido, para o PE, uma energia de activação média de 208 kJmol⁻¹. Duas divergências entre o modelo simplificado e o de Darivakis et al. são claras, a primeira é a escolha dos modelos cinéticos usados para descrever a cinética da pirólise e a segunda são os valores dos parâmetros de Arrhenius, que variaram significativamente. Assim, a energia de activação variou entre 160 a 320 kJmol⁻¹ e o factor pré-exponencial entre 10¹¹ e 10²¹ s⁻¹ [86].

Outro dos modelos propostos [90] considerou a existência de dois tipos de ligação na cadeia polimérica do PE. Oakes e Richard [90] assumiram que estes dois tipos de ligação apresentavam energias de ligação diferentes, e logo quebravam a velocidades diferentes (cinética de primeira ordem para qualquer tipo de ligação), isto é, as ligações com menor energia apresentavam uma velocidade de quebra mais elevada. Neste modelo o número de ligações com menor energia era apresentado como função da temperatura [90].

Conesa et al. [91] e Koo et al. [92] desenvolveram dois modelos baseados no pressuposto de que à medida que os resíduos plásticos eram aquecidos, num ambiente não reactivo, convertiam-se, homogeneamente, em vários produtos, compostos gasosos, líquido e sólidos através de uma reacção de primeira ordem, reacções irreversíveis e condições isotérmicas. A desvantagem destes modelos era o elevado número de parâmetros a ajustar, os quais eram extremamente difíceis de determinar com precisão, apresentando, algumas reacções, energias de activação negativas.

Westerhout et al. [57] estudaram a cinética da pirólise de plásticos a temperaturas inferiores a 450°C usando a análise termogravimétrica. Estes desenvolveram um modelo designado por RCD (modelo de dissociação aleatória da cadeia) de modo a interpretar os resultados experimentais obtidos. Este modelo tinha em conta a influência dos processos físicos, uma vez que nem todas as quebras de ligações na cadeia polimérica davam origem à evaporação de um fragmento da cadeia. Usaram, igualmente, o modelo de primeira ordem para descrever a cinética da pirólise a elevadas conversões (70-90 %), verificaram que ambos os modelos se ajustavam aos seus resultados experimentais, embora o modelo RCD tivesse a vantagem de poder ser usado numa gama de conversões bastante maior. Westerhout et al. [57] concluíram, assim, que o modelo de primeira ordem só poderia ser utilizado para conversões entre 70 a 90% (m/m), uma vez que, a elevadas conversões a cadeia polimérica era, quase na totalidade degradada em fragmentos relativamente pequenos que evaporavam imediatamente, anulando a influência dos processos físicos e comportando-se como uma reacção de primeira ordem, o que indicava que a ordem da reacção variava com o grau de conversão [57]. Esta variação também foi observada por Zhiming Gao et al. [86] que mostraram que a degradação por quebra aleatória do PE não seguia rigorosamente uma cinética de primeira ordem. Os autores propuseram uma relação para a determinação da ordem de reacção para evitar o uso indiscriminado dos modelos de reacção de primeira ordem.

Iniciação:



Propagação:



Transferência intramolecular de hidrogénio:



Cisão- β :



(2.5)

Transferência intermolecular de hidrogénio:

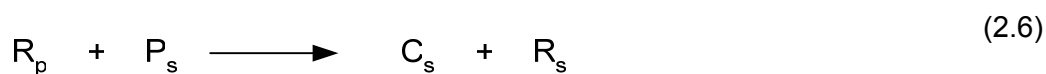


Figura 2.16. Mecanismo radicalar da degradação térmica do PE [85].

Para a pirólise de PE, Simha et al [59, 93, 94] propuseram um mecanismo que envolvia passos de formação de radicais livres e remoção de hidrogénio por radicais, tentando explicar o processo de degradação térmica das olefinas e de outros polímeros. O mecanismo envolvia vários passos: iniciação, propagação e terminação. A iniciação envolvia a quebra da cadeia polimérica com formação de dois radicais primários (R_p) (2.1). Esses radicais formados podiam sofrer uma quebra de ligações na posição β , formando-se um novo radical primário e um composto insaturado (C_i) (2.2). Outra das reacções possíveis

seria uma transferência intramolecular de hidrogénio com formação de um radical secundário (R_s) (2.3). Este radical podia, igualmente, sofrer uma quebra de ligações na posição β resultando a formação de um novo radical primário e de um composto insaturado (C_i) (2.4) ou de um fragmento polimérico insaturado no fim da cadeia (P_i) (2.5). Segundo este mecanismo, também podia ocorrer uma reacção de transferência intermolecular de hidrogénio entre o radical primário e um fragmento da cadeia polimérica (P_s), formando-se um composto saturado (C_s) e um novo radical secundário (2.6). O mecanismo que prevalecia dependia da quantidade de hidrogénio na cadeia [58]. A terminação tinha lugar de modo bimolecular envolvendo a ligação entre dois radicais primários. A principal vantagem deste modelo é a descrição das reacções de pirólise com detalhe. Este mecanismo tem vindo a ser aplicado por vários autores [74, 85, 95, 96]. Na Figura 2.16 é apresentado este mecanismo para a degradação térmica do PE.

Aguado et al. [100] efectuaram um estudo comparativo entre a utilização de diferentes técnicas na pirólise de PE. Para tal, utilizaram a análise termogravimétrica, um micro-reactor ligado a um cromatógrafo gasoso (GC) e um reactor de leito fluidizado de forma cónica. Nos dois últimos casos, foram utilizadas temperaturas de 500, 550 e 600°C e tempos de reacção entre 1 e 1080 s. Os autores determinaram a energia de activação para três métodos, tendo obtido valores de 262 (± 21) kJmol⁻¹ para o estudo em TGA, 229 (± 11) kJmol⁻¹ para o micro-reactor e de 213 (± 14) kJmol⁻¹ para o reactor de leito cónico [100].

Também foram publicados na literatura alguns valores de energias de activação da formação de alcanos e alcenos na pirólise de PE. Ballice [64] apresentou valores para a formação de 1-alcenos e n-alcenos a partir da pirólise de PEBD e PEAD. Estes valores foram 118,7 e 124,7 kJmol⁻¹ para os alcenos e de 35,6 kJmol⁻¹ e 41,6 kJmol⁻¹ para os alcanos formados durante a pirólise de PEBD e PEAD, respectivamente [64]. Bockhorn et al. [85] obteve o valor de 112 kJmol⁻¹ para a formação de alcenos e o valor de 42 kJmol⁻¹ para a formação de alcanos.

Relativamente aos parâmetros cinéticos, apresentados na literatura, verificou-se que, dependendo do grau de conversão, foram obtidas diferentes ordens de reacção (isto é, para baixas conversões ordem zero e para altas ordem 1), consequentemente as constantes cinéticas diferiram significativamente na gama de conversões atingidas. As diferenças observadas na literatura podem, provavelmente dever-se ao uso de diferentes tipos de PE, podendo alguns conter impurezas, em especial aditivos que podem ter sido adicionados ao plástico para prevenir a degradação deste durante uma exposição longa a baixas temperaturas e antioxidantes que podem influenciar significativamente a velocidade das

reações de pirólise. Devido às diversas estruturas das moléculas do polímero envolvidas na reacção, por exemplo, diferentes graus de ramificação, as reacções de iniciação podem variar, pois grupos laterais ao longo da cadeia ou impurezas funcionam como um ponto fraco. Logo, estes são mais fáceis de serem quebrados em detrimento das ligações carbono-carbono do esqueleto da cadeia que, normalmente, seriam quebradas durante a etapa de iniciação. Em consequência deste facto os produtos desta cisão inicial podem variar [71].

2.2.3.3. Degradação termoquímica do polipropileno

O polipropileno é outra das poliolefinas encontradas em elevada percentagem nos resíduos plásticos. Comparativamente ao PE, a sua estrutura é caracterizada pela presença do grupo metilo em cada segundo carbono da unidade repetitiva da cadeia. Isto implica que metade dos carbonos presentes na cadeia do PP são carbonos terciários, e por isso, em consequência da sua elevada reactividade, o PP apresenta uma velocidade de degradação térmica mais elevada do que o PE. A quebra aleatória da cadeia polimérica do PP produz radicais primários e secundários e, consequentemente, são formados radicais terciários através de reacções de transferência intermolecular de hidrogénio [49].

2.2.3.3.1. Estudo do processo

Vários estudos de pirólise de PP foram efectuados usando condições experimentais e reactores com características semelhantes aos usados na pirólise de PE. Em todos, os produtos finais dividiram-se em três fracções, gases, líquidos e resíduo sólido. Os gases eram constituídos por hidrocarbonetos com um a cinco átomos de carbono e os líquidos por alcanos, alkenos e compostos aromáticos. A distribuição relativa dos produtos e a sua composição dependeu, tal como para o PE, do tipo de reactor e condições experimentais utilizadas.

Assim, vários autores estudaram o processo de pirólise de PP em diversos reactores e numa extensa gama de temperaturas, verificando que temperaturas mais elevadas favoreciam a produção de gases enquanto que a temperaturas mais baixas a percentagem de líquidos formados aumentava. Em relação ao tipo de reactor, o de leito fluidizado parece favorecer a produção de compostos gasosos, uma vez que nos estudos onde este tipo de reactor foi utilizado a percentagem destes compostos foi bastante superior [101]. Estes resultados foram confirmados por Kaminsky et al. [101] quando usaram um reactor de leito

fluidizado na pirólise de PP a 740°C, obtendo 57% (m/m) de gases contendo, maioritariamente, metano, etileno, e propileno. A percentagem da fracção líquida obtida, foi cerca de 40% (m/m) sendo esta constituída por percentagens similares de compostos alifáticos e compostos aromáticos, tendo sido detectadas quantidades significativas de benzeno e tolueno.

Westerhout et al. [51, 52] estudaram a pirólise de PP num reactor de cone rotativo, a 750°C, sendo a percentagem de gases produzidos de 95% (m/m). Estes eram constituídos, principalmente, por propileno, etileno, butadieno e metano. Contrariamente, Williams et al. [69], trabalhando num reactor de leito fixo apenas obtiveram 15 % (m/m) de gases a 700°C. Como aconteceu também no caso do PE, a elevada percentagem de líquido obtida com o sistema de leito fixo foi, provavelmente, devida à lenta velocidade de aquecimento da massa reaccional e a um contacto deficiente entre esta e a fase gasosa comparativamente ao que acontece na pirólise em reactores de leito fluidizado ou circulante. No entanto, quando foi utilizada, na pirólise de PP a 500°C, uma autoclave de aço inox, sem agitação, os produtos obtidos dividiram-se em 45% de líquidos e 55% de gases, não tendo sido detectada a presença de sólidos [102]. O tempo de reacção utilizado foi de 30 minutos, tempo este, segundo os autores, necessário para a pirólise estar completa.

Diferentes resultados foram obtidos por Walendziewski [121] na degradação do PP, utilizando um reactor de fluxo contínuo com uma taxa de alimentação de 0,3 a 0,5 kg h⁻¹ e temperaturas entre 420 e 440°C. Neste estudo, foram obtidos como produtos finais cerca de 96,7% de hidrocarbonetos líquidos, 1,1% de hidrocarbonetos gasosos e 3,9% de resíduo sólido. Este autor, comparando os resultados dos estudos de pirólise de PEAD e PS que também efectuou, verificou que na pirólise de PP foi obtida uma maior percentagem de fracção líquida e uma menor de gás e resíduo sólido. O autor estudou também a composição das fracções líquidas e gasosas obtendo, na primeira, uma mistura de alcanos e alcenos com cinco a vinte cinco átomos de carbono e na segunda compostos desde C₁ a C₅. Tsuchiya e Sumi [103] quando estudaram a degradação térmica do PP a temperaturas entre 360 e 400°C, sob vácuo obtiveram uma composição de gases semelhante a esta. Neste caso foram produzidos gases com elevada percentagem de propileno e também hidrocarbonetos mais pesados, principalmente pentano.

Apenas foram encontrados na literatura dois estudos sobre o efeito das condições experimentais na pirólise de PP, nomeadamente da temperatura e tempo de reacção.

Demirbas [105, 106] estudou o efeito da temperatura na composição dos produtos de pirólise de PP num reactor tubular. Neste estudo foram pirolisados 1 g de PP entre 352 e 602 °C e analisada a composição dos produtos gasosos e líquidos obtidos às diversas temperaturas. Este autor observou um acréscimo na concentração de compostos aromáticos e de naftalenos e uma diminuição na dos alcanos e alcenos com o aumento da temperatura [105, 106].

Com o objectivo de estudar a influência da temperatura, do tempo de reacção e da quantidade de amostra utilizada, na conversão total e na composição dos produtos de pirólise de PP, Wong e Broadbelt [104] efectuaram ensaios de pirólise de PP num reactor descontínuo entre 350 e 420°C. Estes autores verificaram um acréscimo na conversão com o aumento da temperatura e tempo de reacção, tendo sido atingido o equilíbrio aos 90 minutos a 420°C e aos 180 minutos a 350°C. Relativamente ao efeito da massa de amostra utilizada verificaram um ligeiro acréscimo na conversão, o qual foi explicado pelo aumento da pressão de ensaio quando foi utilizada uma maior quantidade de amostra. Em relação à composição dos produtos obtidos, estes autores verificaram que os produtos se dividiam em quatro categorias, alcanos, alcenos, dienos e compostos aromáticos. Outro dos estudos do efeito da temperatura na pirólise de PP foi efectuado por Demirbas [105, 106]. Este autor estudou o efeito deste parâmetro na massa molecular dos compostos formados, detectando em maior percentagem, compostos com menor peso molecular (menos de dez átomos de carbono). Com o aumento da temperatura e do tempo de reacção Demirbas observou um aumento na concentração de compostos mais leves com a consequente diminuição dos mais pesados [105, 106].

A informação disponível, na literatura, sobre o efeito das condições experimentais é escassa e por vezes contraditória não permitindo tirar conclusões precisas sobre as condições mais favoráveis a utilizar. Apenas, relativamente ao efeito da temperatura na pirólise de PP, se pode concluir que é mais vantajoso utilizar temperaturas mais baixas quando se pretende maximizar a produção de líquidos.

2.2.3.3.2. Estudo da degradação catalítica.

Alguns estudos de degradação catalítica de PP, também foram efectuados, embora em menor número do que para o PE. Estes estudos tiveram como objectivos principais a diminuição da temperatura do processo e logo dos custos de operação e a optimização da distribuição dos produtos de modo a conseguir um processo mais rentável. Os catalisadores

mais utilizados na pirólise de PP, foram sólidos ácidos, nomeadamente zeólitos, sílica-alumina e peneiros moleculares. No entanto, também foram encontrados estudos utilizando catalisadores sólidos modificados e catalisadores de FCC. O efeito destes catalisadores foi testado utilizando diferentes reactores e condições experimentais.

Os principais efeitos observados com o uso de zeólitos foram a redução da temperatura e do tempo necessário para a degradação completa do PP e o aumento da concentração de compostos mais voláteis observando-se, no entanto, a mesma composição qualitativa. Foi também observado que diferentes zeólitos apresentavam diferentes actividades, dependendo esta, não só da sua estrutura, mas também da sua composição. A razão PP/catalisador também se revelou um factor importante. Vários autores verificaram estes efeitos, quer através da análise termogravimétrica, quer utilizando diferentes tipos de reactores e de condições experimentais.

Estes resultados foram também observados por Zhao et al. [109] quando estudaram o efeito de zeólitos com diferentes estruturas na degradação catalítica do PP, utilizando a análise termogravimétrica. Estes autores verificaram, igualmente, uma diminuição quer na temperatura quer no tempo de degradação completa do PP, dependendo a extensão desta redução do tipo de zeólito usado. Zhao et al. [109] também observaram a influência da utilização de catalisadores na composição dos produtos detectando uma maior concentração de compostos voláteis na presença destes. Marcilla et al. [111] estudaram o efeito da adição de diferentes quantidades do zeólito ZSM-5 e de um catalisador de cracking catalítico (FCC), na pirólise de PP, utilizando a análise termogravimétrica dinâmica com fluxo de azoto. Os autores observaram um importante efeito destes catalisadores na redução da temperatura de degradação máxima do PP. Negelein et al. [110], utilizando também a análise termogravimétrica, investigaram a degradação catalítica do PP, usando catalisadores de sílica-alumina e H-ZSM-5 para temperaturas entre 350 e 420°C e sulfato de zircónio para temperaturas inferiores a 300°C. Estes autores observaram, quando utilizaram o sulfato de zircónio como catalisador, uma significativa diminuição na temperatura de degradação do PP e uma concentração elevada de hidrocarbonetos saturados nos produtos obtidos. No entanto, quando utilizaram catalisadores de sílica-alumina e H-ZSM-5 obtiveram principalmente olefinas.

Os estudos efectuados utilizando vários tipos de reactores confirmaram os resultados obtidos por TGA. Foram encontrados, estudos em reactores descontínuos e de leito fluidizado, mas foram os reactores semi descontínuos os mais utilizados. Hwang et al. [107] estudaram o comportamento de zeólitos submetidos a diversos tratamentos, na pirólise de

PP. A degradação do PP teve lugar num reactor semi descontínuo com azoto a passar continuamente. A temperatura de reacção utilizada foi de 400°C. Os resultados demonstraram uma diferença clara entre os produtos da degradação térmica e da degradação catalítica. Na degradação catalítica foram formados hidrocarbonetos mais leves (quatro a doze átomos de carbono) e na térmica hidrocarbonetos com quatro a vinte e seis átomos de carbono. Cardona et al. [108] também estudaram a degradação catalítica do PP, num reactor semi descontínuo a 380°C, investigando a influência da natureza do catalisador e das condições de reacção na conversão e selectividade. Utilizando três zeólitos H-USY com diferentes razões Si/Al, observaram diferenças significativas no valor da conversão, tendo esta aumentado consideravelmente em relação ao valor obtido para a degradação térmica do PP a esta temperatura. A degradação catalítica de PP foi investigada por Aguado et al. [113] num reactor semi descontínuo a 400°C usando o MCM-41 (alumino-silicato com mesoporos). Uddin et al. [116] estudaram a degradação catalítica do PP, num reactor descontínuo à pressão atmosférica a 380°C e a 430°C usando catalisadores de sílica-alumina, H-ZSM-5, silicatos e sílica mesoporosa não ácida (FSM).

A degradação térmica e catalítica do PP, num reactor descontínuo, foi estudada por Zhou et al. [124], utilizando como catalisador o zeólito ZSM-5 modificado. Estes autores observaram, na presença deste catalisador, um aumento na percentagem de gases obtidos de 12,8% (sem catalisador) para 38,2%, uma diminuição na de líquidos de 87,2% para 58,8%, e na de resíduo de 7,9% para 3,0% [124].

Lin et al. [114, 115] estudaram a degradação catalítica do PP num reactor de leito fluidizado usando como catalisadores H-ZSM-5, H-USY, H-mordenite, sílica-alumina e MCM-41. Os resultados obtidos por estes autores demonstraram que a presença de zeólitos (HZSM-5, HMOR e H-USY) favorecia a formação de hidrocarbonetos voláteis, enquanto que os não catalisadores não zeolíticos favoreciam a presença de alcenos e de hidrocarbonetos com uma gama mais larga de átomos de carbono.

Embora diminua a temperatura de degradação do PP, a utilização de catalisadores na pirólise deste plástico não é vantajosa quando se pretende maximizar a produção de líquidos, uma vez que foram observadas maiores percentagens de gases na presença de catalisadores.

2.2.3.3.3. Estudo cinéticos

O número de trabalhos encontrados na literatura sobre os estudos cinéticos de pirólise de PP foi em bastante menor número do que no caso da pirólise de PE. Os mecanismos apresentados, e consequentemente os modelos descritos para a cinética da pirólise de PP são basicamente os mesmos que os utilizados para o PE [57]. Tal como no PE, na maioria dos estudos cinéticos encontrados na literatura é usada a análise termogravimétrica. Nestes estudos foi verificado que a perda de massa do PP começa a uma temperatura mais baixa comparativamente ao que acontece com o PE [49]. A temperaturas inferiores a 400°C já é possível obter por degradação térmica do PP, compostos voláteis.

Este facto foi verificado por Kim e Oh [117] quando estudaram a cinética da degradação térmica de PP utilizando a análise termogravimétrica com atmosfera de azoto e velocidades de aquecimento entre 10 e 30°C/min. Estes autores utilizaram, no cálculo dos parâmetros cinéticos, as curvas obtidas na análise termogravimétrica dinâmica e as suas derivadas. Ranzi et al. [87], através de estudos de termogravimetria analisaram os passos das reacções elementares e apresentaram um modelo do mecanismo cinético para descrever as reacções de pirólise que têm lugar na fase líquida.

Ishkawa et al. [122] efectuaram uma análise semiquantitativa da composição dos produtos da degradação térmica de PP. Através da simulação dos resultados experimentais obtidos por análise termogravimétrica associada a um GC/MS, estes autores verificaram que os produtos eram constituídos maioritariamente por alcenos, tendo sido, no entanto, também detectados alcanos. Os hidrocarbonetos presentes em maior percentagem teriam nove e quinze átomos de carbono e que este facto se devia a uma maior estabilização dos compostos cíclicos intermediários [122].

Os resultados obtidos por Davis et al. [118] demonstraram que a quebra da cadeia polimérica, tal como no PE, era predominantemente aleatória e que o processo dominante, em termos da teoria da despolimerização por radical livre, era a transferência intermolecular do radical. Foi verificado que as velocidades de degradação não podiam ser descritas por um simples processo no qual a velocidade de ruptura das ligações era proporcional ao número de ligações presente. Estes autores usaram os modelos desenvolvidos por Oakes and Richards [90] e por Simha and Wall [93] para interpretar os seus resultados experimentais.

Iniciação:



Propagação:

Transferência intermolecular de hidrogénio:



Cisão- β :



Transferência intramolecular de hidrogénio:



Figura 2.17. Mecanismo de degradação térmica do PP [84].

Bockhorn et al. [85] investigaram a degradação térmica do PP, utilizando um reator isotérmico associado a um espectrómetro de massa. A gama de temperatura estudada foi de 410°C a 460°C e o tempo de reacção de 20 minutos a 5 horas. O mecanismo de degradação térmica proposto para o PP é semelhante ao apresentado para a degradação do PE. Após a quebra da ligação carbono-carbono da cadeia polimérica, formam-se radicais primários (R_p) e secundários (R_s) (2.7). Subsequentemente são formados radicais terciários (R_t) através de reacções de transferência intramolecular ((2.8) e (2.9)). Em seguida a cisão- β destes radicais terciários, pode levar à formação de alcenos voláteis (C_i) e de

radicais secundários (R_s) (2.10). Uma cisão- β do outro lado da cadeia leva à formação de um radical secundário de pequena cadeia (R'_s) e uma cadeia polimérica com uma ligação dupla na extremidade (P_i) (2.11). Este radical secundário de pequena cadeia é saturado por transferência intramolecular de hidrogénio resultando num alcano (C_s) (2.12). O esquema deste mecanismo é apresentado na Figura 2.17.

Foram encontrados na literatura, valores para os parâmetros cinéticos da degradação global de PP. Estes foram calculados, maioritariamente, com bases nos resultados obtidos por TGA. Westerhout et al. [57] compilou alguns destes, referindo valores entre 83 e 285 kJmol⁻¹ para a E_a dependendo do tipo de PP utilizado, das condições de operação e, principalmente, do modelo cinético utilizado.

Aplicando os resultados da espectrometria de massa, Bockhorn et al. [85] determinaram os parâmetros cinéticos globais (energia de activação, factor pré-exponencial e ordem aparente da reacção) da degradação térmica do PP. Os valores obtidos para a E_a foram de 220 kJmol⁻¹, para o factor pré-exponencial de $3,5E^6$ e uma ordem aparente de reacção constante de 1,1. Westerhout et al. [57] obtiveram valores para a E_a de 244 e 188 kJmol⁻¹ para dois PP isotáticos, usando a análise termogravimétrica a temperaturas entre os 400 e 450°C e o modelo RDC já descrito para o PE.

A cinética da decomposição térmica de fibras de PP foi investigada por TGA e DTGA entre 100 a 600°C a várias temperaturas de aquecimento. Gambirroza et al. [120] verificaram, tal como Westerhout, que a E_a variava com o grau de conversão. Os valores obtidos para este parâmetro foram de 83 a 128 kJmol⁻¹ dependendo do valor da conversão [120].

Murata et al. [98] obtiveram, para a degradação térmica do PP, uma energia de activação de 216 kJmol⁻¹ com base na velocidade de volatilização e de 288 kJmol⁻¹ quando a base de cálculo foi a velocidade de formação de ligações duplas. Estes resultados foram obtidos num reactor com 5 L de capacidade, com agitação e com alimentação contínua de 1,5 kg h⁻¹.

Com o objectivo de comparar os valores das energias de activação obtidos com base em resultados de TGA e de ensaios de pirólise em diferentes reactores, Aguado et al. [100] efectuaram uma análise comparativa entre a utilização, no estudo da pirólise de PP, da análise termogravimétrica, de um micro-reactor ligado a um GC e de um reactor de leito fluidizado de forma cónica. Na análise termogravimétrica foram utilizadas temperaturas entre 400 e 525 °C e nos ensaios de pirólise temperaturas de 500, 550 e 600°C e tempos de

reaacção entre 1 e 1080 s. A energia de activação foi determinada nos três casos, tendo sido obtidos valores de 225 (± 19) kJmol⁻¹ para o estudo em TGA, 234 (± 12) kJmol⁻¹ para o micro-reactor e de 193 (± 11) kJmol⁻¹ para o reactor de leito cónico [100].

Como se pode verificar os resultados obtidos pelos diversos grupos de investigadores não são coincidentes. Uma das razões poderá ser a variedade de reactores e condições experimentais utilizados na pirólise de PP. Outra poderá ser o uso de diferentes tipos de polímero (isotático, atático) de diferentes proveniências, pois foram utilizados nos estudos efectuados polímeros virgens e também resíduos contendo impurezas (aditivos, corantes, etc).

Esta última hipótese foi verificada num estudo comparativo da pirólise de PP virgem e de resíduos de PP que teve como objectivo demonstrar a influência da utilização de resíduos no rendimento e composição dos produtos finais. Ciliz et al. [123] utilizaram não só o PP virgem e os resíduos de PP separadamente mas também misturas destes. Os resultados obtidos demonstraram que a presença de impurezas afectou a distribuição relativa dos produtos, levando a um aumento na percentagem de gases e de sólidos e a uma diminuição na de líquidos. Relativamente à composição dos produtos foi verificado que a razão alcenos/alcanos gasosos não foi afectada pela presença de contaminantes. Na fracção líquida a percentagem de compostos alifáticos foi superior quando foi usado resíduo de PP, sendo estes, principalmente, compostos mais pesados. No caso da fracção líquida da pirólise de PP virgem a percentagem de compostos com sete a onze átomos de carbono foi consideravelmente superior. A presença de impurezas parece não ter influenciado a formação de compostos poliaromáticos, mas diminuiu a percentagem de compostos monoaromáticos na fracção líquida da pirólise do resíduo de PP [123]. Também foi determinada a energia de activação através da análise termogravimética do polímero virgem e do resíduo, tendo sido obtidos valores de 167 e 181 kJmol⁻¹, respectivamente [123].

2.2.3.4. Degradação termoquímica do poliestireno

O PS constitui uma parte significativa dos resíduos industriais e dos resíduos sólidos urbanos. Tal como acontece no PP, metade dos átomos de carbono que constituem a cadeia polimérica do PS são carbonos terciários. Devido a este facto a degradação do PS também ocorre a temperaturas relativamente baixas, ainda mais baixas que as observadas para o PP. A degradação térmica do PS também tem lugar através de um mecanismo radicalar iniciado por uma quebra aleatória da sua cadeia polimérica [49].

2.2.3.4.1. Estudo do processo

Na maior parte dos trabalhos publicados relativos à degradação térmica do PS, o produto final obtido em maior percentagem é o monómero estireno [34, 50, 105,106, 126-133, 170]. Este facto é válido, quer para processos a baixa temperatura, quer para processos a elevada temperatura de degradação, independentemente do reactor utilizado. Por exemplo, Sin et al. [34], obtiveram 79,8 e 71,6% de estireno, num reactor de leito fluidizado a 640 e 740°C respectivamente. Percentagens de 90% de estireno foram observada por Lovett et al. [49] utilizando um microreactor a temperatura elevada (925°C) e tempos de residência muito curtos (500ms). Ericsson [32] apresentou valores de estireno acima de 60% na degradação de PS num pirolisador comercial, verificando, no entanto, que o aumento da temperatura diminuía a concentração deste composto [32]. Resultados semelhantes foram obtidos por Audisio e Bertini [157] quando estudaram a pirólise entre 600 e 750°C, observando valores de 70 a 90% de estireno. Consequentemente, o PS é um dos poucos polímeros que podem ser despolimerizados termicamente [49].

Schröder et al. [134] estudaram a degradação térmica do PS à temperatura de cerca de 300°C. A partir do estudo da evolução da distribuição dos produtos com o tempo de reacção, os autores identificaram três tipos de produtos:

- Produtos primários, os quais eram formados quase instantaneamente e cuja concentração diminuía com o aumento do tempo de degradação. Os produtos formados foram, por exemplo, o estireno, difenilbuteno e trímeros.
- Produtos finais estáveis, cuja concentração aumentava com o tempo de reacção até atingir um limite. Os compostos principais que constituíram estes produtos foram o tolueno, etilbenzeno, cumeno e trifenilbenzeno.
- Produtos intermédios, os quais aumentavam até atingirem um máximo de concentração, diminuindo em seguida até se aproximarem do zero, quando conversões mais elevadas eram atingidas. Os compostos que apresentaram este comportamento foram α -metilestireno, difenilpropano e difenilbutano.

Zhang et al. [128,129] referiram que a degradação térmica do PS num reactor de leito fixo a 350°C sob um fluxo de azoto conduzia a uma percentagem de estireno de 70% (m/m) quando eram obtidas conversões superiores a 80% (m/m). Outros produtos identificados foram o α -metilestireno, tolueno e etilbenzeno. Uma distribuição de produtos distinta foi observada por Carniti et al. [135] ao estudarem a degradação térmica do PS a temperatura entre 360 e 420°C, usando um tubo de vidro selado sob vácuo. Neste caso, os principais

produtos obtidos foram tolueno e etilbenzeno em vez de estireno.

Williams et al. [136,137] analisaram em detalhe a composição química dos líquidos obtidos durante a degradação térmica do PS a 500°C num reactor descontínuo, submetendo os líquidos obtidos a um segundo “cracking” efectuado a 500, 600 e 700°C. Os principais produtos obtidos foram estireno, benzeno, xileno, e tolueno, tendo sido também detectados uma variedade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), cuja concentração aumentou com a temperatura.

Recentemente Walendziewski [121], utilizando um reactor de fluxo contínuo, estudou a degradação do PS, utilizando temperaturas entre 420 e 440°C e uma taxa de alimentação de 0,3 a 0,5 kg h⁻¹. Este autor obteve cerca de 95,7% de hidrocarbonetos líquidos, dos quais 80% apresentavam um ponto de ebulição inferior a 180°C, 0,6% de hidrocarbonetos gasosos e 3,7% de resíduo sólido [121].

Relativamente ao estudo do efeito das condições experimentais na composição da fracção líquida, foram encontrados resultados opostos consoante a gama de temperatura estudada e tipos de reactores utilizados. A baixas temperaturas, até aproximadamente 480°C verificou-se uma diminuição na concentração do estireno, a temperaturas superiores esta tendência inverteu-se. Carniti et al. [135], utilizando um reactor tubular fechado em vácuo, estudaram a pirólise de PS a 360, 380, 400 e 420°C e verificaram que a concentração de tolueno e etilbenzeno aumentava com a temperatura até valores superiores a 40%. Estes autores observaram, também, a presença de cumeno e de estireno, sendo este último detectado em baixas concentrações, diminuindo o seu valor com o aumento do tempo e da temperatura de reacção. Carniti et al. [135] apresentaram a variação da razão estireno/etilbenzeno com o tempo de reacção a diversas temperaturas. A diminuição desta razão com o aumento destes dois parâmetros poderá sugerir que o estireno é inicialmente formado, convertendo-se em seguida em etilbenzeno. Esta segunda reacção de transformação poderá dever-se à utilização de um sistema fechado, o que não permitiu a saída do estireno e dos compostos voláteis da zona de reacção [135].

A diminuição da concentração do estireno com a temperatura também foi observada por Park et al. [127] que, utilizando um reactor semi descontínuo e temperaturas entre 350 e 480°C, verificaram um aumento significativo da fracção líquida de 24,3 para 96,7 % (m/m), mas uma diminuição na concentração de estireno de 76% para 49% nesta fracção, quando a temperatura passou de 450 para 480°C. Também a presença de tolueno (4,41 para 1,07 % (m/m)), etilbenzeno (2,24 para 0,16 % (m/m)) e de α -metilestireno (5,41 para 0,71%

(m/m)), diminuíram com o aumento da temperatura [127]. Esta tendência também foi verificada por Miskolczi et al., quando variaram a temperatura de 410 para 450°C [182].

Demirbaş [105, 106] também estudou o efeito da temperatura na pirólise de PS num reactor tubular, utilizando temperaturas entre 352 e 602°C. Neste estudo foi analisada a composição dos produtos gasosos e líquidos obtidos, tendo o autor verificado que, com o aumento da temperatura a percentagem de alcanos aumentou de 10 para 23% e a concentração de alcenos diminuiu [105, 106]. O composto presente em maior percentagem foi o estireno, cuja concentração aumentou de 52% para 63% no ensaio a 477°C diminuindo depois no ensaio a 602°C, o que confirma os resultados anteriormente descritos. As percentagens de naftaleno e de tolueno aumentaram com o aumento da temperatura [105, 106].

Karaduman et al. [138] investigaram o efeito da temperatura na pirólise de PS em vácuo a temperaturas mais elevadas (entre 700 e 850°C) e analisaram o efeito deste parâmetro na distribuição e composição dos produtos. Estes autores obtiveram um valor máximo de fracção líquida aos 750°C, e de concentração de estireno a 825°C, observando também, uma diminuição na percentagem de resíduo sólido e um aumento na fracção gasosa e na conversão total com o aumento da temperatura [138]. Neste estudo obtiveram, a 750°C, 47% de sólido, 32% de líquido e 21% de gás. Relativamente à composição da fracção gasosa, os autores não verificaram nenhuma influência da temperatura na concentração dos hidrocarbonetos mais pesados (C_3 e C_4). No entanto, com o aumento deste parâmetro, observaram a diminuição da concentração de compostos com dois átomos de carbono e o aumento da de metano. Os valores obtidos, neste estudo, para a composição dos compostos gasosos foram entre 21 e 28% para metano, 60 a 70% para o C_2 , 5% para o C_3 e 4% para o C_4 . A fracção líquida obtida no ensaio a 750°C era composta por 48% de benzeno, 18% de estireno e 8% de tolueno. A concentração de benzeno diminuiu com o aumento da temperatura até desaparecer a 875°C e a de tolueno aumentou inicialmente até 18%, diminuindo depois até desaparecer no ensaio a 875°C. A mesma tendência foi observada no estireno, aumentando a sua percentagem até 34% a 825°C, diminuindo depois para 30% no ensaio à temperatura mais elevada. A partir de 825°C, os autores detectaram a presença de naftaleno, embora em pequena percentagem (cerca de 1%) [138].

Em relação ao valor da temperatura de pirólise de PS mais favorável, Chumbhale et al. [132] concluíram que a temperatura óptima para a degradação térmica do PS era 400°C, uma vez que verificaram um aumento na fracção líquida e na conversão total com o aumento da temperatura de 350°C para 400°C. Acima destes valores o custo operativo não parece compensar as possíveis vantagens da utilização de temperaturas mais elevadas.

2.2.3.4.2. Estudo da degradação catalítica

Tal como para os outros dois tipos de plásticos descritos anteriormente também foram efectuados estudos da degradação catalítica de PS [127-132, 139-142, 182, 186]. Os objectivos destes estudos foram a diminuição da temperatura de degradação total do PS e o aumento da conversão de PS em estireno. Os catalisadores mais utilizados foram sólidos básicos ou ácidos. Nestes estudos foi verificado que o uso de catalisadores ácidos alterava significativamente a composição dos produtos de pirólise de PS, uma vez que em vez de estireno, os principais compostos formados eram o benzeno, o etilbenzeno e o cumeno. Pelo contrário o uso de catalisadores básicos favorecia a formação do monómero estireno. Foram também efectuados estudos sobre o efeito da adição de metais em que foi detectado um aumento da percentagem de estireno na presença de metais. Em seguida são apresentados vários estudos que comprovam estes resultados.

Park et al. [127], investigaram a degradação catalítica do EPS (poliestireno expandido) com o objectivo de maximizar a fracção líquida e a percentagem do monómero estireno formado. Neste estudo foi utilizada uma temperatura de reacção de 350°C e sete catalisadores (BaO, ZnO, Fe₂O₃, ZrO₂, Al₂O₂, Fe-A/Al e Fe/Al). Os autores compararam a degradação térmica de EPS com a catalítica verificando uma maior conversão e percentagem de fracção líquida na degradação catalítica segundo a ordem: BaO > ZnO > Fe-A/Al > ZrO₂, >Fe/Al > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > degradação térmica. Relativamente à percentagem de estireno presente verificaram que esta aumentou com a utilização de BaO, ZnO e Fe-A/Al como catalisadores, mas diminuiu com os outros catalisadores. Resultados semelhantes a estes foram obtidos por Zhang et al. [128,129] utilizando catalisadores sólidos ácidos e básicos. Estes autores desenvolveram um mecanismo reaccional de modo a explicar o aumento da percentagem de líquidos e da concentração de estireno e a diminuição na produção de benzeno, tolueno e etilbenzeno quando foi usado o BaO como catalisador [128,129]. Ukei et al. [139] também verificaram a eficácia do catalisador BaO, no que diz respeito à conversão do PS em estireno, quando estudaram o efeito da presença de catalisadores sólidos básicos e ácidos.

Lee et al. [130-131] compararam a degradação térmica e catalítica do PS utilizando como catalisadores sílica-alumina, HZSM-5, HY, mordenite e clinoptilolite (natural e sintética). As clinoptilolites mostraram uma boa actividade catalítica na degradação do PS, uma vez que foram obtidas maiores percentagens de compostos aromáticos. A fracção de compostos aromáticos era constituída, principalmente, por estireno seguido do etilbenzeno.

Serrano et al. [140] também compararam os resultados obtidos na degradação térmica do PS com os da conversão catalítica utilizando como catalisadores o HMCM-41, HZSM-5 e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 375°C. Os autores verificaram que, quando utilizaram o HMCM-41 observaram um ligeiro aumento na conversão relativamente à degradação térmica nas mesmas condições e com os outros catalisadores verificaram uma diminuição da conversão. Relativamente à composição dos produtos, observaram que o composto principal da degradação térmica e da catalítica usando o HZSM-5 foi o estireno, enquanto que, quando foram utilizados os outros dois catalisadores o benzeno, o tolueno e o etilbenzeno foram os produtos principais [140].

Chumbhale et al. [132] efectuaram, também, uma comparação entre a degradação térmica e a catalítica do EPS mas utilizando mordenite e mordenites modificadas. A degradação foi efectuada num reactor descontínuo a 360 e 400°C. Os autores verificaram alterações, quer na conversão total, quer na percentagem de fracção líquida obtida com a utilização destes catalisadores. A redução da acidez da H-mordenite e a impregnação com metais aumentou a concentração de estireno quando comparado com a degradação térmica a condições experimentais semelhantes.

Guoxi et al. [141] efectuaram um estudo do mecanismo da degradação catalítica de resíduos de poliestireno em estireno na presença de metais por TGA, verificando que o efeito catalítico dos metais (alumínio, zinco, ferro, níquel e cobre) estava relacionado com a sua actividade. Com o aumento da actividade dos catalisadores, os autores observaram uma diminuição na energia aparente da reacção e uma maior percentagem de estireno na fracção líquida [141]. Kim et al. [142] estudaram o efeito da presença de ferro na degradação de resíduos de PSE por termogravimetria, verificando também uma maior percentagem de estireno na fracção líquida quando foram utilizados catalisadores com este metal.

Mais uma vez, se verifica que as vantagens da utilização de catalisadores na pirólise de PS, parecem não ser suficientes para aumentar os custos de operação com a utilização destes, uma vez que a degradação do PS é conseguida a relativamente baixas temperaturas sem adição de catalisadores. Relativamente à composição dos produtos, a concentração de estireno pode ser controlada apenas pela alteração das condições experimentais, nomeadamente tempo e temperatura de reacção.

2.2.3.4.3. Estudo da influência da adição de solventes

Diversos autores estudaram o efeito da presença de diferentes solventes na degradação térmica do PS [143-146, 188, 189]. Murakata et al. [143, 144] estudaram o efeito da adição de 1-metilnaftaleno, tetralina e fenol na degradação térmica do PS entre 250 e 450°C. Estes autores verificaram que a presença destes solventes afectou, quer a conversão quer a distribuição dos produtos. Neste estudo, o valor mais baixo de conversão foi obtido com a tetralina como solvente e o mais alto com o fenol. Ao contrário do que se observou na degradação térmica convencional (sem adição de solventes) foram obtidas baixas percentagens do monómero estireno, sendo o etilbenzeno e o tolueno os produtos formados em maior quantidade [143, 144].

Karaduman et al. [146] verificaram que a presença de solventes na degradação térmica de PS provocava uma diminuição significativa na percentagem de resíduo sólido (de 32% para menos de 5%) e um aumento na fracção líquida (para aproximadamente o dobro). Estes autores estudaram a influência de diversos tipos de solventes orgânicos, alifáticos (n-pentano), cíclicos (ciclohexano) e aromáticos (tolueno) na degradação térmica de PS a 400°C [146]. Karaduman et al. [145] também investigaram a degradação térmica de resíduos de PS na presença de vários compostos orgânicos (fenol, quinolina, naftaleno e difenilamina) a 400°C e com um tempo de reacção de 60 minutos, observando, com qualquer dos compostos utilizados, um aumento na concentração da fracção líquida e da fracção gasosa (excepto para a difenilamina) e uma substancial redução na percentagem de resíduo sólido (cerca de 4%). Ao contrário de Murata et al. [143, 144] verificaram a presença de 74% de estireno quando utilizaram o naftaleno como solvente. A concentração de estireno aumentou segundo a seguinte ordem crescente: difenilamina, degradação térmica, fenol, quinolina e naftaleno [145].

Uma nova abordagem à degradação térmica de PS foi desenvolvida por Beltrame et al. [147-149] baseada na conversão de PS em presença de água. Os ensaios foram efectuados num sistema fechado em atmosfera inerte (argon) a temperaturas entre 300 e 350°C, pressões até 18 MPa e tempos de reacção de 1 a 120 h. Os autores verificaram que a presença da água favorecia a formação de compostos mais voláteis e conduzia a uma maior percentagem do monómero estireno, principalmente na primeira fase do processo de pirólise. Pela análise da distribuição dos produtos ao longo do tempo verificaram a natureza intermediária do estireno, uma vez que este, com o aumento do tempo de reacção, foi convertido em tolueno e etilbenzeno. Estes autores propuseram que a água, devido a ser doadora de hidrogénio, impedia as reacções de transferência intra e intermoleculares de

hidrogénio e consequentemente a troca de radicais ao longo e entre os fragmentos poliméricos [147-149].

2.2.3.4.4. Estudo Cinéticos

A degradação térmica do PS também tem lugar através de um mecanismo de radicais livres iniciado por uma quebra aleatória da sua cadeia polimérica [49]. Os radicais primários, secundários e terciários estão envolvidos numa série de transformações, maioritariamente reacções de transferência de hidrogénio e cisões- β . Vários autores publicaram descrições detalhadas da degradação térmica do PS [104, 126, 150-156].

Tal como nos outros tipos de plásticos, foram efectuados alguns estudos cinéticos da degradação térmica de PS, baseados em análises termogravimétricas [57, 150, 155, 158-163, 172]. Na maior parte dos estudos apresentados é reconhecido que a cinética de degradação térmica do PS é muito complexa não podendo ser descrita pelo modelo da lei de potências, sendo, por isso aplicados modelos mais complexos [57]. Vários autores publicaram esses modelos, Bouster et al. [164, 183], Cameron et al. [151-152], Carniti et al. [154], Darivakis et al. [89], Schröder et al. [134] e Shlensky et al. [165]. Os modelos apresentados por estes autores foram baseados em mecanismos de reacção semelhantes, mas assumindo diferentes passos controladores.

Kruse et al. [126] desenvolveram cinco modelos de degradação térmica do PS, com diferentes graus de complexidade. Este estudo foi efectuado com base na variação da massa molecular. Os resultados das diferentes modelações foram comparados com resultados experimentais.

Faravelli et al. [155] desenvolveram um modelo cinético detalhado da degradação térmica do PS. Os autores compararam as velocidades de degradação previstas e a distribuição dos produtos voláteis com os resultados experimentais obtidos por diferentes autores a diferentes pressões e temperaturas [155].

Um mecanismo de degradação térmica de PS, utilizado por vários autores [126, 135, 155, 164, 166-169, 184, 185] é apresentado na Figura 2.18.

Iniciação:

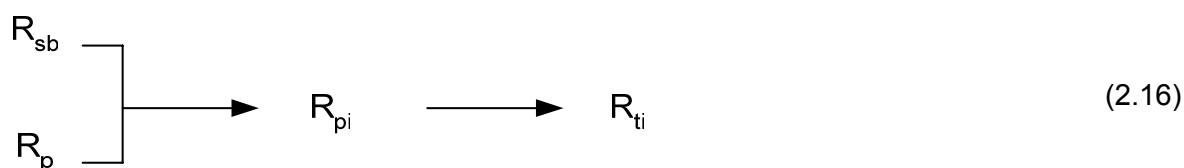


Propagação:

Transferência intermolecular de hidrogénio:



Transferência intramolecular de hidrogénio:



Cisão- β :



Decomposição- β :



Figura 2.18. Mecanismo de degradação térmica do PS [155]

Este mecanismo apresenta os seguintes passos:

- Reacções de iniciação que determinam a quebra da ligação C-C da cadeia polimérica para formar radicais. Podem ter lugar dois tipos de reacções de iniciação:

- Quebra aleatória para formar um radical primário (R_p) e um radical benzílico secundário (R_{sb}) (2.13).
- Quebra na extremidade da cadeia para formar um radical benzílico secundário (R_{sb}) e radical alilo benzilo (R_a) estável (2.14).
- Reacções de propagação que consistem na transferência de hidrogénio seguida de decomposição na posição β . Existem dois tipos de reacções de transferência de hidrogénio:
 - Transferência intermolecular em que os radicais extraem o hidrogénio de uma molécula diferente (2.15). Devido à elevada estabilidade dos radicais benzílicos formados, só é considerada a perda intermolecular de hidrogénio nos átomos de carbono terciários com a formação de radicais terciários (R_t).
 - Transferência intramolecular em que os radicais R_{sb} e R_p podem facilmente formar intermediários (R_{pi} , R_{ti}) com cinco, seis ou sete anéis, tendo como resultado final reacções de isomerização 1-4, 1-5 ou 1-6 (2.16).
 - Cisão da ligação C-C do radical terciário na posição β para formar um radical secundário benzílico (R_{bs}) e uma espécie polimérica insaturada no fim da cadeia (P_i) (2.17).
 - Decomposição na posição β dos radicais R_{sb} com a formação de um monómero (M) e de outro radical R_{sb} com menos uma unidade monomérica (R'_{sb}). Estas reacções podem ser consideradas como inversas das reacções de poliadição (2.18).

A formação de radicais durante a degradação térmica de PS em tubos selados sob vácuo foi confirmada por Carniti et al. [135] através da análise por ESR (Electron spin resonance spectroscopy). Estes autores verificaram que a intensidade do sinal ESR (proporcional à concentração de radicais livres) aumentou rapidamente num espaço de tempo muito curto, que corresponde ao passo da reacção de iniciação do mecanismo de múltiplos passos de degradação térmica do PS, observando, ainda, que os radicais formados mantinham-se estáveis por um longo período de tempo à temperatura ambiente. A velocidade de formação dos radicais foi avaliada entre 350 e 420°C, tendo sido observado que era proporcional à temperatura. A energia de activação resultante foi de 185 kJmol⁻¹[135].

Também no caso do PS os valores das energias de activação apresentados na literatura são baseados em estudos de TGA. As energias de activação propostas por Simard et al. [170], Bockhorn et al. [175], Bouster et al. [164], e Faravelli et al. [155] foram respectivamente, 166, 172, 180 e 197 kJmol⁻¹.

Kokta et al. [161], utilizando um método de TGA dinâmico, variando a velocidade de aquecimento entre 2 e 100 °C/min, estudaram o efeito da massa molecular, velocidade da aquecimento e peso da amostra nos parâmetros cinéticos da degradação térmica do PS. A energia de activação obtida neste estudo foi de aproximadamente 176 kJmol⁻¹. Peterson et al. [171], também usando a análise termogravimétrica, obtiveram um valor de aproximadamente 200 kJmol⁻¹ para a energia da activação da quebra aleatória da cadeia do PS. Para o passo inicial obtiveram um valor mais baixo (150 kJmol⁻¹), o que sugere que a degradação é iniciada pela quebra de ligações mais fracas [170]. Outro dos estudos de degradação térmica do PS utilizando um método de TGA dinâmico foi efectuados por Marcilla et al. [160] que aplicaram diferentes modelos cinéticos com o objectivo de conseguir uma correlação simultânea entre os resultados de perda de massa obtidos a diferentes velocidades de aquecimento. Estes autores obtiveram valores entre 186,9 e 276,6 kJmol⁻¹ para a E_a , dependendo do modelo utilizado. Kishore et al. [162] determinaram o valor de 126 kJmol⁻¹ para a energia de activação da degradação térmica do PS, independentemente da atmosfera utilizada, obtendo o mesmo valor de E_a para a degradação térmica com ar, azoto e oxigénio.

Aguado et al. [133] calcularam as energias de activação da degradação térmica do PS por três métodos diferentes com o objectivo de comparar os valores obtidos utilizando diferentes bases de cálculo. Para tal, determinaram a energia de activação baseada em análises de TGA, em ensaios num micro-reactor com uma taxa de aquecimento muito alta e em ensaios num reactor de leito fluidizado de forma cónica. Através da análise termogravimétrica obtiveram uma energia de activação de 207 (± 10) kJmol⁻¹ a temperaturas entre 340 e 365°C e para temperaturas entre 365 e 390°C determinaram valores de 227 (± 12) kJmol⁻¹ e de 223 (± 11) kJmol⁻¹, respectivamente. Quando foi utilizado o micro-reactor a 500, 550 e 600°C, a energia de activação calculada foi de 83 kJmol⁻¹ e para o reactor de leito fluidizado de forma cónica foi obtida uma E_a de 123 kJmol⁻¹. Os valores determinados por TGA foram consideravelmente diferentes dos obtidos utilizando os dois tipos de reactores, o que parece indicar que os valores das energias de activação apresentados na literatura dependem grandemente dos métodos utilizados no seu cálculo.

Tal como aconteceu para o PE e para o PP, os resultados obtidos pelos diversos autores para a pirólise de PS não são coincidentes, sendo, provavelmente, as razões semelhantes às indicadas para os outros dois tipos de plásticos estudados. A primeira razão apresentada (diferentes reactores, condições experimentais e métodos de cálculo) já foi discutida anteriormente, a outra (utilização de polímeros virgens e de resíduos) foi verificada por Zhu et al. [190]. Estes autores estudaram a influência da adição de aditivos na degradação

térmica do PS e na formação de resíduo sólido. Para tal utilizaram a análise termogravimétrica a uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e azoto como gás de arraste. Verificaram que o aditivo sulfato de amónia, acelerava a degradação térmica do PS em azoto.

2.2.3.5. Processos de degradação termoquímica de misturas de plásticos

O principal interesse da pirólise de plásticos é a sua possível utilização no tratamento deste tipo de resíduos. Para tal é fundamental verificar se esta tecnologia se pode aplicar a misturas de resíduos plásticos e se se podem manter as condições experimentais utilizadas para cada plástico separadamente. Outro factor importante é testar a possibilidade de prever a distribuição dos produtos e sua composição com base na constituição das misturas utilizadas. Os estudos publicados utilizaram uma grande variedade de misturas, condições experimentais e tipo de reactores.

2.2.3.5.1. Estudo do processo

Com o objectivo de verificar se as condições experimentais usadas na pirólise de cada um dos três tipos de plástico separadamente, podiam ser, igualmente, utilizadas na pirólise de misturas de resíduos plásticos, foram efectuados alguns estudos do efeito das condições experimentais na pirólise de misturas. A comparação entre eles não foi possível uma vez que foram testados vários tipos de misturas, gamas de temperatura e tipos de reactores.

Kaminsky et al. [41, 47, 101] estudaram o efeito da temperatura em várias misturas, uma contendo 73% de PE/PP, 26% de PS e 1% de PVC, outra com 64% de PE/PP, e 3,6% de PS e por último uma contendo quase na totalidade PP e PE (<1% de PS), num reactor de leito fluidizado com a capacidade de processar 1 a 2 kg h^{-1} . Neste estudo foram utilizadas temperaturas entre 545 e 750°C e tempos de residência dentro do reactor de 2,3 a 3 s. A percentagem da fracção gasosa aumentou com a temperatura desde 27% a 545°C, até 73% a 750°C. A fracção líquida apresentou um comportamento oposto variando entre 44% a 545°C e 19% a 750°C. Em relação à composição da fracção gasosa, os autores, verificaram que esta era constituída principalmente por eteno e propeno (cerca de 60% do total de compostos gasosos obtidos), sendo o terceiro componente o metano, que representava cerca de 8 a 14% do gás, seguido pelo 1,3-butadieno com 7 a 9%. Também foi identificada a presença de butano e etano. A fracção líquida consistia em alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Os compostos aromáticos identificados eram, maioritariamente, benzeno, tolueno, xileno e estireno, cujo valor dependia da percentagem de PS na mistura [31, 47, 101].

Demirbaş [105, 106] estudou o efeito da temperatura na pirólise de uma mistura de resíduos plásticos (PE, PP e PS) utilizando temperaturas entre 352 e 602°C. O autor analisou a composição dos produtos líquidos obtidos, observando uma diminuição na percentagem de alcanos com o aumento da temperatura de 352 para 527°C; no entanto, quando a temperatura passou de 527°C para 602°C detectou um ligeiro aumento na concentração destes compostos. A concentração de alkenos, compostos aromáticos e naftalenos aumentou com o aumento da temperatura [105,106].

A influência da temperatura na pirólise de uma mistura de 90% PEAD e 10% de PS também foi estudada por Miskolczi et al. [182], utilizando temperaturas de 410, 430 e 450°C. Estes autores verificaram um aumento na percentagem de compostos líquidos e gasosos com o aumento deste parâmetro. Também na composição dos gases e dos líquidos observaram esta influência, uma vez que, nos gases, os produtos da degradação térmica do PEAD (hidrocarbonetos com dois e quatro átomos de carbono) aumentaram com a temperatura enquanto que a de metano diminuiu. Os autores explicaram este fenómeno com a diferença de energias de activação dos dois polímeros, pois o PS apresentava uma energia de activação menor que a do PEAD, e logo, a baixas temperaturas a quebra da cadeia do PS foi mais favorecida do que a de qualquer outro polímero presente na mistura. Com o aumento da temperatura os produtos provenientes da degradação do PEAD aumentaram enquanto que os do PS diminuíram, assim, os produtos da degradação do PS estavam presentes em maiores percentagens a baixas temperaturas e os do PEAD a elevadas. Esta tendência foi verificada na composição dos líquidos, uma vez que foi observado um aumento na percentagem de alcanos e alkenos e uma diminuição significativa na de compostos aromáticos com o aumento da temperatura [182].

Estes autores também estudaram o efeito da temperatura, tempo de residência e estrutura do polímero na distribuição e composição dos produtos obtidos na pirólise de duas misturas mais complexas [187]. A primeira era composta por 40% de PE, 40% de PP e 20% do co-polímero etileno-propileno e a segunda por 39% de PE, 49% de PP, 2 % de PA (poliamida), 2% PUR (poliuretano) e 8% de PS. Miskolczi et al. também verificaram, com estas misturas, um aumento na percentagem de gases e líquidos formados e uma diminuição no resíduo, quer com o aumento da temperatura de 500 para 550°C, quer com o aumento do tempo de residência de 0,6 para 1,2 h [187]. Relativamente à composição dos gases, não foi detectada a influência da temperatura e do tempo de reacção, mas sim da estrutura do polímero. Assim, quando utilizaram a primeira mistura, observaram maiores percentagens de etileno e etano, enquanto que com a segunda encontraram maiores percentagens de compostos com três átomos de carbono. Na composição da fracção líquida observaram que

o aumento de temperatura favorecia a produção de compostos aromáticos, independentemente da mistura utilizada. Em relação à estrutura do polímero, os autores verificaram que quando foi utilizada a primeira mistura, a fracção líquida era constituída quase na totalidade por alcanos e alcenos, tendo sido encontrado apenas 0,1 a 1% de compostos aromáticos. No entanto, com a segunda mistura, detectaram uma percentagem de compostos aromáticos significativamente maior (20 a 27%), uma vez que esta mistura era constituída por 8% de PS. Os autores verificaram, também, quando esta mistura foi utilizada, um aumento na concentração de benzeno e tolueno e uma diminuição na de estireno e etilbenzeno com o aumento da temperatura [187].

2.2.3.5.2. Estudo da degradação catalítica

A degradação catalítica de misturas de resíduos plásticos também foi estudada, embora apenas alguns trabalhos tivessem sido encontrados.

Kim et al. [178, 179] testaram o efeito da utilização de HNZ, SA e HZSM-5 como catalisadores na degradação de numa mistura de PP e PS (a 400°C) e numa mistura de PE, PP e PS (a 425°C) num reactor semi descontínuo durante 2 h. Estes autores verificaram que, com qualquer dos catalisadores usados, a fracção líquida continha uma elevada concentração de compostos aromáticos (maior do que o calculado com base nos valores obtidos para cada plástico individualmente), nomeadamente estireno, etilbenzeno e α -metilestireno. Relativamente ao rendimento dos produtos, observaram que quando foi usado o catalisador HZN, a percentagem de sólidos obtida a 400°C (mistura de PP e PS) e a 420°C (mistura de PE, PP e PS) foi baixa e com o catalisador HZSM-5 foi obtida a maior percentagem de gases. Em relação ao efeito destes catalisadores na composição dos compostos aromáticos, estes autores detectaram, quando utilizaram como catalisadores o HNZ e o HZSM-5, um aumento na concentração de etilbenzeno e uma diminuição na de estireno [178, 179].

Marcilla et al. [180] estudaram a influência de diferentes catalisadores na degradação de uma mistura de PEAD e PP, através de TGA e compararam os valores obtidos com os da degradação térmica da mesma mistura. Utilizaram como catalisadores HZSM-5, HUSY e um catalisador FCC, verificando que, com os dois primeiros, as misturas apresentam um comportamento intermédio ao observado quando estes plásticos foram utilizados separadamente. O FCC provocou uma melhor separação entre os processos de degradação do PEAD e do PP [180].

Pinto et al. [181] investigaram o efeito da adição de catalisadores na pirólise de uma mistura de 68% de PE, 16% de PP e 16% de PS. Foram utilizados dois tipos catalisadores, zeólitos e metálicos, não tendo sido verificada nenhuma melhoria quer na conversão total, quer na distribuição dos produtos. Estes resultados pareceram indicar que a influência destes catalisadores no processo de pirólise de resíduos plásticos foi bastante baixa.

2.2.3.5.3. Interacções entre os componentes da mistura durante a degradação térmica.

Apenas alguns estudos foram efectuados para determinar as interacções existentes e os efeitos sinérgicos presentes durante a degradação térmica de misturas de polímeros. Em alguns casos, os resultados destes estudos são contraditórios. Por exemplo Wu et al. [173] não observaram interacções entre os vários componentes durante a pirólise de uma mistura de PEAD, PEBD, PP, PS, ABS e PVC, enquanto que outros autores obtiveram resultados significativamente diferentes na degradação térmica das misturas relativamente à dos plásticos testados individualmente.

Williams et al. [70] investigaram a pirólise de uma mistura de plásticos (31,25% de PEBD, 31,25% de PEAD, 7,29% de PP, 13,5% de PS, 11,46% de PVC e 5,21% de PET) num reactor de leito fixo à temperatura de 700°C, com uma velocidade de aquecimento de 25°Cmin⁻¹. A mistura plástica foi, maioritariamente, convertida numa fracção líquida (75%). A análise desta fracção líquida por FTIR registou a presença de compostos aromáticos e grupos oxigenados em muito maior percentagem do que o esperado apenas pela simples acumulação da fracção líquida derivada de cada plástico. Estes resultados parecem indicar que os produtos primários formados por degradação de cada um dos polímeros podem reagir com os produtos provenientes da degradação de outros plásticos existentes na mistura, o que pode levar a significativas alterações na distribuição dos produtos. Williams et al. [174] também investigaram o efeito da temperatura durante a degradação térmica da mesma mistura num reactor de leito fluidizado e sugeriram possíveis aplicações para as diferentes fracções obtidas.

Wong e Broadbelt [104] compararam os resultados obtidos na pirólise de uma mistura com igual percentagem de PP e PS, com os obtidos na pirólise de cada um individualmente, utilizando um reactor descontínuo e temperaturas de 350°C e 420°C. Quando foi utilizada a mistura, verificaram, para ambas as temperaturas, que o valor obtido para a conversão era

maior do que a média dos obtidos para cada um dos plásticos individualmente.

Relativamente à concentração de compostos aromáticos nos produtos finais, verificaram que estes provinham apenas da degradação do PS, uma vez que este valor foi semelhante para a mistura e para o PS usado separadamente. Após a realização de um estudo da degradação térmica da mistura e dos plásticos em separado, estes autores, sugeriram que a conversão total do PS não foi influenciada pela presença do PP, no entanto, a degradação do PP na mistura parece ter sido retardada. Este resultado estaria de acordo com o facto dos radicais terciários do PS serem mais estáveis do que os do PP e logo a reacção de iniciação por remoção de hidrogénio pelos radicais do poliestireno se tornar predominante [104].

Resultados semelhantes foram observados por Bockhorn et al. [175] quando estudaram a influência da presença de PS na degradação do PE. Estes autores detectaram uma redução significativa na energia de activação aparente quando o PE foi pirolisado na presença de PS, tendo o seu valor diminuído aproximadamente 90 kJ/mol^{-1} . A ordem de reacção não foi afectada pela presença de PS. Relativamente à composição dos produtos, verificaram que quanto maior era a percentagem de PS na mistura maior concentração de insaturados era detectada, sendo esta acompanhada pela formação de maiores quantidades de compostos hydrogenados a partir do PS. Com bases nestes resultados, os autores, referiram que era provável ter ocorrido uma reacção de transferência de hidrogénio do PE para o PS [175]. Na Figura 2.19. está apresentado um mecanismo da degradação térmica do PE em presença do PS proposto por Bockhorn et al. [175].

Segundo este mecanismo, a degradação térmica do PS e do PE ocorre através de um mecanismo radicalar. O passo determinante da degradação térmica do PS é a reacção de iniciação formando-se um radical secundário (R_{PS}). A energia de activação aparente desta reacção é relativamente baixa devido à elevada estabilidade destes radicais. Esta reacção não parece ser afectada pela degradação do PE, uma vez que é um processo muito lento. As reacções de propagação têm uma influência menor na energia de activação global. Assim, não foram detectadas alterações na energia de activação aparente quando foi adicionado PE, apesar de ter sido observada uma alteração da composição dos produtos (por exemplo maior formação de etilbenzeno). O passo iniciador da decomposição do PE também é a quebra homolítica da cadeia, apresentando uma energia de activação aparente elevada (356 kJ/mol^{-1}). Este passo, tal como no PS também é determinante. A degradação térmica do PS começa a temperaturas relativamente baixas quando comparada com o PE.

A decomposição do PS fornece radicais (R_{PS}) ao PE. Após a remoção de hidrogénio do PE e uma cisão β similares, verifica-se que o mecanismo da decomposição do PE puro se mantém, como se pode ver na Figura 2.20. Sendo assim, as reacções de transferência podem-se sobrepor à reacção de iniciação da degradação do PE, resultando numa diminuição da energia de activação global. Assumindo, então, que o passo iniciador é controlado pela formação de radicais da decomposição do PS, a energia de activação aparente da decomposição do PS (172 kJmol^{-1}) é relevante. Este valor é cerca de 184 kJmol^{-1} inferior à da quebra da cadeia do PE. Tendo em conta que o passo iniciador contribui com metade da energia de activação global, a energia de activação aparente da degradação térmica do PE em presença do PS diminui cerca de 92 kJmol^{-1} , tal como foi verificado por Bockhorn et al. [175].

Williams e Williams [176] também estudaram a influência da presença de PS na pirólise de PEAD, PEBD, PP, PVC e PET, utilizando um reactor de leito fixo a 700°C durante 1 h. Os autores verificaram uma clara interacção dos vários tipos de plástico com o PS com produção de maiores percentagens de fracção gasosa com a presença deste polímero. No caso da fracção líquida, esta interacção verificou-se apenas no caso das misturas de PEBD, de PEAD e de PVC com PS, com uma produção de compostos líquidos bastante menor que o esperado. O resíduo sólido foi maior que o esperado para as misturas de PEBD/PS, PVC/PS e de PET/PS, e menor para as restantes misturas testadas. Relativamente à composição dos gases, os autores verificaram uma maior percentagem de alcenos do que o esperado na mistura PP/PS, observando, na mistura PEBD/PS uma maior concentração de hidrogénio, eteno, propeno e buteno do que o esperado. A composição da fracção líquida também foi analisada, tendo sido verificado que a mistura PEAD/PS, PEBD/PS e a PP/PS produziram muito mais compostos aromáticos do que a pirólise destes plásticos individualmente. Pela análise dos resultados concluíram que a presença de outros tipos de plásticos influenciou a concentração dos compostos químicos formados pela degradação de cada um deles [176].

Em relação à influência da presença de PE na degradação do PS, Bockhorn et al. [175] verificaram que esta era bastante baixa, uma vez que os parâmetros cinéticos (energia de activação, factor pré-exponencial e ordem da reacção) da decomposição térmica do PS usado separadamente ou misturado com PE se mantiveram inalterados.

Iniciação:



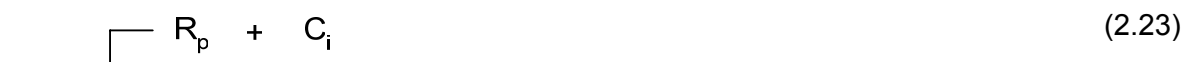
Propagação:



Transferência intramolecular de hidrogénio:



Cisão- β :



(2.24)

Transferência intermolecular de hidrogénio:



Figura 2.19. Mecanismo de degradação térmica do PE em presença do PS [175].

Westerhout et al. [51, 52] estudaram a pirólise de misturas de PE e PP com diferentes composições, mas após comparação entre os resultados obtidos e os referentes à pirólise de cada um destes tipos de plásticos usados individualmente, os autores não observaram interações significativas no seu processamento conjunto, considerando que os resultados obtidos com a mistura eram equivalentes à soma dos obtidos com os plásticos testados separadamente.

Faravelli et al. [88] efectuaram várias análises termogravimétricas com pequenas amostras de uma mistura de PE e PS com o objectivo de estudar as interações entre estes polímeros durante o processo de fusão. Foram adoptados dois tipos de condições de operação, a primeira consistiu na análise dinâmica com o aumento linear da temperatura ao longo do tempo e a segunda em passos isotérmicos sequenciais. Tal como descrito por outros autores [57, 175], Faravelli et al. [88] também confirmaram a baixa compatibilidade destes dois polímeros e logo as baixas interações verificadas nos seus processos de degradação.

Ramdoss e Tarrer [177] estudaram o mecanismo de liquefacção de uma mistura de PP e PE e propuseram um modelo cinético. Os autores compararam um modelo teórico com os resultados obtidos experimentalmente. O trabalho experimental foi executado na gama de temperaturas de 475°C a 525°C e a uma pressão inicial de 790 KPa de hidrogénio, utilizando 6 g de material plástico. Através dos resultados obtidos neste estudo os autores concluíram que, a temperaturas mais elevadas, são necessários tempos de residência curtos (5 a 10 minutos) para haver maximização dos produtos líquidos.

Ciliz et al.[123] pirolisaram misturas de resíduos de PP e PE e de PP e PS a uma temperatura de 600°C com uma velocidade de aquecimento de 5°Cmin⁻¹. Foi verificado que o aumento da percentagem de PP na mistura com PE conduzia a valores mais elevados da fracção gasosa e do resíduo sólido, e a valores consideravelmente mais baixos de fracção líquida. Também a maior presença de PP na mistura com PS conduzia a uma diminuição na percentagem de líquidos formados. Pelo contrário, a presença de maior quantidade de PS favoreceu a formação de compostos líquidos. Assim, os autores sugeriram, para uma maior produção de hidrocarbonetos líquidos, o uso de misturas com baixa percentagem de PP e elevada de PS [123]. Relativamente à composição dos produtos Ciliz et al. [123] verificaram, que na mistura com 50% (m/m) de PE e PP não houve formação de compostos poliaromáticos, mas foi obtido o valor mais alto de compostos lineares. Os compostos monoaromáticos produzidos quando misturas de PE e PP foram utilizadas, foram o xileno, o tolueno e o propenilbenzeno, sendo este o principal constituinte da fracção de compostos monoaromáticos, diminuindo a sua concentração com o aumento da percentagem de PP na

mistura. Na fracção gasosa os autores observaram que a presença de PP favorecia a presença de compostos com três e quatro átomos de carbono e aumentava a razão alkenos/alcanos para os átomos com dois e três átomos de carbono [123].

Recentemente Walendziewski [121], utilizando um reactor de fluxo contínuo, estudou a degradação de duas misturas de resíduos plásticos, uma com PP (70% (m/m)) e PS (30% (m/m)) e outra com PE ((90% (m/m)) e PS (10% (m/m))), utilizando temperaturas entre 420 e 500°C. A taxa de alimentação nos ensaios com a primeira mistura foi de 0,3 a 0,5 kg h⁻¹ e na segunda foi aumentada progressivamente até 2,5 kg h⁻¹, tendo sido acompanhada também pelo aumento da temperatura de 420°C até 500°C (à taxa de alimentação mais elevada). Quando utilizou a primeira mistura, o autor obteve cerca de 82,1% de produtos líquidos, 7,16% de produtos gasosos e 9,17% de resíduo sólido e com a segunda mistura cerca de 85,3% de produtos líquidos, 9,93% de produtos gasosos e 4,17% de resíduo sólido. Neste estudo também foi determinada a composição da fracção líquida tendo sido obtida uma maior percentagem de líquido leve (ponto de ebulição inferior a 180°C) quando foi utilizada a mistura contendo mais PS [121]. Walendziewski [121] verificou que a fracção líquida era constituída, maioritariamente por alcanos e alkenos com cinco a vinte e cinco átomos de carbono, tendo, no entanto, detectado, quando utilizou a mistura contendo 10% de PS, alguns compostos aromáticos, nomeadamente, benzeno, estireno e seus derivados. Em relação à composição da fracção gasosa, o autor observou que esta era constituída, maioritariamente, por hidrocarbonetos com um a cinco átomos de carbono, cuja concentração dependia da composição de alimentação [121].

Em relação aos parâmetros cinéticos da degradação térmica de misturas de plásticos, os valores publicados são em pequeno número.

Bockhorn et al. [175], utilizando a análise termogravimétrica, calcularam os parâmetros cinéticos da degradação térmica de misturas de resíduos plásticos. Os autores determinaram a energia de activação e a ordem da reacção da degradação térmica de uma mistura de igual percentagem de PE e PS, obtendo valores de 166±12 kJ mol⁻¹ para a energia de activação e ordens de reacção entre 1 e 1,6.

Ramdoss et al. [177] calcularam a energia de activação e o factor pré-exponencial para os diversos passos da liquefacção de uma mistura de PP e PE presentes no modelo proposto. Neste modelo consideraram que os produtos da liquefacção da mistura de PP e PE se dividiam em líquidos pesados, líquidos leves, gases e sólidos.

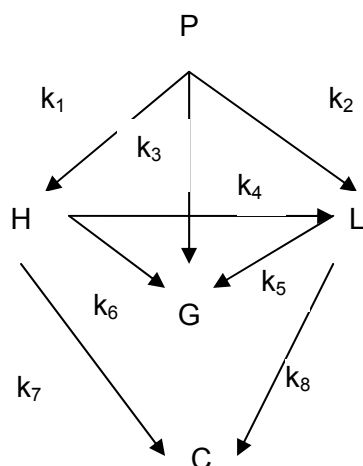


Figura 2.20. Mecanismo reaccional para a liquefacção de plásticos [177].

Os valores obtidos, por estes autores, para a energia de activação e para o factor pre-exponencial para os diversos passos apresentados no modelo cinético da Figura 2.20. estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros cinéticos da liquefacção de plásticos [177].

Passo da reacção	Factor Pré-exponencial (min^{-1})	Energia de Activação (kJ mol^{-1})
1	4612	62,9
2	30	34,7
3	70792	86,3
4	0,4	11,8
5	$4,8\text{e}^6$	121,7
6	$3,5\text{e}^5$	113,5
7	1e^5	42,6
8	1803	81,1

Após a pesquisa bibliográfica efectuada pode-se concluir que, para nenhum dos tipos de plásticos estudados, foram encontrados parâmetros cinéticos aplicáveis a todas as condições experimentais utilizadas.

2.2.4. Justificação dos estudos desenvolvidos

A pesquisa bibliográfica efectuada, mostrou que a informação existente sobre este tema é limitada, e por vezes até contraditória, não existindo resultados experimentais em quantidade suficiente para uma análise objectiva do processo de pirólise de resíduos plásticos. Este processo tem vindo a ser estudado por vários grupos de investigadores, usando, no entanto, tecnologias e parâmetros experimentais diferentes, como já foi descrito. Como foi mencionado anteriormente, a tecnologia utilizada por diferentes autores, quer na pirólise de plásticos usados individualmente, quer na pirólise de misturas, é principalmente baseada em estudos termogravimétricos e em reactores de leito fixo, embora também existam alguns trabalhos realizados em leito fluidizado, ou circulante.

Neste trabalho utilizaram-se os três plásticos predominantes nos resíduos sólidos urbanos: PE, PP e PS. A aplicação desta tecnologia a outros polímeros, nomeadamente PVC e PET também foi testada, tendo sido obtidos rendimentos muito baixos de produtos líquidos e os produtos gasosos eram altamente corrosivos, tendo por isso sido decidido incidir este estudo apenas na pirólise de PE, o PP e o PS e de misturas destes.

Os estudos já efectuados permitem concluir que os produtos obtidos pela decomposição térmica dos plásticos estão largamente dependentes das condições experimentais utilizadas. O controlo adequado das condições experimentais, nomeadamente: temperatura e tempo de reacção, atmosfera reaccional, e pressão durante a pirólise de resíduos plásticos permite converter polímeros de elevada massa molecular em compostos de baixa massa molecular, na sua maioria líquidos em condições normais de pressão e temperatura. Este trabalho teve como fase inicial o estudo das condições experimentais, nomeadamente, o tempo de reacção (10 a 60 minutos), a pressão inicial (0,14 a 0,93 MPa), e a temperatura (380°C a 450°C), a fim de otimizar os rendimentos e a qualidade dos produtos. A maior parte dos estudos encontrados na literatura foram efectuados a elevadas temperaturas (acima dos 600°C), apenas alguns artigos referem processos a temperaturas mais baixas e estes normalmente estudaram degradação térmica do PS. A utilização neste trabalho de temperaturas mais baixas, deveu-se a que o objectivo principal do trabalho era maximizar a produção e a qualidade dos produtos líquidos obtidos, de modo a puderem ser utilizados como combustíveis ou como matéria prima utilizando condições economicamente mais favoráveis. A gama de valores escolhidos teve em consideração o compromisso entre a maximização da formação de hidrocarbonetos líquidos e a produção de hidrocarbonetos gasosos suficientes para o processo de pirólise ser auto-suficiente energeticamente. Também houve a preocupação de conseguir utilizar condições experimentais

economicamente mais favoráveis, uma vez que um dos objectivos do trabalho era, com base nos resultados experimentais, dimensionar e construir uma instalação de demonstração, de modo a que esta tecnologia pudesse ser utilizada industrialmente.

Em seguida, usando as condições experimentais mais favoráveis, estudou-se o efeito da composição das misturas de resíduos plásticos nos rendimentos e composição dos produtos, para testar a possibilidade de prever a distribuição dos produtos e sua composição com base na constituição das misturas utilizadas. Analisaram-se, também, as possíveis interacções e efeitos sinérgicos verificados durante a degradação de misturas de resíduos plásticos. Para tal testaram-se misturas com diferentes composições dos três plásticos já estudados individualmente. Apenas alguns estudos foram efectuados para determinar as interacções existentes e os efeitos sinérgicos presentes durante a degradação térmica de misturas de polímeros. Em alguns casos, os resultados destes estudos são contraditórios.

Utilizando, novamente, as condições experimentais mais favoráveis e as misturas já testadas, estudou-se o efeito do aumento de escala no processo de pirólise com o objectivo de verificar a importância das dimensões do reactor utilizado no rendimento e qualidade dos produtos obtidos. Para este estudo utilizaram-se três reactores com diferentes capacidades.

A maior parte aos estudos cinéticos de pirólise de plásticos encontrados na literatura foram efectuados por TGA (análise termogravimétrica), usando principalmente o modelo de lei de potências para descreverem a velocidade de perda de massa. No entanto, como já foi referido anteriormente, a limitação mais restritiva dos modelos baseados em TGA é o facto de não poderem ser usados para descrever os passos que não são acompanhados por perda de massa, como acontece nas etapas iniciais da clivagem aleatória [49]. Além disso, este método não consegue descrever todos os fenómenos observados nos ensaios experimentais de pirólise e nem permite o estudo do processo de formação dos diversos produtos de pirólise. Os valores dos parâmetros cinéticos encontrados referem-se, quase na totalidade, à degradação global dos polímeros e não às reacções de conversão destes nos produtos de pirólise.

No presente trabalho foi utilizado um sistema de micro-autoclaves para efectuar estudos cinéticos de cada um dos tipos de plásticos usados individualmente e de uma mistura de igual percentagem de cada um deles. Estes estudos inovadores tiveram como objectivo tentar compreender melhor o processo de pirólise de resíduos plásticos através do estudo das reacções que podem ocorrer durante o processo, de modo a serem obtidas informações importantes para o dimensionamento de uma instalação industrial. Para tal,

foram analisados não só o rendimento dos produtos, mas também a sua composição e foram propostos esquemas reaccionais e mecanismos de degradação térmica do PE, PP, PS e de uma mistura contendo igual percentagem destes três tipos de plásticos. Os rendimentos dos produtos obtidos experimentalmente a diversas temperaturas e tempos de reacção foram ajustados recorrendo-se a um modelo cinético e foram determinados os parâmetros cinéticos.

Não foram encontrados estudos cinéticos de pirólise de resíduos plásticos quer usados individualmente quer misturados, baseados nos rendimentos e composição dos produtos, o que impossibilitou a comparação dos resultados obtidos neste estudos com os efectuados por outros autores.

As condições experimentais utilizadas nos estudos cinéticos, nomeadamente temperatura e tempos de reacção dependeram do tipo de plástico a estudar e tiveram por base os estudos anteriormente efectuados. Foram utilizados tempos de reacção muito baixos devido os estudos anteriormente efectuados indicarem que, provavelmente, a velocidade das reacções que ocorrem durante a pirólise é elevada, o que poderá significar que este processo tem uma cinética rápida. No entanto, também foram utilizados tempos de reacção mais elevados para se poder verificar a que tempo de reacção era atingido o ponto de estabilização no rendimento dos produtos e na sua composição.

Os produtos obtidos foram caracterizados física e quimicamente por processos normalizados: normas ASTM, NP e ISO. As principais técnicas de análise utilizadas foram Cromatografia Gasosa (GC), e Espectrometria de Massa (GC/MS).

O objectivo final deste trabalho era estudar um processo moderno e integrado para o processamento e reciclagem de resíduos plásticos constituídos por: PE, PP e PS, o qual poderá ser posteriormente aplicado a outros tipos de resíduos. Tendo em conta a legislação europeia existente relativa à gestão de resíduos, o alvo principal é o aproveitamento máximo dos resíduos plásticos, considerando, não apenas, o seu teor energético, mas também as suas potencialidades na reconversão em matéria prima. É essencial que a problemática do aproveitamento dos resíduos seja tratado da maneira mais ecológica, social e economicamente aceitável.

3. Condições Experimentais

3.1. Caracterização dos plásticos utilizados.

Os plásticos utilizados neste trabalho eram provenientes de uma indústria de reciclagem de resíduos plásticos. Após recolha selectiva dos resíduos sólidos urbanos estes plásticos foram reciclados mecanicamente, possuindo por isso, aditivos, corantes, estabilizadores e outros produtos utilizados na transformação dos plásticos. Tornou-se, assim necessário caracterizar os resíduos plásticos utilizados neste estudo. Na Figura 3.1 estão apresentados os três tipos de plásticos usados neste trabalho.

Estes polímeros foram caracterizados por análise elementar, termogravimetria e fluorescência de raios-X.

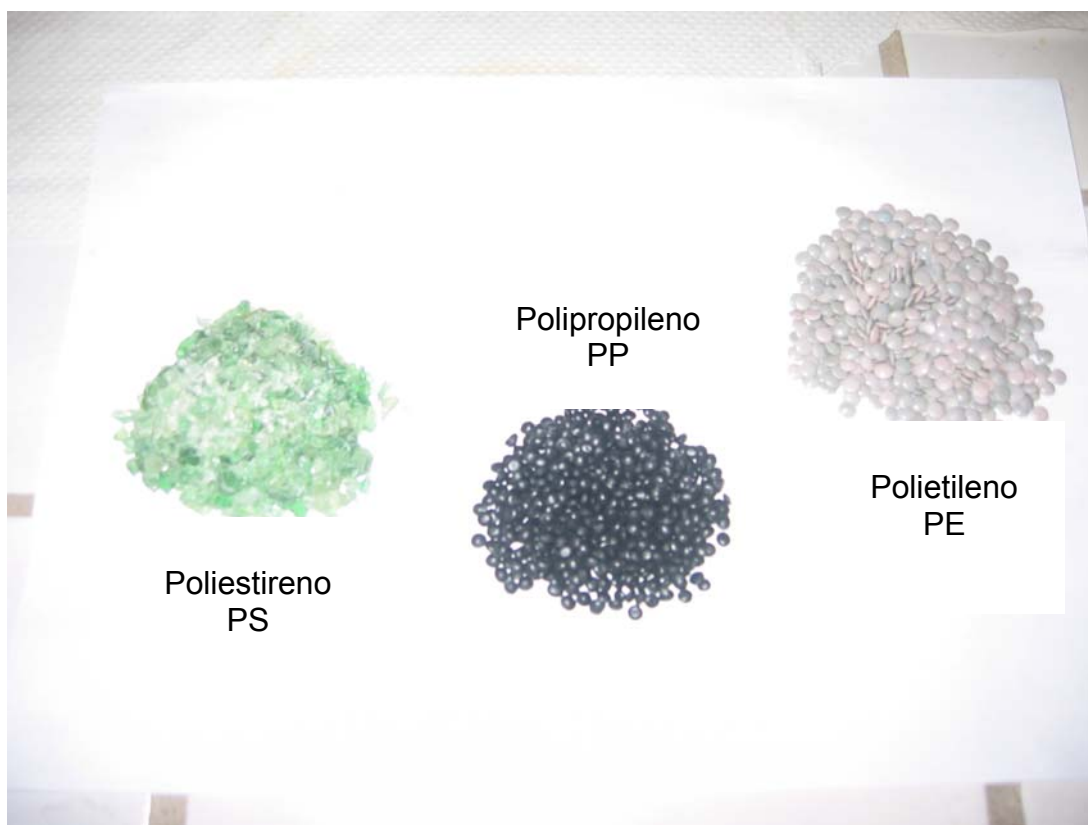


Figura 3.1. Plásticos utilizados nos ensaios de pirólise.

A análise termogravimétrica dos três tipos de plásticos utilizados, demonstrou que a decomposição destes três tipos de plásticos se encontra completa a cerca de 520°C para o

PP, 538°C para o PE e 486°C para o PS. Esta análise decorreu entre a temperatura ambiente e 625°C a uma velocidade de aquecimento de 30 °C/min.

Os polímeros também foram caracterizados por análise elementar (carbono, hidrogénio e azoto) e apresentam uma razão C/H de 6,15 para o PE, 6,30 para o PP e 12,34 para o PS o qual também apresentou 6,4% de azoto.

A análise de fluorescência de raios-X dos três tipos de plástico também foi efectuada. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Análise semi quantitativa do PE, PP e PS por fluorescência de raios-X.

Concentrações	PE	PP	PS
Mais elevadas	titânio	cloro, cálcio	-
Mais baixas	chumbo, enxofre, cálcio, silício, alumínio, magnésio.	chumbo, zinco, titânio, cálcio, enxofre, potássio, ferro, silício, alumínio.	enxofre, ferro, silício, alumínio, magnésio, sódio.
Vestigiárias	zinco, cloro, magnésio, sódio, potássio.	estrôncio, crómio, potássio, magnésio	titânio, zinco, cloro.

3.2. Equipamento utilizado no estudo da pirólise dos resíduos plásticos

Os ensaios de pirólise tiveram lugar em três autoclaves de diferentes capacidades. O estudo do efeito das condições experimentais no processo de pirólise teve lugar numa autoclave de 1 L descrita no subcapítulo 3.2.1. No estudo do efeito do aumento de escala além desta autoclave também foi utilizada uma autoclave de 5 e outra de 0,16 L de capacidade, descritas nos subcapítulos 3.2.1. e 3.2.2. respectivamente. Os estudos cinéticos tiveram lugar num sistema de seis autoclaves de 0,16 L descrito no subcapítulo 3.2.2.

3.2.1. Autoclave de 1 L e de 5 L

As autoclaves de 1 L e de 5 L são idênticas, variando apenas a sua capacidade, por isso será apenas descrita em pormenor a autoclave de 1 L. Ambas as autoclaves foram

construídas em Hastelloy C276 pela Parr Instruments, e são apresentadas na Figura 3.2. e Figura 3.3. respectivamente. As condições máximas de temperatura e pressão em que estas autoclaves podem operar são, respectivamente, 450°C e 34 MPa (5 000 psi). Na Figura 3.4 está apresentado um esquema da instalação.



Figura 3.2. Autoclave de 1 L da Parr Instruments.



Figura 3.3. Autoclave de 5 L da Parr Instruments.

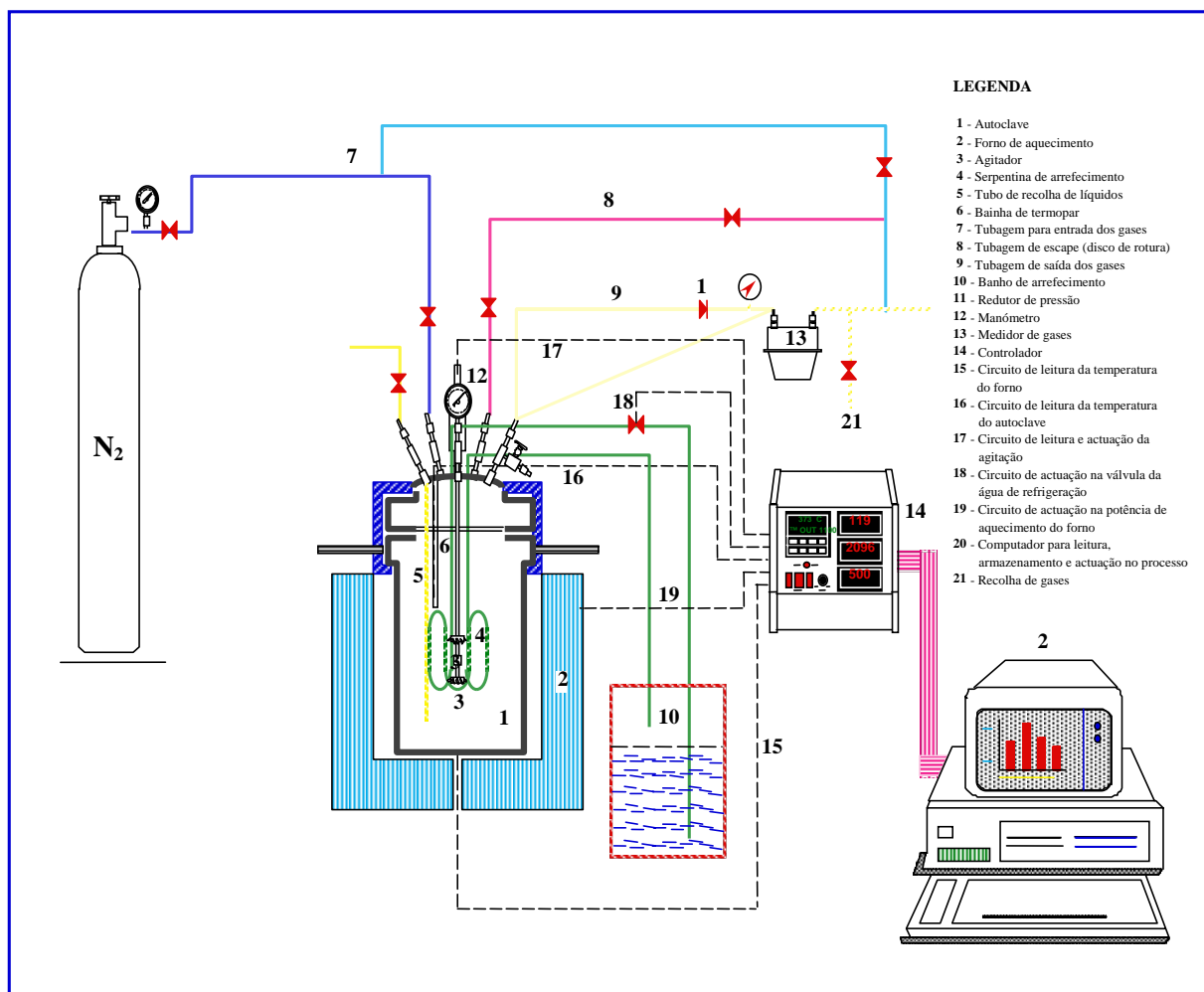


Figura 3.4. Esquema da instalação.

A tampa da autoclave é constituída por várias válvulas e acessórios, como se pode ver na Figura 3.5. Estes são seguidamente enumerados:

- Um termopar inserido numa bainha, a qual se estende até ao fundo do reactor;
- Um sistema de agitação com dois agitadores tipo turbina, ajustáveis verticalmente (ver Figura 3.6);
- Um sistema de arrefecimento, tipo serpentina, que permite a introdução de água, ou ar no interior da autoclave (ver Figura 3.6);
- Um indicador de pressão, com um tubo de Bourdon em aço inox, que permite a medição da pressão dentro da autoclave;
- Duas válvulas para entrada e saída do gás;
- Um disco de ruptura de segurança.

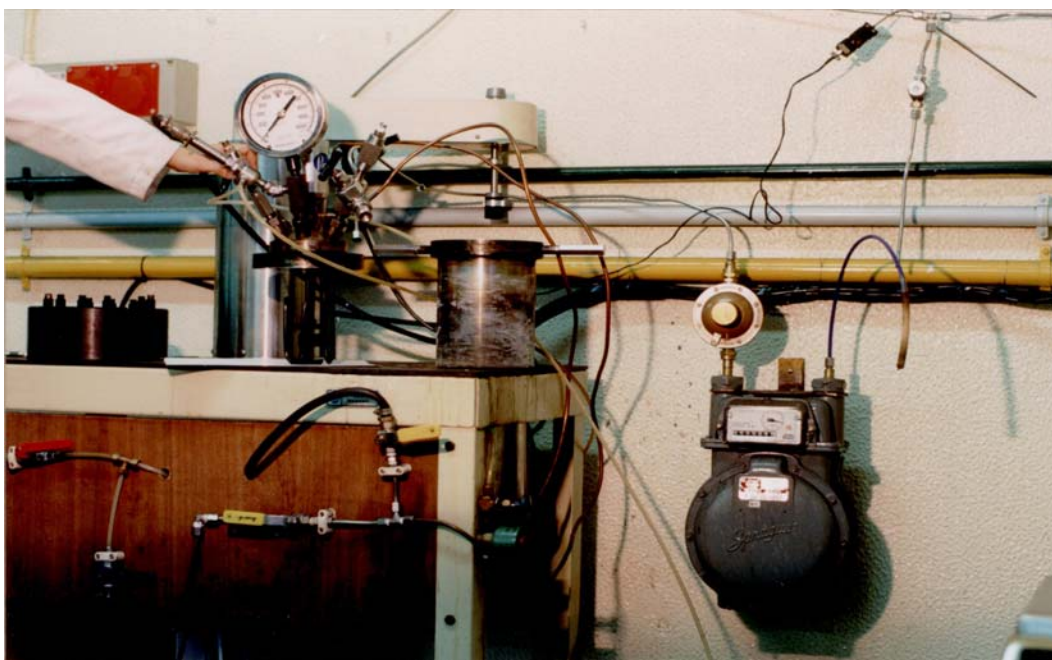


Figura 3.5. Tampa da autoclave.

A selagem da autoclave de 1 L é garantida por uma junta metálica que encaixa entre a tampa e o corpo da autoclave, como se pode ver na Figura 3.7. Esta junta sofre uma ligeira deformação cada vez que é usada, o que garante a perfeita estanquicidade da autoclave. A selagem da autoclave de 5 L é garantida por uma junta de grafite que também encaixa entre a tampa e o corpo da autoclave.



Figura 3.6. Sistemas de agitação e arrefecimento.

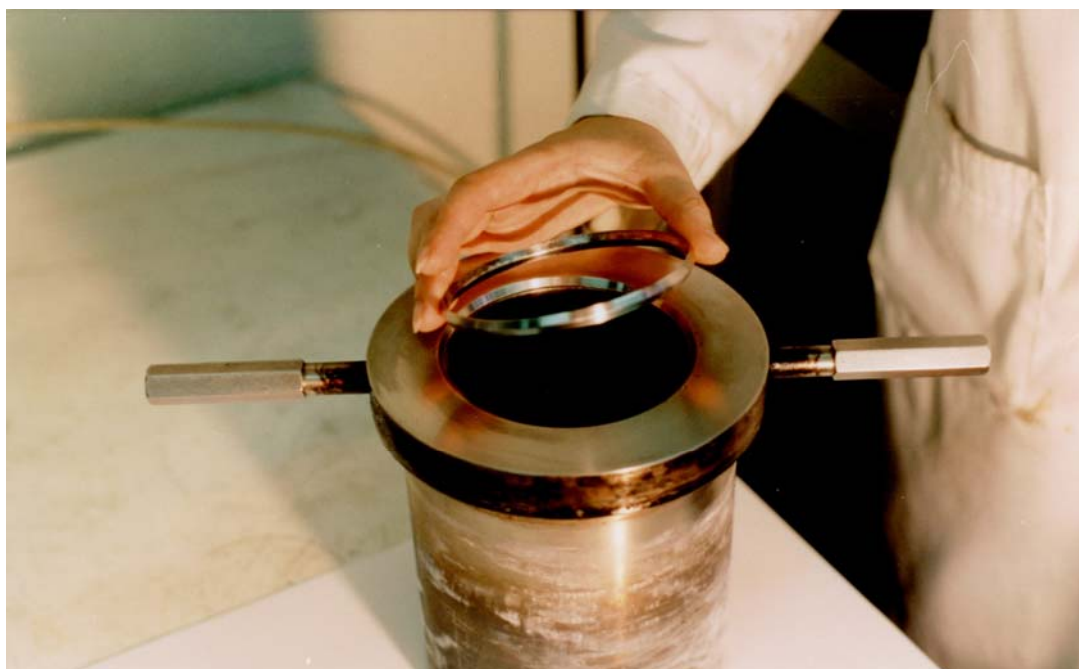


Figura 3.7. Sistema de selagem da autoclave.

A autoclave está ligada a um controlador Parr modelo 4843, constituído por um controlador digital de temperatura com acção proporcional, integral e derivativa (PID), Figura 3.8. Este controlador permite o ajuste da temperatura actuando quer no interior da autoclave, com a introdução de água na serpentina de arrefecimento, quer no próprio forno, controlando o seu aquecimento. O controlador também permite a aquisição de dados, pois possui uma interface que permite a ligação a um computador. Assim, é possível o registo da temperatura no interior da autoclave, assim como dos níveis de aquecimento e arrefecimento impostos ao sistema. O controlador possui três módulos indicadores, um da pressão no interior da autoclave, um da temperatura do forno e outro da velocidade de agitação. Os indicadores de pressão e de temperatura possuem um sistema de segurança que permite estabelecer um valor de pressão e de temperatura a partir do qual o forno é desligado automaticamente. A pressão é apresentada com uma resolução de 1 psi e uma precisão de 10 psi. O indicador de temperatura tem uma resolução de 1°C e uma precisão de 2°C. O indicador de velocidade de agitação pode apresentar valores de 0 a 1000 rpm, com uma resolução de 1 rpm e uma precisão de 5 rpm.



Figura 3.8. Controlador da autoclave.

3.2.2. Autoclave de 0,16 L

A autoclave com a capacidade de 0,16 L, construída em Hastelloy C276 por Parr Instruments, é apresentada na Figura 3.9. As condições máximas de temperatura e pressão em que esta autoclave pode operar são, respectivamente, 450°C e 34 MPa (5 000 psi).



Figura 3.9. Autoclave de 0,16 L da Parr Instruments

A tampa da autoclave é constituída por várias válvulas e acessórios, como se pode ver na Figura 3.9. Estes são seguidamente enumerados:

- Um termopar inserido numa bainha, a qual se estende até ao fundo do reactor;
- Um indicador de pressão, com um tubo de Bourdon em aço inox, que permite a medição da pressão dentro da autoclave;
- Uma válvula para entrada e saída do gás;
- Um disco de ruptura de segurança.

A selagem da autoclave é garantida por uma junta de grafite que encaixa entre a tampa e o corpo da autoclave.

A agitação é feita por um sistema basculante do forno, que está representado na Figura 3.10.



Figura 3.10. Forno com sistema basculante.

Nos estudos cinéticos foi utilizado um sistema com seis micro-autoclaves de 0,16 L.

3.3. Método experimental dos ensaios de Pirólise

3.3.1. Estudo do efeito das condições experimentais na pirólise de resíduos plásticos.

A autoclave foi carregada com os resíduos plásticos seleccionados, selada, purgada e pressurizada com azoto até se atingir o valor desejado para a pressão inicial. Em seguida foi aquecida até à temperatura de reacção escolhida e permaneceu a essa temperatura durante o tempo previamente estabelecido. Ao fim desse tempo foi arrefecida até à temperatura ambiente. A velocidade de aquecimento dependeu do tipo de polímero utilizado, da temperatura ambiente e das dimensões da autoclave utilizada. Para as autoclaves de 1 e 5 L, o seu valor médio foi de 6°C/min e para as de 0,16 L de 27°C/min.

Nas Figuras 3.11. e 3.12., apresentam-se as variações típicas de pressão e temperatura ao longo do ensaio na autoclave de 1L. As curvas apresentadas são referentes ao ensaio com poliestireno, a uma temperatura de reacção de 430°C, uma pressão inicial de 0,41 MPa e um tempo de reacção de 60 minutos contados a partir do momento em que se atinge 430°C. Durante os ensaios a variabilidade máxima da temperatura definida foi de ± 15 °C. Estes valores inviabilizaram a realização de ensaios com menor intervalo de temperatura.

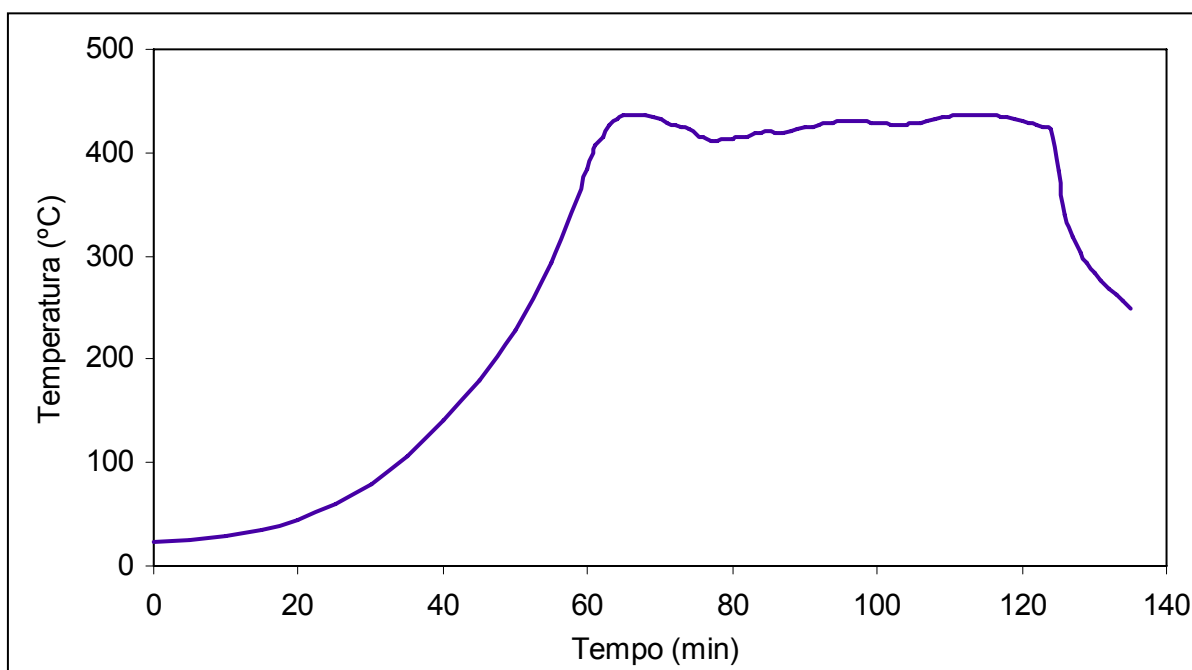


Figura 3.11. Evolução típica da temperatura no interior da autoclave de 1 L durante o ensaio.

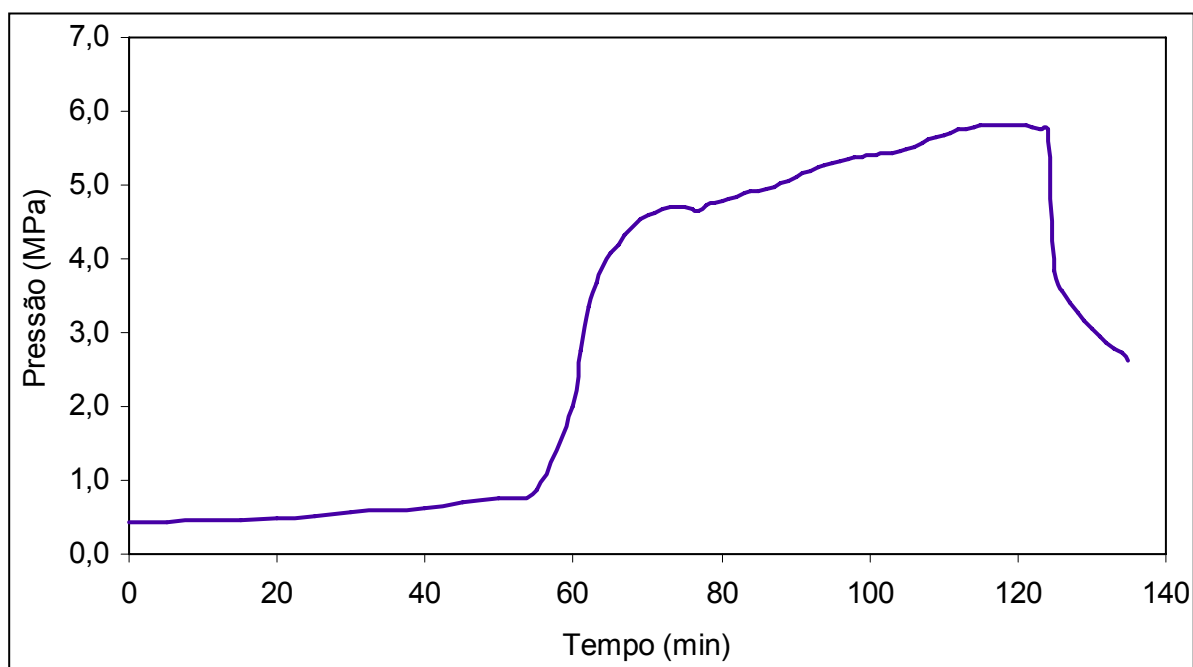


Figura 3.12. Evolução típica da pressão no interior da autoclave de 1 L durante o ensaio.

Como se pode verificar na Figura 3.12, a pressão aumentou com o aumento da temperatura até ser atingida a temperatura de ensaio (aproximadamente ao fim de 70 minutos). Assim que esta temperatura foi atingida foi necessário ligar o circuito de arrefecimento devido ao aumento de temperatura no interior da autoclave. No início da reacção verificou-se um aumento significativo da pressão, continuando esta a aumentar ao longo da reacção, mas mais lentamente. O máximo de pressão é atingido no fim do ensaio. No final do ensaio, quando o aquecimento foi desligado e o sistema de arrefecimento ligado, a pressão dentro da autoclave caiu abruptamente. A velocidade de arrefecimento diminuiu à medida que a diferença de temperatura entre o interior da autoclave e o exterior se tornou menor. Quando a autoclave atingiu a temperatura ambiente, foi despressurizada, sendo os gases recolhidos para um saco de amostragem de gases estanque e o seu volume medido. Os gases foram analisados por cromatografia gasosa e a sua densidade determinada. A autoclave foi então aberta e os produtos recolhidos, pesados e analisados.

Em seguida foi calculado o rendimento dos produtos e a conversão total. O rendimento dos produtos foi calculado pela razão entre a massa obtida para cada um dos produtos e a massa inicial de plástico. Os produtos finais obtidos foram compostos gasosos, líquidos e sólidos em condições normais de pressão e temperatura. A conversão total foi determinada pela razão entre a soma da massa de todos os produtos obtidos e a massa inicial de plástico.

No estudo do efeito do aumento de escala além das autoclave de 1 e 5 L, também foi utilizada uma de 0,16 L. O procedimento experimental foi idêntico ao atrás descrito.

3.3.2. Estudos cinéticos

Para este estudo foram utilizadas seis autoclaves de 0,16 L. As autoclaves foram carregadas com o resíduo plástico a estudar, seladas, purgadas e pressurizadas com azoto até o valor de 0,41 MPa ser atingido. Em seguida o forno foi aquecido até à sua temperatura máxima (900°C). Quando esta foi atingida a primeira autoclave foi colocada no forno e lá mantida até a temperatura de ensaio ser atingida no interior da autoclave. A velocidade de aquecimento dependeu do tipo de plástico utilizado e da temperatura ambiente. Após o tempo de reacção previamente estabelecido a autoclave foi retirada e mergulhada num banho de água e gelo, para arrefecer até à temperatura ambiente. Entretanto, uma nova autoclave foi colocada no forno mantendo-se o procedimento descrito anteriormente para todas as autoclaves variando apenas o tempo e temperatura de reacção. Quando a temperatura ambiente foi atingida as autoclaves foram despressurizadas sendo os gases recolhidos para um saco de amostragem e medido o seu volume. Os gases foram analisados por cromatografia gasosa. As autoclaves foram então abertas e os produtos recolhidos, pesados e analisados.

Nas Figuras 3.13 e 3.14, apresentam-se as variações típicas de temperatura e pressão ao longo do ensaio na autoclave com 0,16 L de capacidade. As curvas apresentadas são referentes ao ensaio com poliestireno, a uma temperatura de reacção de 400°C, uma pressão inicial de 0,41 MPa e um tempo de reacção de 10 minutos.

Como se pode verificar na Figura 3.14, tal como aconteceu nos ensaios nas autoclaves de 1 L e de 5 L de capacidade, a pressão também aumentou com o aumento da temperatura até ser atingida a temperatura de ensaio (aproximadamente ao fim de 17 minutos). Quando a temperatura de ensaio foi atingida foi necessário retirar as autoclaves do forno durante alguns segundos para evitar o aumento da temperatura no interior destas. No final do ensaio, quando a autoclave foi retirada e colocada num banho de água com gelo, a pressão dentro da autoclave caiu abruptamente.

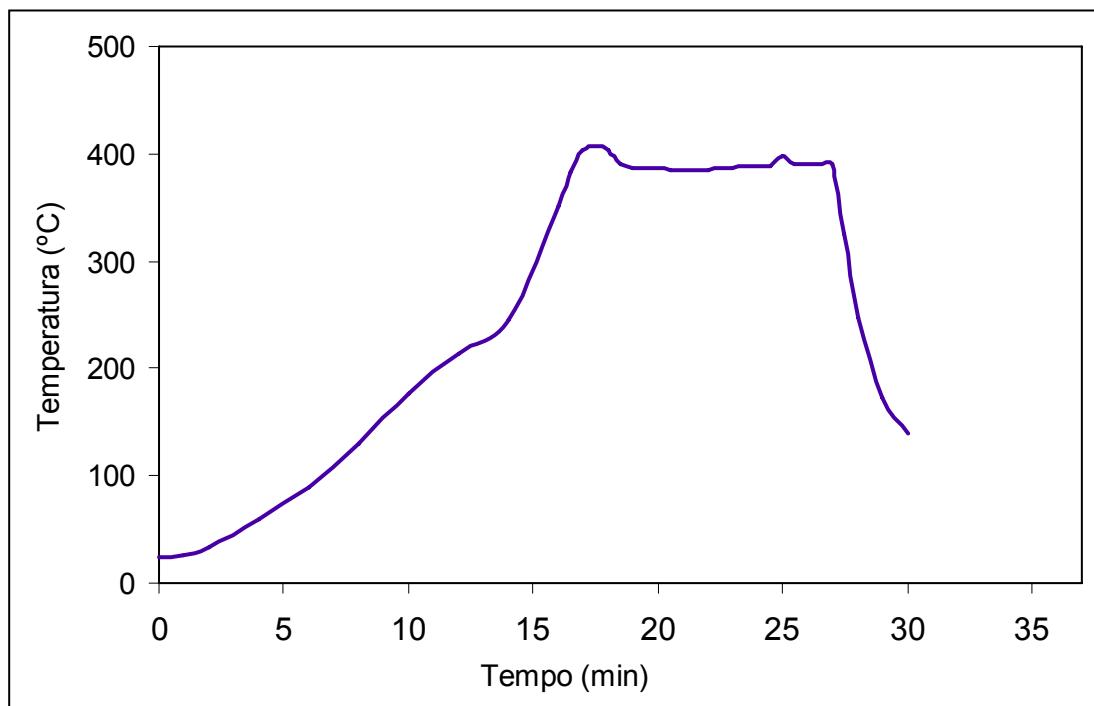


Figura 3.13. Evolução típica da temperatura no interior da autoclave de 0,16 L durante o ensaio.

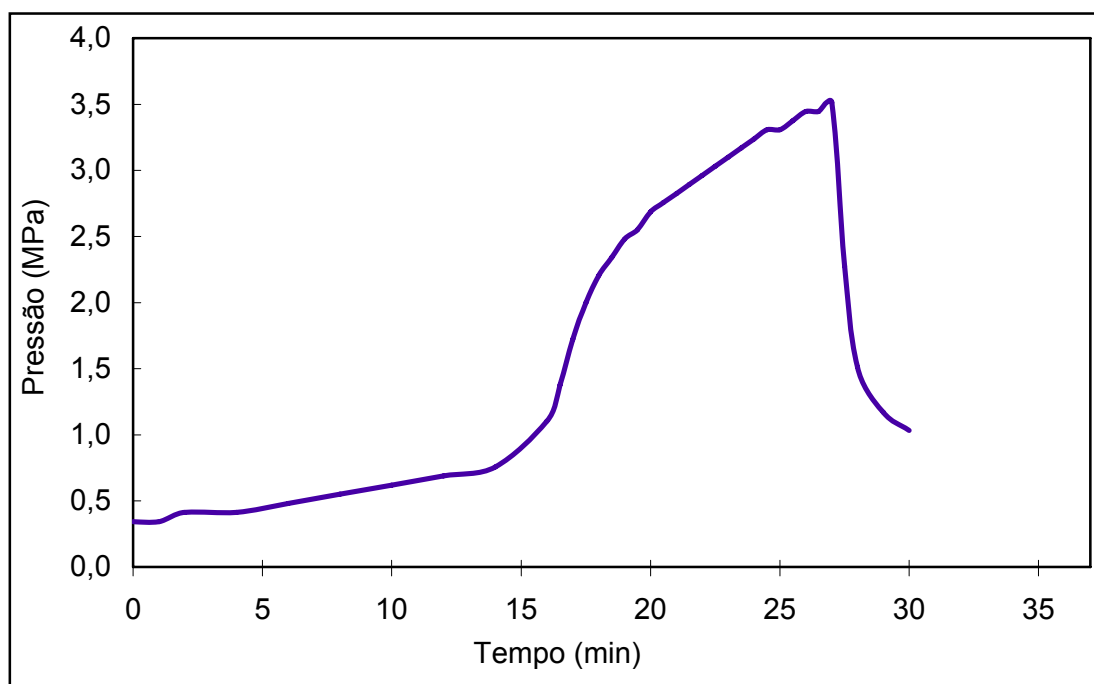


Figura 3.14. Evolução típica da pressão no interior da autoclave de 0,16 L durante o ensaio.

3.4. Análise dos produtos obtidos

3.4.1. Gases

A massa volúmica dos gases recolhidos foi determinada pela Norma IP 59 – Método C [191], utilizando o equipamento apresentado na Figura 3.15. No caso dos estudos cinéticos esta análise não foi possível devido ao baixo volume de gases produzido.

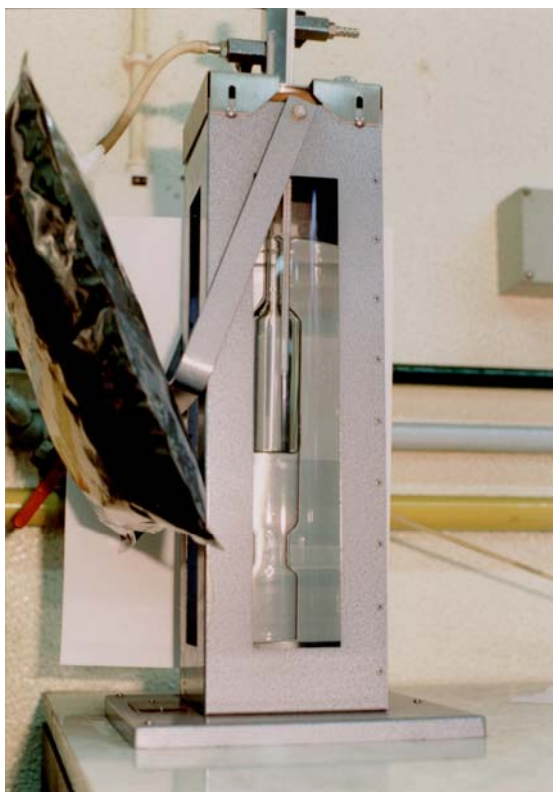


Figura 3.15. Densímetro de gases usado para determinar a massa volúmica do gás pela Norma IP 59 – Método C [191].

O princípio em que este método se baseia é o de que o tempo que volumes iguais de gases A e B levam a escoar através de um pequeno orifício, nas mesmas condições, é proporcional à raiz quadrada das suas massas volúmicas. Como tal, se for ignorada a presença de vapor de água nos gases A e B, pode utilizar-se a equação (3.1) [192]:

$$\frac{d_A}{d_B} = \frac{t_A^2}{t_B^2} \quad (3.1)$$

Mas se for assumido que os gases A e B estão saturados de vapor de água, então a massa volúmica calcula-se pela equação (3.2) [192]:

$$\frac{d_A}{d_B} = \frac{t_A^2}{t_B^2} + \left[\frac{0,627 P_v}{(P + 11 - P_v)} x \left(\frac{t_A^2}{t_B^2} \right) - 1 \right] \quad (3.2)$$

P_v – Pressão de vapor da água em mmHg; P – Pressão em mmHg;

t_A – Tempo de escoamento do gás A; t_B – Tempo de escoamento do gás B

d_A – massa volúmica do gás A ; d_B – massa volúmica do gás B

Os gases foram posteriormente analisados por cromatografia em fase gasosa, determinando-se o seu teor em hidrocarbonetos. Para a análise cromatográfica foi utilizando um cromatógrafo PU 4550 – Py Unicam e posteriormente a um HP 6890 – Hewlett-Packard, que se apresenta na Figura 3.16. Usaram-se duas colunas de enchimento, uma Molecular Sieves 5 A para a determinação do Azoto, do Hidrogénio e do Metano e uma Porapak Q para a determinação de hidrocarbonetos constituídos por dois a cinco átomos de carbono. O cromatógrafo HP 6890 estava equipado com uma válvula de amostragem de gases e com dois detectores, um DIC (Detector de Ionização de Chama) e um DCT (Detector de Condutividade Térmica) montados em série. A análise quantitativa dos hidrocarbonetos gasosos foi feita por calibração externa com misturas padrão de gases, através da comparação da área do pico de cada composto na amostra com a área de pico desse composto nas misturas de calibração. A análise de cada uma das misturas padrão e de cada amostra foi efectuada em duplicado, utilizando-se a média dos valores obtidos nas duas análises.

Para o cálculo da distribuição relativa dos compostos presentes nas amostras gasosas foi primeiro calculado o efeito da diluição em azoto (gás inerte utilizado na pirólise). Após este efeito ter sido contabilizado, foi calculada a distribuição relativa de cada composto na amostra, através do quociente entre a concentração de cada composto na amostra e o valor total da concentração de todos os compostos quantificados. Estes compostos foram depois agrupados em alcanos e alcenos.

Existem dois métodos para expressar o poder calorífico, que diferem apenas na inclusão ou não da água, inicialmente presente, como líquido de combustão. No cálculo do poder calorífico inferior (PCI) é considerado que os produtos de combustão permanecem em fase

gasosa (sem condensação do vapor de água) e para o cálculo do poder calorífico superior (PCS) os produtos da combustão são arrefecidos até à temperatura da mistura inicial, havendo condensação do vapor de água [193].

Com os resultados obtidos pela análise cromatográfica determinou-se o poder calorífico superior (PCS) do gás. Este foi calculado através da percentagem volumétrica de cada composto no gás e do PCS do composto individual, utilizando a seguinte equação [193]:

$$\begin{aligned} \text{PCS (kJ/m}^3\text{)} = & \% \text{ (v/v)}_{\text{metano}} \times \text{PCS}_{\text{metano}} + \% \text{ (v/v)}_{\text{etano}} \times \text{PCS}_{\text{etano}} + \\ & \% \text{ (v/v)}_{\text{etileno}} \times \text{PCS}_{\text{etileno}} + \% \text{ (v/v)}_{\text{propano}} \times \text{PCS}_{\text{propano}} + \% \text{ (v/v)}_{\text{propeno}} \times \text{PCS}_{\text{propeno}} + \\ & \% \text{ (v/v)}_{\text{butano}} \times \text{PCS}_{\text{butano}} + \% \text{ (v/v)}_{\text{buteno}} \times \text{PCS}_{\text{buteno}} + \% \text{ (v/v)}_{\text{pentano}} \times \text{PCS}_{\text{pentano}} + \\ & \% \text{ (v/v)}_{\text{penteno}} \times \text{PCS}_{\text{penteno}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

O índice de Wobbe (valor proporcional ao calor introduzido num queimador a uma pressão constante) foi calculado pela seguinte equação [194]:

$$W = \frac{\text{PCS}}{\sqrt{\text{densidade relativa ao ar}}} \quad (3.4)$$



Figura 3.16. Cromatógrafo em fase Gasosa, para análise de amostras gasosas.

3.4.2. Líquidos e sólidos

Relativamente aos outros produtos de reacção, separaram-se os líquidos dos sólidos (quando presentes) por decantação. Os líquidos foram em seguida separados em três fracções por destilação, segundo as normas NP 1336 [195] e ASTM D86 [196]. O equipamento utilizado é apresentado na Figura 3.17. A primeira fracção foi destilada até 150°C, a segunda entre 150 e 270°C. Foi também obtida uma fracção residual que não vaporizou até 270°C. Acima dos 270°C não foi possível a continuação da destilação, devido à decomposição dos compostos líquidos restantes.



Figura 3.17. Destilador para separação das fracções líquidas segundo as normas NP 1336 [195] e ASTM D86 [196].

O sólido foi extraído, primeiro com diclorometano e depois com tetrahidrofurano (THF). O equipamento utilizado na extração sólido/líquido está representado na Figura 3.18. Vários solventes foram testados, mas foram escolhidos o diclorometano e o THF devido a extraírem uma larga gama de hidrocarbonetos que devido ao seu peso molecular ainda podem ser analisados por GC. As duas primeiras fracções da destilação e as da extracção sólido/líquido foram depois analisadas por uma técnica hifenada de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS), para identificar os principais compostos presentes em cada fracção. O GC/MS utilizado foi um Trace MS da Thermo/Finnigan, apresentado na

Figura 3.19. Após esta identificação, os líquidos foram analisados por GC, para a determinação quantitativa dos seus compostos principais. Para esta análise cromatográfica foram utilizadas duas colunas capilares, uma PONA (dimetilpolisiloxano) para a fracção mais leve e uma DB-5 ((5%-fenil)-metilpolisiloxano) para a segunda fracção e para as fracções obtidas na extracção, montadas num cromatografo HP 6890 com injector split/splitless, dois detectores DIC (Detector de Ionização de Chama) e com amostrador automático (Figura 3.20).



Figura 3.18. Extractor sólido líquido.

Tal como nos gases, a quantificação dos compostos presentes nas amostra foi feita através de calibração externa com padrões. Esta calibração foi efectuada usando quatro misturas, para cada fracção, com diferentes concentrações (em percentagem volumétrica) conhecidas de padrões dos compostos a quantificar. Após a determinação da área de pico de cada composto nas misturas de calibração, foi construída uma recta de calibração para cada composto. A quantificação dos compostos presentes nas amostras foi feita por comparação da área de pico de cada composto na amostra com a área de pico desse composto nas misturas de calibração.

No cálculo das concentrações dos compostos presentes nas amostras líquidas foi, considerada a concentração de cada composto nas quatro fracções analisadas; esta foi depois somada para se obter a concentração de cada composto na amostra líquida total.

Estes compostos foram depois agrupados em alcanos, alcenos e aromáticos.



Figura 3.19. Cromatógrafo Gasoso associado a um Espectrômetro de Massa



Figura 3.20. Cromatógrafo Gasoso HP 6890 com amostrador automático.

Na Figura 3.21. está apresentado um esquema do processo analítico dos vários produtos obtidos.

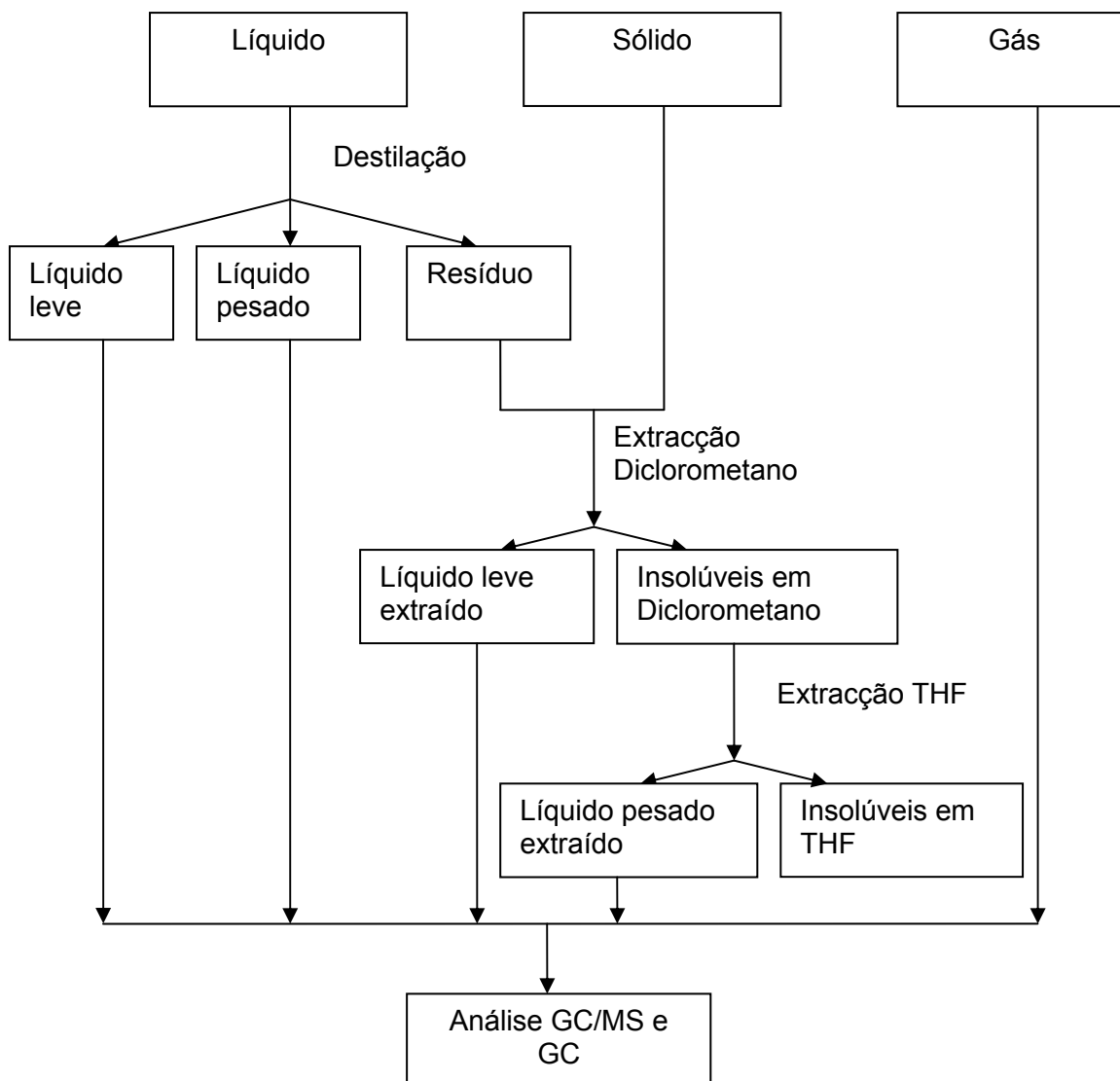


Figura 3.21. Esquema do processo analítico dos diversos produtos obtidos.

3.5. Teste à reprodutibilidade dos resultados obtidos

Não foi possível calcular os erros associados aos rendimentos das várias fracções porque as maiores causas de erro eram difíceis de contabilizar, nomeadamente perdas por evaporação e alterações nos volumes iniciais. As grandezas medidas (pesagens) eram as que apresentavam menores erros e consequentemente o cálculo de erros e respectiva propagação, feita com base nas pesagens efectuadas iria conduzir a erros menores do que os que poderiam existir.

Com o objectivo de verificar a reprodutibilidade dos ensaios efectuados foram realizados quatro ensaios com as mesmas condições experimentais, usando apenas o PS. As condições experimentais usadas foram: temperatura 430°C, pressão 0,14 MPa e tempo de reacção de 30 minutos. Na Tabela 3.2. são apresentados os desvios relativos dos rendimentos dos vários produtos obtidos, da conversão total e da composição relativa das fracções líquidas e gasosas.

Este desvio foi calculado pela equação (3.5).

$$\text{Desvio relativo} = \frac{\text{Valor da grandeza} - \text{Média}}{\text{Média}} \times 100 \quad (3.5)$$

Tabela 3.2. Cálculo do desvio relativo dos resultados obtidos para as mesmas condições experimentais.

	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio	Valor Médio
Rendimento de Gases (%)	3,7	4,2	4,2	3,7	4,0
Desvio Relativo (%)	(-7,5)	(+5,0)	(+5,0)	(-7,5)	(6,3)
Rendimento de Líquidos (%)	70,5	69,5	64,5	64,5	67,3
Desvio Relativo (%)	(+4,8)	(+ 3,3)	(- 4,1)	(- 4,1)	(4,1)
Rendimento de Sólidos (%)	24,0	23,0	23,5	21,0	22,9
Desvio Relativo (%)	(+4,9)	(+0,5)	(+2,7)	(-8,2)	(4,1)
Conversão Total (%)	98,2	96,7	92,7	89,2	94,2
Desvio Relativo (%)	(+4,3)	(+2,6)	(-1,6)	(-5,3)	(3,5)
Fracção Relativa de Alcanos Líquidos (%)	12,8	15,1	13,5	14,2	13,9
Desvio Relativo (%)	(-8,1)	(+8,7)	(-2,8)	(+2,2)	(5,5)
Fracção Relativa de Alcenos Líquidos (%)	3,1	3,9	3,3	3,1	3,3
Desvio Relativo (%)	(-4,9)	(+9,8)	(0,0)	(-4,9)	(5,0)
Fracção Relativa de compostos Aromáticos Líquidos (%)	84,1	81,5	83,2	82,7	82,9
Desvio Relativo (%)	(+1,5)	(-1,7)	(+0,4)	(-0,3)	(1,0)
Fracção Relativa de Alcanos Gasosos (%)	88,9	90,2	90,3	90,0	89,8
Desvio Relativo (%)	(-1,1)	(+0,3)	(+0,5)	(+0,2)	(0,5)
Fracção Relativa de Alcenos Gasosos (%)	11,1	9,8	9,7	10,0	10,2
Desvio Relativo (%)	(+9,3)	(-3,0)	(-4,4)	(-2,0)	(4,7)

A média dos desvios obtidos situou-se entre 0,5% e 6,3%, tendo-se, no entanto verificado, em alguns casos, desvios mais elevados, cerca de 10%. A média dos desvios mais elevada foi obtida para o rendimento dos compostos gasosos, uma vez que as perdas durante a manipulação dos gases foram maiores do que as verificadas para outros produtos. Por outro

lado, para as grandezas de menor valor absoluto os desvios foram mais elevados, pois como a sua percentagem é menor, e logo as pequenas perdas que possam existir durante a sua medição, recolha e análise são mais significativas.

Para tentar minimizar os erros experimentais foram tomadas várias medidas, tais como: rápida recolha dos composto líquidos para um recipiente estanque; armazenamento a baixa temperatura durante o menor tempo possível, tratamento rápido da amostra líquida e análise imediata das fracções obtidas após destilação desta amostra. Para tentar diminuir os erros da análise cromatográfica foram efectuadas repetições das análises e a recta de calibração foi feita com quatro diferentes concentrações de cada composto na gama dos valores esperados, procedendo-se, igualmente à repetição da análise das misturas de calibração.

Capítulo 4. Apresentação e discussão dos resultados

4.1. Introdução

O estudo da pirólise de plásticos foi iniciado com a análise do efeito dos parâmetros experimentais. Para tal, realizaram-se, vários ensaios variando o tempo, a temperatura de reacção e a pressão inicial, estudando cada um dos seguintes polímeros em separado: PE (mistura de PEAD e PEBD), PP e PS. Os plásticos utilizados neste trabalho eram provenientes de uma indústria de reciclagem de resíduos plásticos. Na Figura 4.1 encontram-se representados os monómeros e as unidades repetitivas constituintes destes polímeros.

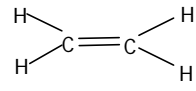
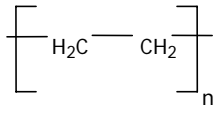
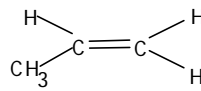
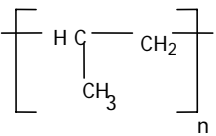
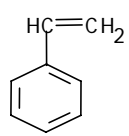
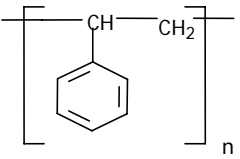
Monómero	Polímero
 Etileno = Eteno	 Polietileno
 Propileno = Propeno	 Polipropileno
 Estireno	 Poliestireno

Figura 4.1. Apresentação esquemática da estrutura dos monómeros e polímeros dos plásticos utilizados.

A análise dos resultados obtidos nestes estudos permitiu seleccionar os parâmetros experimentais mais favoráveis, os quais foram posteriormente usados no estudo do efeito da composição das misturas de plásticos no processo de pirólise e no estudo do efeito do aumento de escala.

Os produtos obtidos dividiram-se em três fracções principais, líquida, sólida e gasosa em condições normais de pressão e temperatura. Ao longo do trabalho estas definições vão ser mantidas. Os principais produtos finais foram compostos líquidos. Os rendimentos dos produtos gasosos foram sempre inferiores a 10% (m/m) e os sólidos foram detectados apenas quando foram usadas elevadas percentagens de PS tendo, o seu valor, sido sempre inferior a 30% (m/m).

Por último foram efectuados estudos cinéticos da pirólise destes três tipos de plásticos usados individualmente e de uma mistura equitativa destes. Os resultados experimentais foram comparados com os obtidos através de modelos reaccionais estabelecidos.

4.2. Efeito das condições experimentais

4.2.1. Efeito do tempo de reacção

No estudo do efeito do tempo de reacção na conversão total e nos rendimentos parciais dos produtos foram variados os tempos de reacção mantendo a temperatura e a pressão inicial constantes. A pressão inicial manteve-se em 0,41 MPa para todos os ensaios. Este estudo foi realizado para temperaturas de 400°C, 430°C e 450°C, sendo os resultados obtidos para o efeito do tempo de reacção idênticos para todas as temperaturas ensaiadas. Por este motivo, os resultados apresentados referem-se à temperatura de 430°C. Este estudo foi realizado para os três tipos de plásticos usados individualmente, PE, PP e PS.

O tempo de reacção foi considerado o tempo durante o qual a massa reaccional permaneceu à temperatura de ensaio. Não foi possível realizar ensaios com tempos de reacção inferiores a 10 minutos com o equipamento descrito no capítulo 3.1, uma vez que o erro associado a esta grandeza foi tanto mais significativo quanto menor o tempo de ensaio. Este erro deve-se à dificuldade em conseguir um controlo apertado do tempo de reacção, uma vez que a velocidade de aquecimento da autoclave pode apresentar uma pequena variação, pois depende de diversos factores tais como: temperatura inicial da autoclave, temperatura ambiente, material utilizado, etc.

4.2.1.1. Rendimento dos produtos

Na Figura 4.2. pode observar-se que independentemente do tipo de plástico usado, a formação de compostos gasosos aumentou com o tempo de reacção. Este aumento foi de 63% para os ensaios com PP, enquanto que, quando se utilizou PE ou PS o rendimento de compostos gasosos duplicou. O rendimento dos compostos líquidos diminuiu em média 8% e não se verificaram alterações apreciáveis no rendimento de compostos sólidos. Estes resultados poderão ser explicados pela quebra das ligações dos compostos com maior massa molecular que se formaram inicialmente (provavelmente líquidos, uma vez que não se verificaram alterações significativas na fracção sólida), dando origem a moléculas mais pequenas (gasosas).

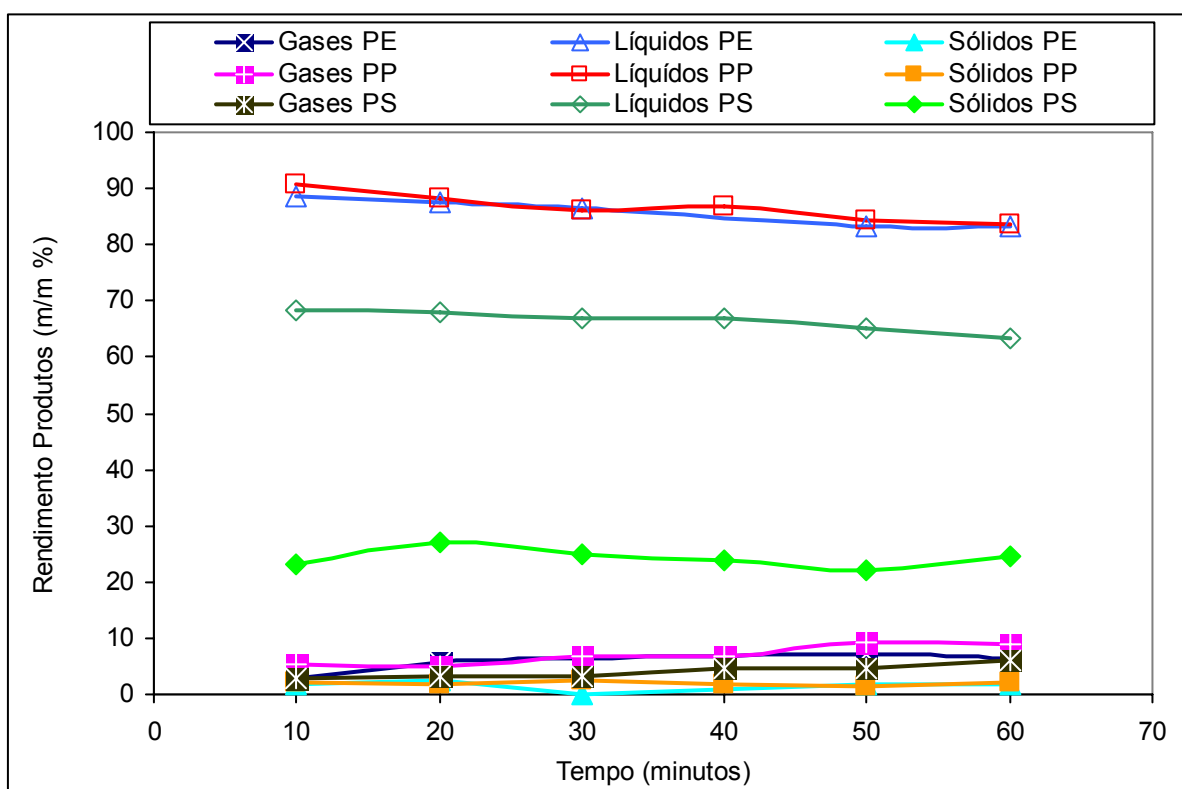


Figura 4.2. Efeito do tempo de reacção no rendimento dos produtos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

Os resultados obtidos para o PE, são concordantes com os observados por Mastral et al. [73], quando utilizaram um reactor de leito fluidizado continuamente alimentado a uma velocidade de $3\text{--}4\text{ gmin}^{-1}$. Estes autores investigaram o efeito do tempo de reacção no PEAD a cinco temperaturas diferentes entre 650°C e 850°C , utilizando tempos de residência médios entre 0,64 e 2,6 s e observaram, com o aumento do tempo de residência, um aumento significativo no rendimento de gases obtidos, com a consequente diminuição dos compostos líquidos, principalmente a temperaturas mais baixas.

A comparação com os resultados apresentados na literatura não foi possível para os outros tipos de plásticos, uma vez que não foram encontrados estudos do efeito do tempo de reacção na distribuição dos produtos.

4.2.1.2. Composição dos compostos gasosos

A análise cromatográfica da fracção gasosa permitiu identificar e quantificar os hidrocarbonetos presentes, os quais foram agrupados em alcanos e alcenos. Não se observaram alterações nítidas da composição dos hidrocarbonetos gasosos com a variação do tempo, independentemente do tipo de plástico usado como se pode verificar na Figura 4.3. Para todos os polímeros foi obtido um maior teor de alcanos que variou entre cerca de 70% para o PP e 95% para o PS. No entanto, na pirólise de PP foram detectados maiores teores de alcenos gasosos independentemente do tempo de reacção utilizado.

Como se pode verificar nas Figuras 4.4. a 4.6. foi detectada a presença de metano, etano, etileno, propano, propeno, butano, isómeros de butano e alguns compostos constituídos por cinco átomos de carbono. Independentemente do plástico usado, os compostos presentes em maior concentração foram o metano e o etano, espécies com menor massa molecular, o que poderá indicar que as reacções entre as espécies intermediárias resultantes da quebra de ligações não foi favorecida. Walendziewski [121], também obteve uma fracção gasosa constituída por uma mistura de alcanos e alcenos desde metano a compostos com cinco átomos de carbono, quando estudou a degradação do PEAD, utilizando um reactor tubular com alimentação em contínuo, temperaturas entre 420 e 440°C , e um tempo de reacção de 100 h.

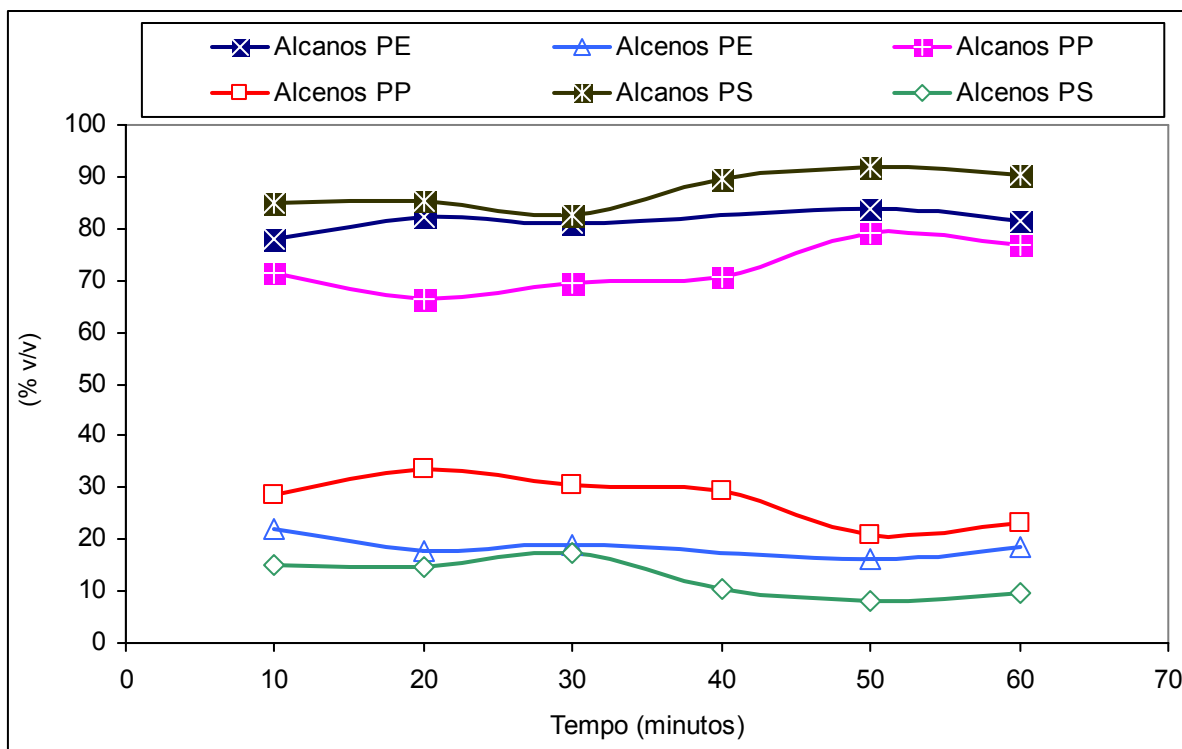


Figura 4.3. Efeito do tempo na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

O efeito do tempo de reacção na distribuição relativa de alguns dos hidrocarbonetos gasosos não foi clara. No entanto, quando foi usado o PE, o aumento do tempo de reacção parece ter favorecido a presença de compostos mais leves, nomeadamente o metano e o etano, enquanto que para tempos de reacção mais curtos a concentração dos compostos com maior número de átomos de carbono aumentou. Estes resultados podem ser explicados pela quebra de ligações nos compostos com maior número de átomos de carbono, com o aumento do tempo de reacção, formando-se assim compostos com menor massa molecular, uma vez que a cadeia do polietileno é linear, as ligações têm energia semelhante, sendo por isso mais provável que se formem primeiro compostos com massa molecular mais elevada, e só com o aumento do tempo de reacção se dê a subsequente quebra de ligações e se forme o metano. Esta tendência também foi observada por Mastral et al. [73], quando estudaram o efeito do tempo de reacção na composição da fracção gasosa da pirólise de PEAD a cinco temperaturas diferentes entre 650°C e 850°C. Assim, observaram um aumento na concentração de metano e uma diminuição na de compostos com três a cinco átomos de carbono, quando aumentaram o tempo de residência de 0,64 para 2,6 s.

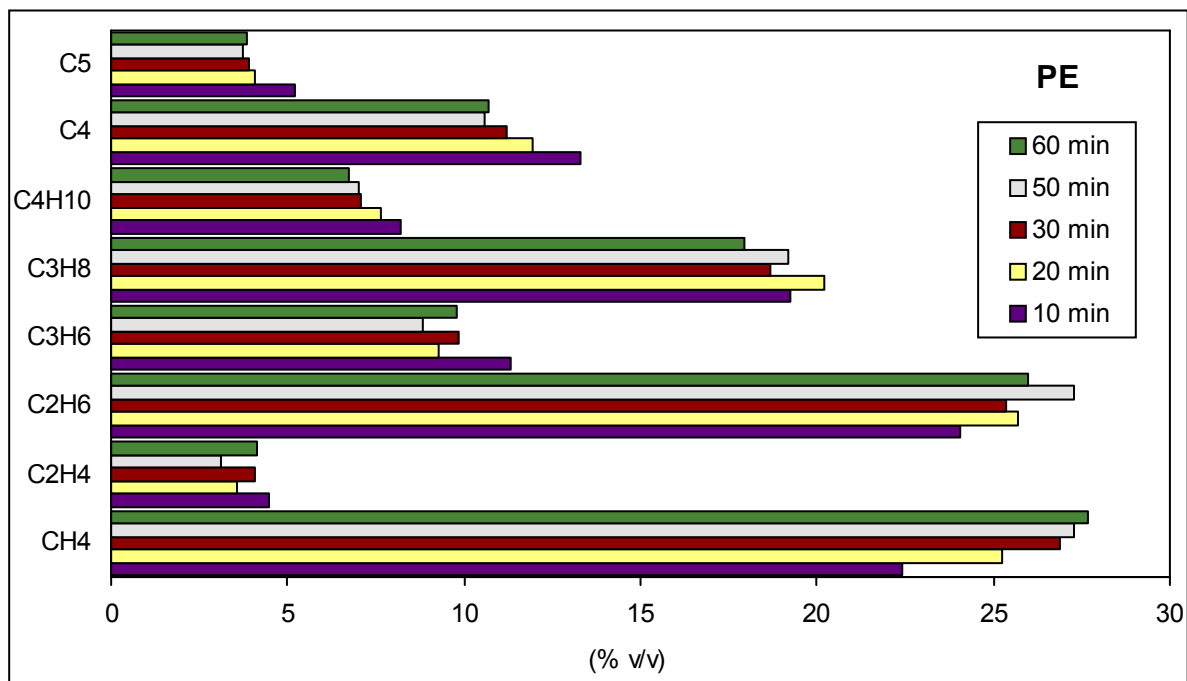


Figura 4.4. Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PE, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

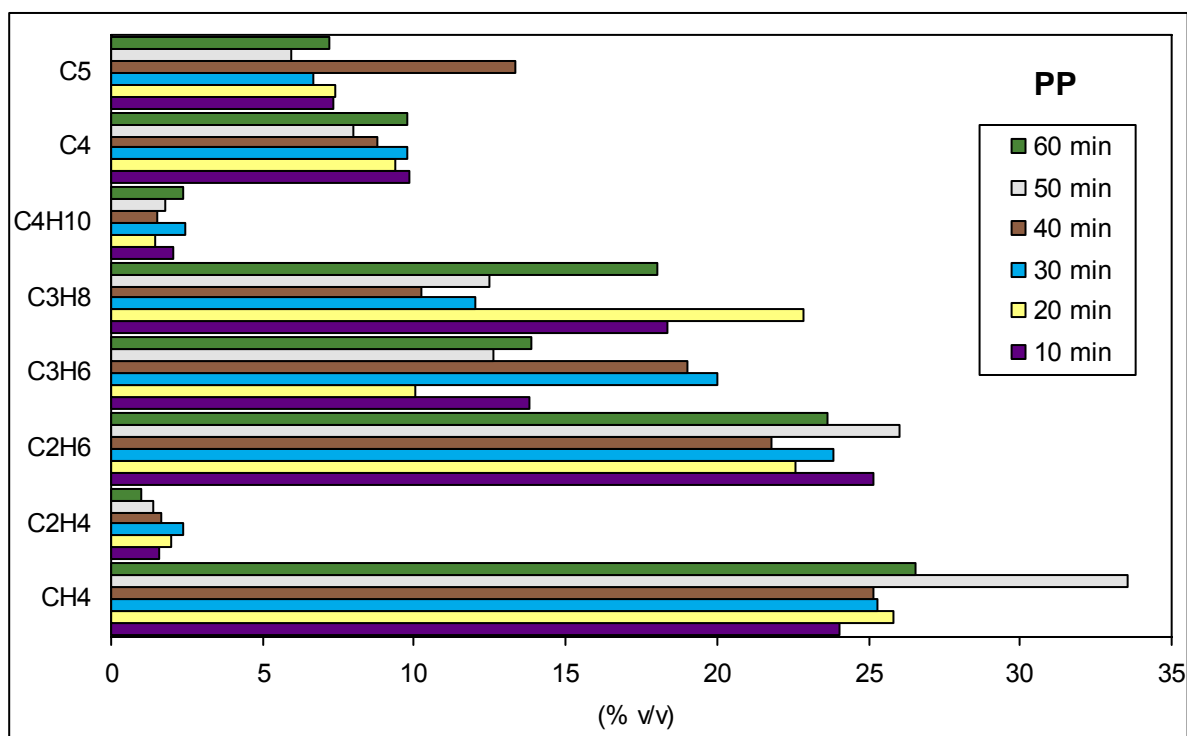


Figura 4.5. Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PP, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

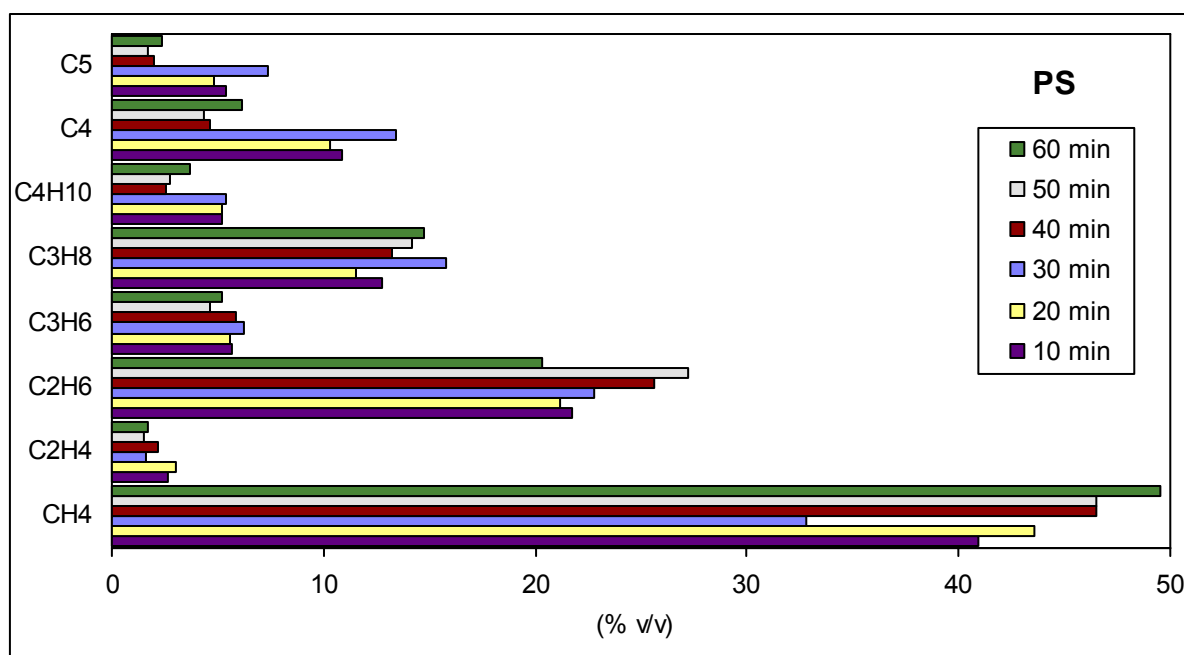


Figura 4.6. Efeito do tempo na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados na pirólise de PS, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

Relativamente ao PP e ao PS, o efeito do tempo na composição da fracção gasosa não foi clara, uma vez que não se verificou uma tendência definida na concentração dos compostos gasosos com o aumento do tempo de reacção. Os resultados obtidos para estes dois tipos de plástico não puderam ser comparados como os da literatura, uma vez que não foram encontrados estudos do efeito do tempo de reacção na composição da fracção gasosa obtida na pirólise destes.

Com o objectivo de comparar as características do gás produzido na pirólise dos resíduos plásticos com a do gás natural e gás de cidade e de identificar as suas possíveis utilizações, foram também determinados, o índice de Wobbe, o poder calorífico superior (PCS) e a massa volúmica. Como se pode verificar pela observação das Figuras 4.7 a 4.9, o poder calorífico superior (PCS) variou entre 64 e 87 MJ/m³ e a massa volúmica entre 1,32 e 1,19 kg/m³. Quando o PE foi estudado, verificou-se uma diminuição do valor destes dois parâmetros com o aumento do tempo de reacção, o que está de acordo com a composição do gás. Relativamente ao PP e ao PS a influência do aumento do tempo de reacção não foi clara, tendo-se, no entanto, verificado uma tendência decrescente com o aumento do tempo de reacção para tempos inferiores a 30 minutos. Na pirólise de PS o valor de PCS e da massa volúmica mantiveram-se constantes para tempos de reacção superiores a 30 minutos.

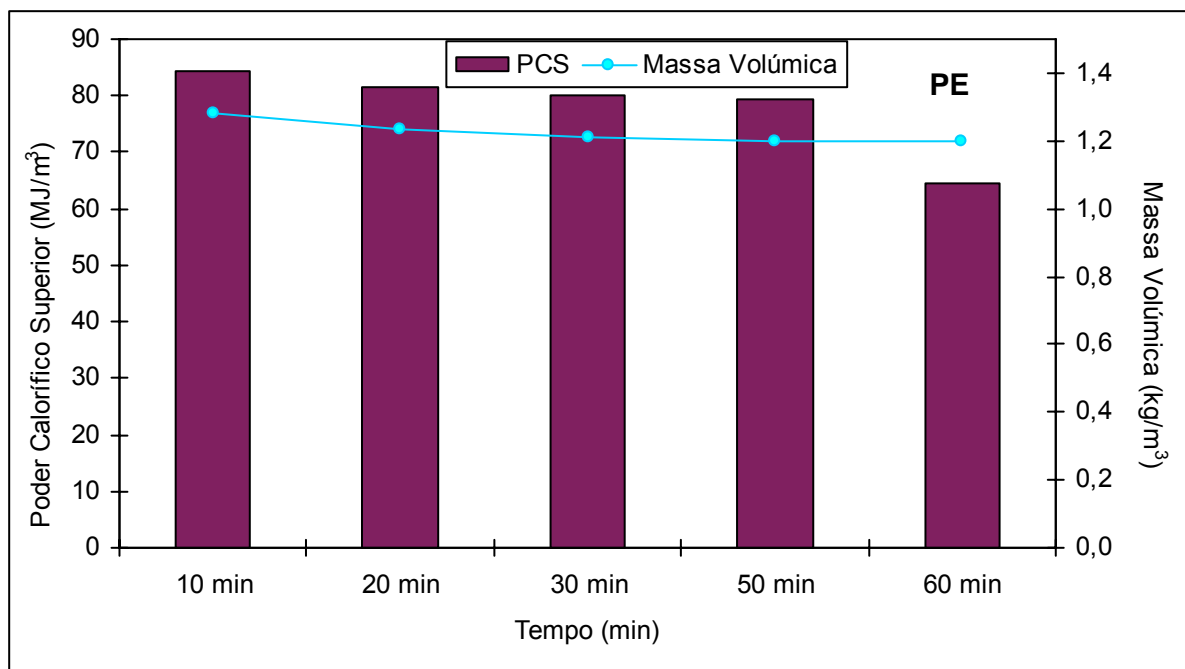


Figura 4.7. Efeito do tempo no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos formados na pirólise de PE, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

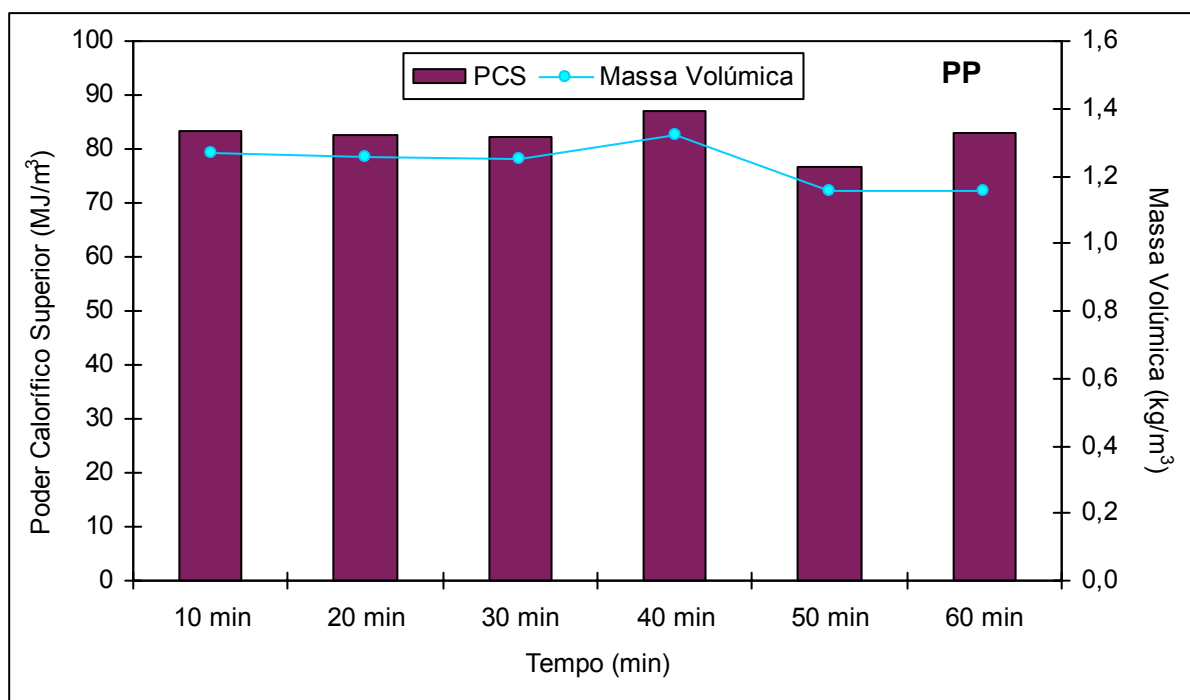


Figura 4.8. Efeito do tempo no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos formados na pirólise de PP, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

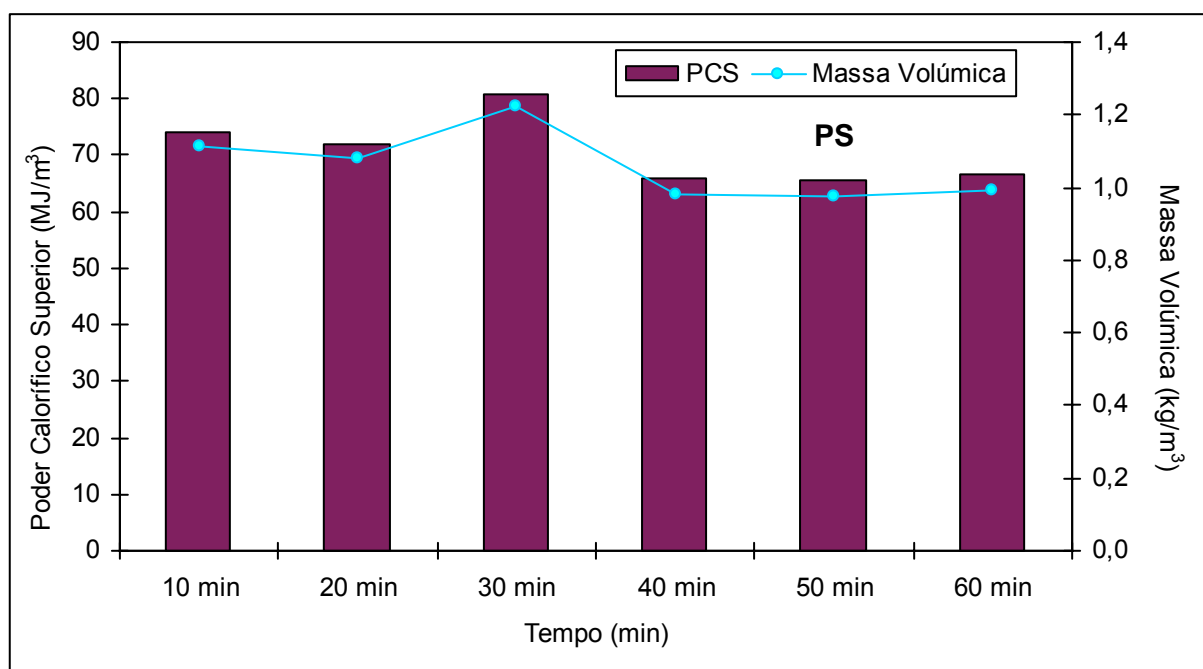


Figura 4.9. Efeito do tempo no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos formados na pirólise de PS, para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

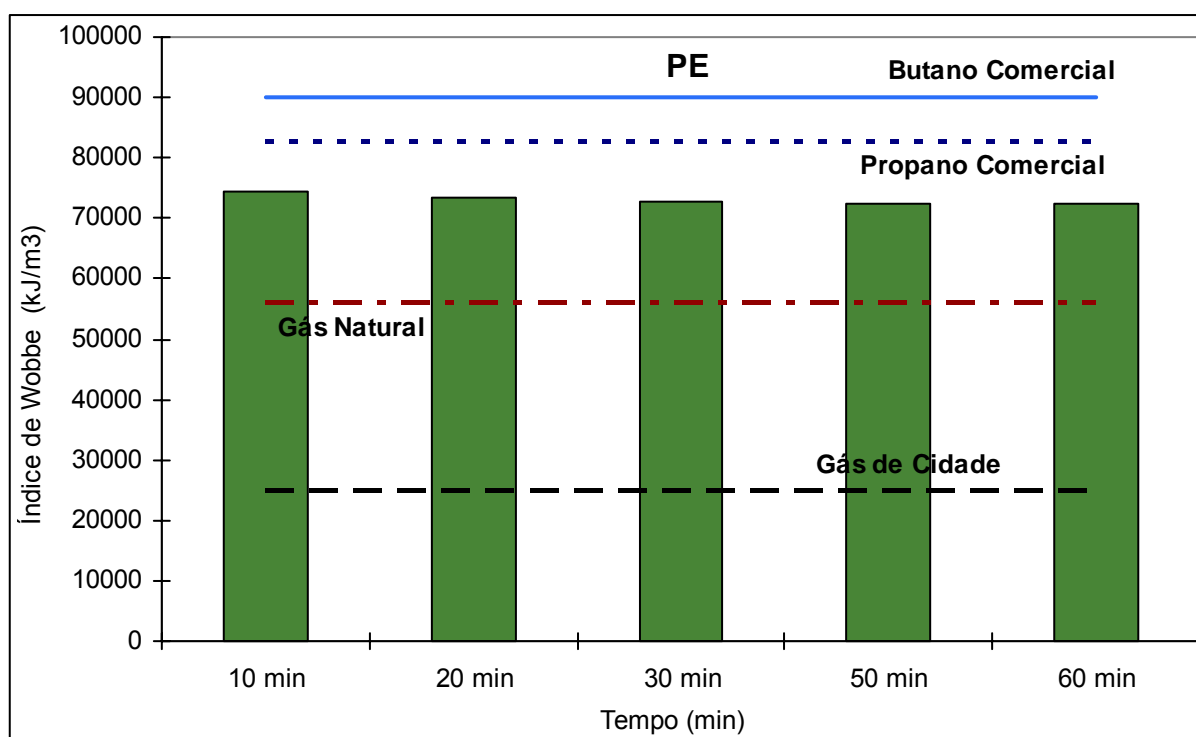


Figura 4.10. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado na pirólise de PE e dos combustíveis típicos para os diferentes tempos de reacção. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

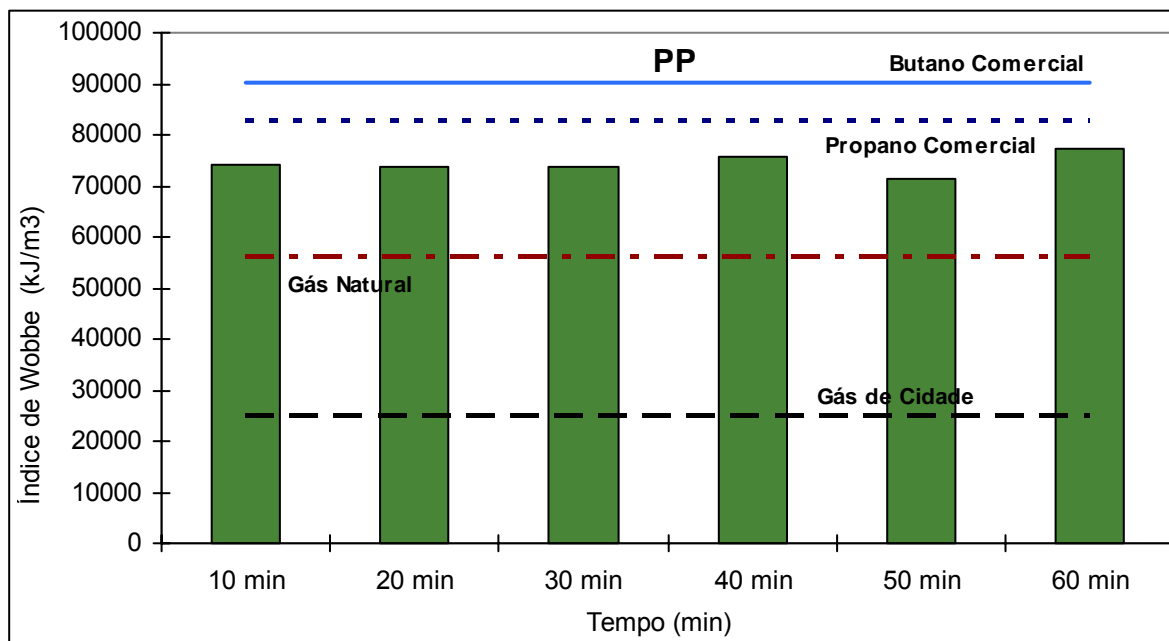


Figura 4.11. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado na pirólise de PP e dos combustíveis típicos para os diferentes tempos de reacção. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

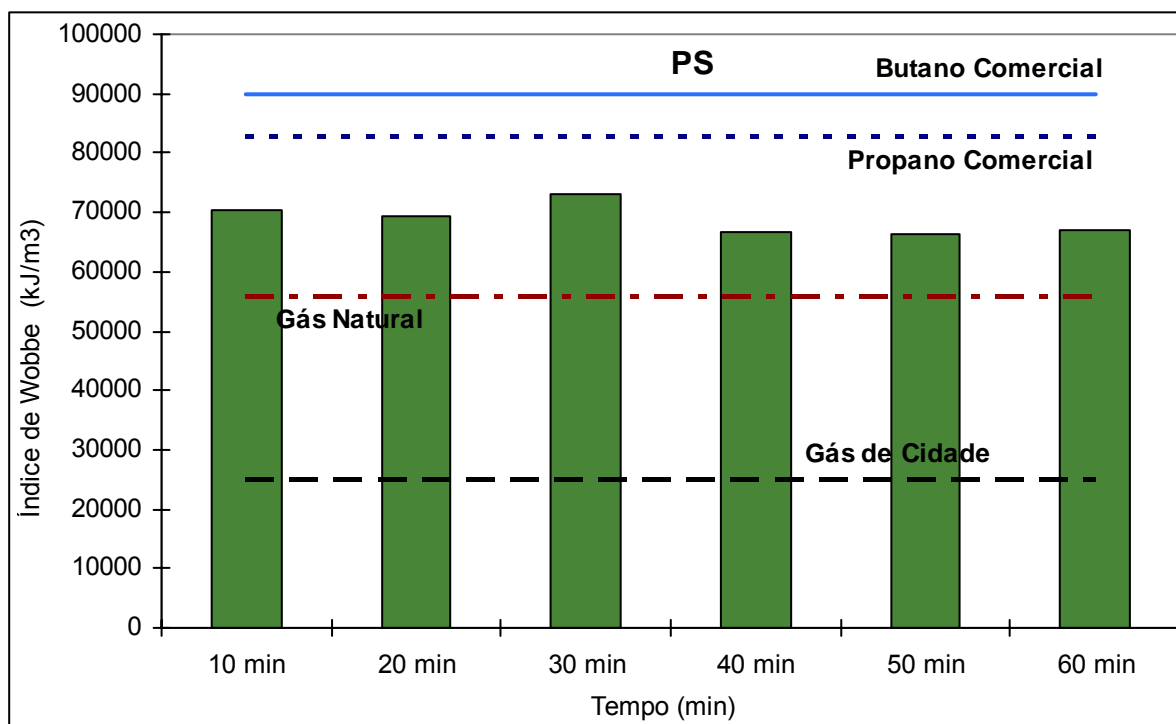


Figura 4.12. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado na pirólise de PS e dos combustíveis típicos para os diferentes tempos de reacção. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

Relativamente ao índice de Wobbe, este encontra-se, independentemente do plástico entre os valores do gás natural e do propano comercial, como pode ser verificado na Figuras 4.11 a 4.13.

4.2.1.3. Composição dos compostos líquidos

Os compostos líquidos da pirólise foram destilados segundo as normas NP 1336 [195] e o método ASTM D86 [196] e as curvas de destilação obtidas são apresentadas nas Figuras 4.13 a 4.15. Todas as curvas de destilação obtidas estão posicionadas entre as curvas típicas da gasolina e do gasóleo. Quando foram atingidas temperaturas acima dos 270°C os compostos líquidos restantes começaram a decompor-se libertando fumos negros o que impediu a continuação da destilação. O resíduo final apresentava uma cor negra e elevada viscosidade o que dificultou e, em alguns casos, impediu a sua remoção para posterior análise e determinação do seu volume final.

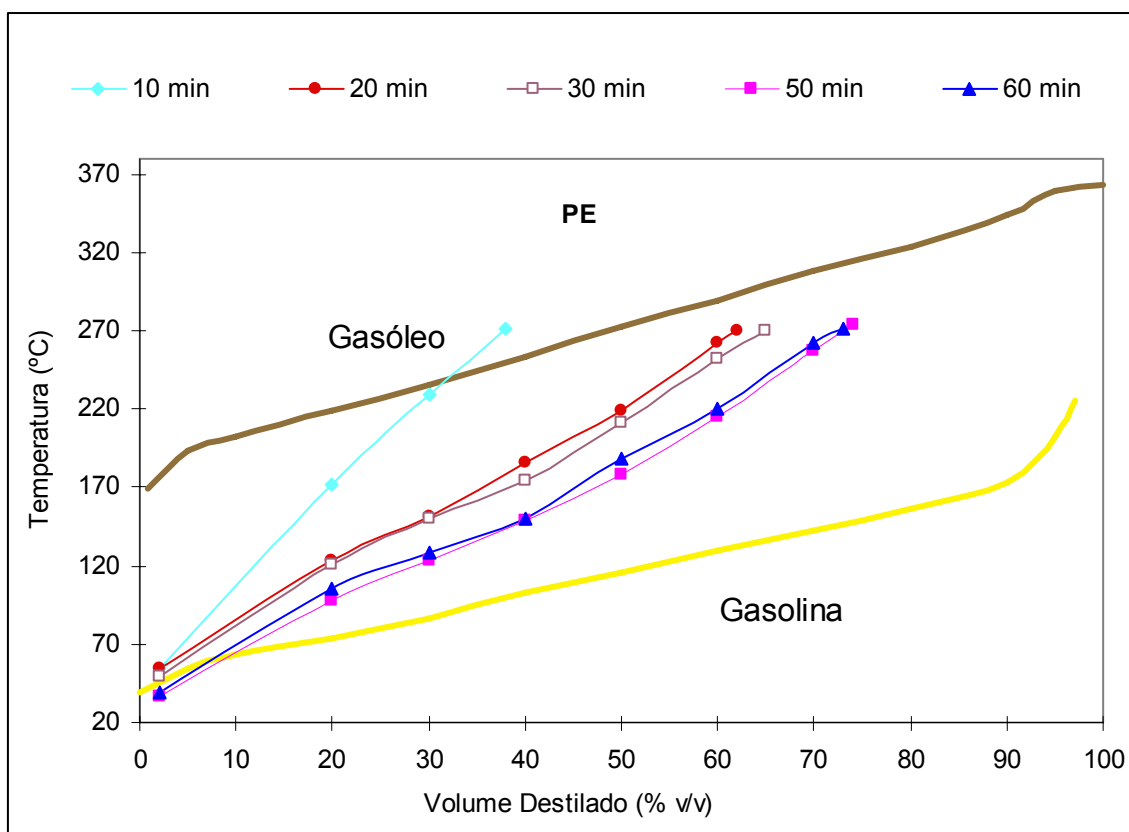


Figura 4.13. Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos líquidos formados na pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

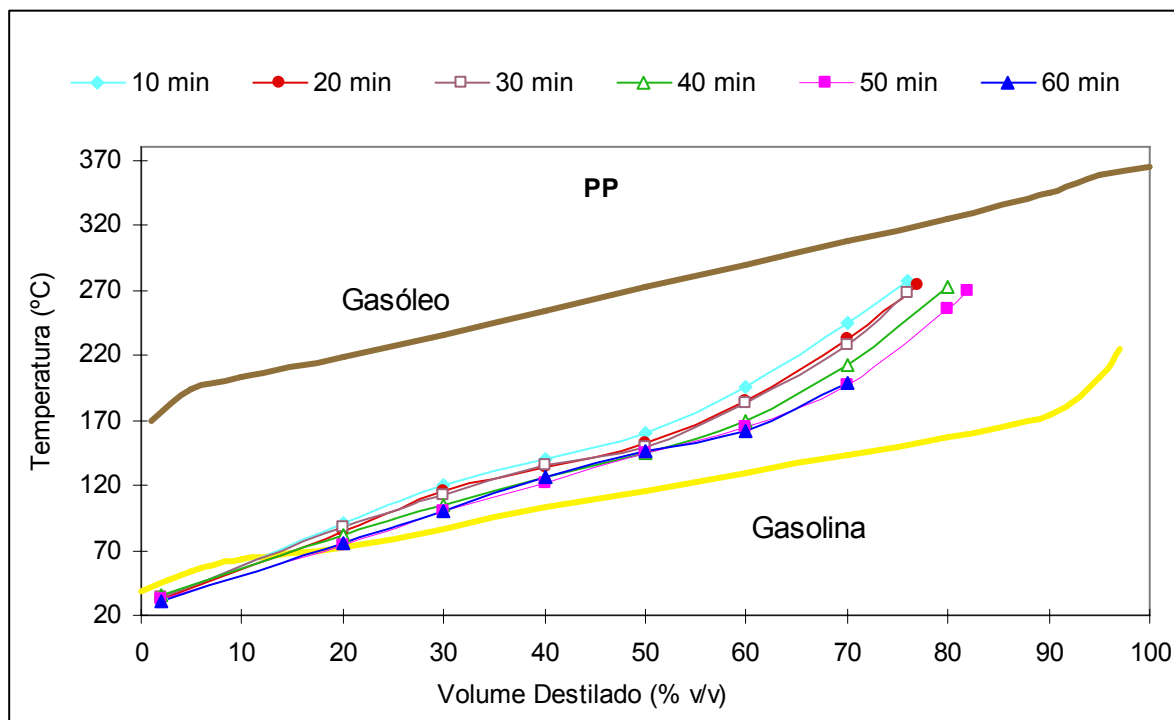


Figura 4.14. Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos líquidos formados na pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

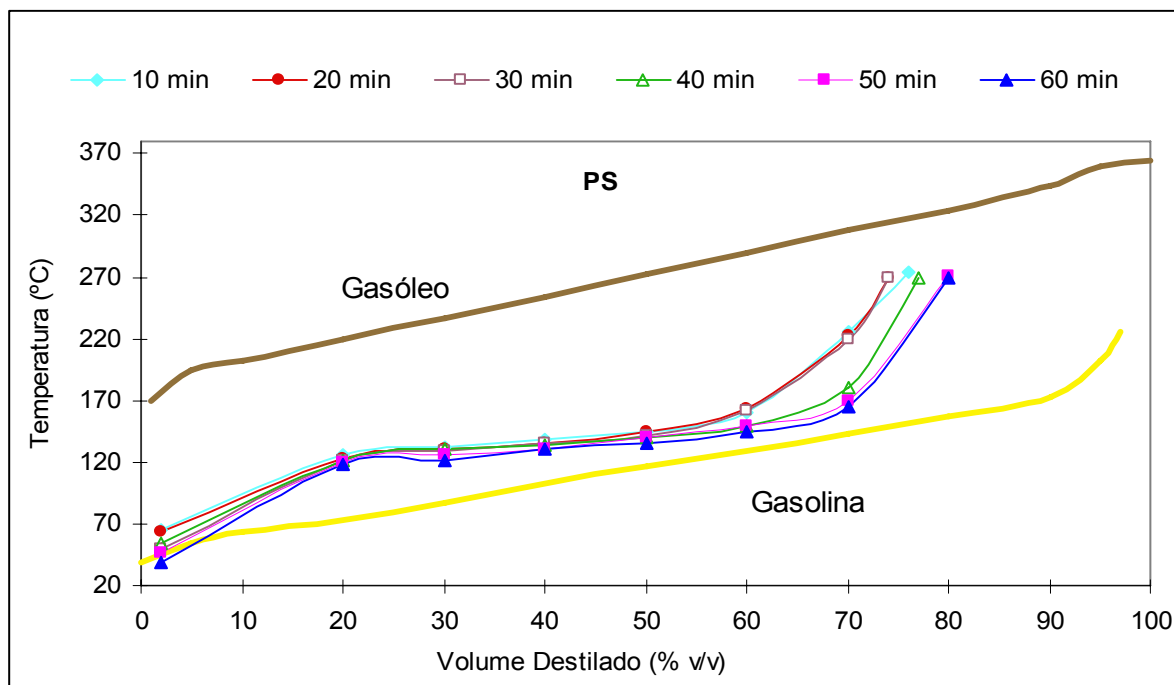


Figura 4.15. Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos líquidos formados na pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

Na pirólise de PE, a percentagem de compostos líquidos com ponto de ebulição inferior a 270°C variou de 38% a 74% (v/v) aumentando com o aumento do tempo de reacção (Figura 4.13), o que poderá indicar que, para tempos de reacção mais curtos, tal como se verificou nos compostos gasosos, a fracção líquida é constituída por compostos com maior massa molecular.

Como se pode verificar, nas Figuras 4.14 e 4.15 não se verificaram alterações significativas na curva de destilação dos líquidos formados na pirólise de PP e PS com o aumento do tempo de reacção, tendo a percentagem de compostos líquidos com ponto de ebulição inferior a 270°C variado de 70% a 82% (v/v) e de 74% a 80% (v/v) respectivamente.

Após a análise cromatográfica e quantificação de todos os compostos líquidos identificados, estes foram agrupados em alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Optou-se por representar a distribuição relativa destes grupos de compostos na fracção líquida que destilou até 270°C, uma vez, que esta fracção poderá, eventualmente ter um maior interesse comercial. A Figura 4.16 apresenta o efeito do tempo de reacção na distribuição relativa de cada tipo de composto na fracção líquida (que destilou até 270°C) obtida na pirólise dos três tipos de plástico. Na composição dos líquidos, tal como se pode observar na Figura 4.16, o efeito do tempo de reacção foi diferente consoante o tipo de plástico usado. Para o PE verificou-se que, com o aumento do tempo de reacção ocorreu a diminuição da concentração de alcenos em aproximadamente 50% e o aumento da concentração dos alcanos, não se tendo verificado alterações significativas na concentração de compostos aromáticos, que foram os formados em menores quantidades. Estes resultados poderão, eventualmente, ser explicados pela conversão de alcenos em alcanos com o aumento do tempo de reacção. Na fracção líquida obtida por pirólise de PP, a formação de alcenos sofreu um decréscimo de 65% com o aumento do tempo de reacção, tendo a concentração de alcanos aumentado 19% e a dos compostos aromáticos cerca de duas vezes e meia. No entanto, com o aumento do tempo de reacção de 50 para 60 min, esta tendência de acréscimo de compostos aromáticos e diminuição de alcenos inverteu-se. Na pirólise de PS o aumento do tempo de reacção diminuiu a concentração de alcenos em 9%, aumentou a dos compostos aromáticos em 4%, e a dos alcanos em 33%, até ao ensaio de 50 minutos. No ensaio mais longo, esta tendência inverteu-se. Na Figura 4.16 pode observar-se que as concentrações mais elevadas de compostos aromáticos foram obtidas em presença de PS e que estes valores foram muito superiores aos obtidos em presença dos outros plásticos estudados. Estes resultados podem ser explicados pela presença do anel benzénico na estrutura do PS, cujas ligações, devido à sua elevada estabilidade não são facilmente quebradas.

As Figuras 4.17 a 4.19 mostram que a fracção de alcanos é constituída por uma mistura complexa de compostos contendo desde 5 a 20 átomos de carbono. Foram detectados principalmente alcanos lineares, nomeadamente n-pentano, n-hexano e n-heptano. Para a maioria dos ensaios a concentração de alcanos diminuiu com o aumento do número de átomos de carbono que os constituíam.

A composição dos produtos líquidos obtidos por degradação térmica do PE foi estudada por vários autores [49]. A análise cromatográfica dos produtos líquidos obtidos por degradação térmica do PE a 420°C e com um tempo de reacção de 90 minutos, mostrou que a maioria dos compostos presentes são constituídos por 5 a 22 átomos de carbono. Walendziewski [121], também obteve uma fracção líquida constituída por uma mistura de alcanos e alcenos com cinco a vinte e cinco átomos de carbono quando estudou a degradação do PEAD, utilizando um reactor tubular com alimentação em contínuo, temperaturas entre 420 e 440°C, e um tempo de reacção de 100 h.

No estudo do efeito do aumento do tempo de reacção na pirólise de PE, não se verificou uma influência clara deste parâmetro na concentração dos alcanos lineares, para tempos de reacção superiores a 10 minutos, no entanto, no ensaio com o tempo de reacção de 50 minutos houve um aumento na concentração dos alcanos mais leves, nomeadamente no n-pentano, n-hexano e n-heptano, como se pode verificar na Figura 4.17. Quando foi utilizado o tempo de reacção mais curto, verificou-se que a percentagem de todos alcanos identificados (menor massa molecular) foi bastante menor. Estes resultados parecem indicar que a formação de compostos de cadeia mais longa (mais de vinte átomos de carbono) foi, provavelmente, favorecida. A formação de compostos com maior massa molecular, poderá dever-se ao facto de, nestas condições experimentais, a energia fornecida ao sistema não ter sido suficiente para quebrar um maior número de ligações carbono-carbono, o que originaria a formação de alcanos com menor número de átomos de carbono. Com o aumento do tempo de reacção para 20 minutos a quebra de ligações foi mais extensa, com formação de alcanos mais leves. Para tempos de reacção maiores as alterações observadas na concentração destes compostos não foi significativa o que poderá indicar que foi atingido o equilíbrio.

Na pirólise de PP, como se pode verificar na Figura 4.18, a influência do tempo de reacção não foi muito clara, uma vez que as alterações observadas não se mantiveram ao longo do tempo. O composto presente em maior concentração foi o n-pentano, que atingiu o seu maior valor no ensaio de 60 minutos e o menor no ensaio de 50 minutos. Notou-se na concentração deste composto, uma tendência decrescente até aos 50 minutos, mas no

ensaio mais longo o seu valor triplicou, passando de 5% (v/v) para 17% (v/v). O facto da concentração deste composto diminuir com o aumento do tempo de reacção poderá indicar que o aumento deste parâmetro favoreceu a reacção entre compostos mais leves formando-se compostos com maior número de átomos de carbono. Relativamente aos alcanos lineares com seis a dez átomos de carbono verificou-se que a sua presença só foi significativa no ensaio de 50 minutos.

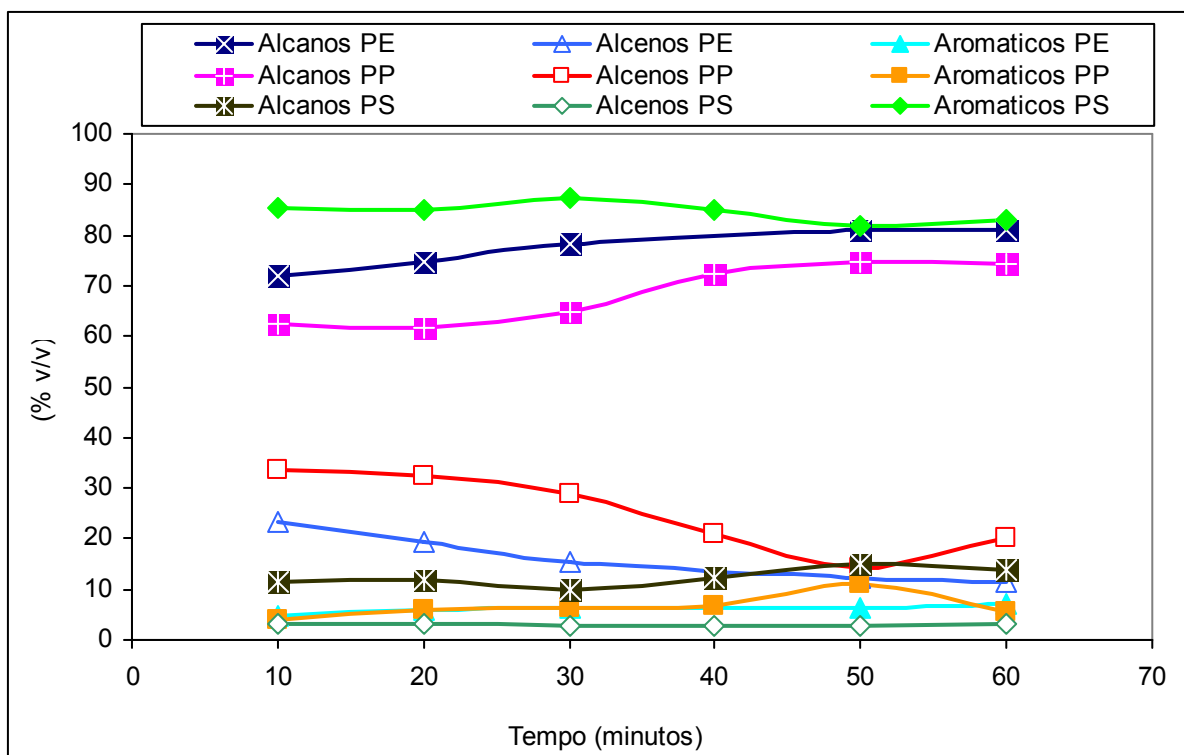


Figura 4.16. Efeito do tempo na distribuição relativa dos compostos líquidos formados por pirólise de PE, PP e PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

No caso do PS, a percentagem de compostos identificados foi bastante superior à obtida para os outros dois tipos de plásticos, cerca de 50% (v/v). A concentração de alcanos lineares detectada foi muito baixa. Verificou-se que para tempos de reacção mais elevados (acima de 30 minutos) a presença de alcanos com menos átomos de carbono (cinco a oito) é mais notória, enquanto que para tempos mais baixos verifica-se um aumento na concentração de alcanos com maior número de átomos de carbono. No ensaio de 30 minutos verificou-se uma concentração muito baixa de n-pentano, n-hexano e n-heptano e uma concentração maior de n-nonano e n-decano (Figura 4.19). Esta baixa concentração de alcanos poderá ser explicada pela presença do anel benzénico na estrutura do PS, cuja

quebra das suas ligações não é favorecida. Assim, os alcanos formados podem ter tido origem na combinação de pequenos radicais que se libertaram da cadeia polimérica.

Relativamente aos alcanos cíclicos e ramificados, a sua concentração foi sempre inferior a 1,0% (v/v) excepto quando foi utilizado PP, cujo valor de 2-metilpentano chegou aos 5,1% (v/v) no ensaio de 60 minutos. Não se verificou uma influência clara do tempo de reacção na concentração destes compostos qualquer que tenha sido o plástico utilizado, como se pode observar nas Figuras 4.20 a 4.22. Apenas se verificou que no caso do PP a formação do 2-metilpentano foi favorecido no ensaio de 60 minutos e no caso do PS, a concentração do ciclohexano foi bastante mais elevada no ensaio de 50 minutos. A análise da fracção líquida formada nestes dois ensaios foi repetida, tendo os resultados obtidos sido idênticos.

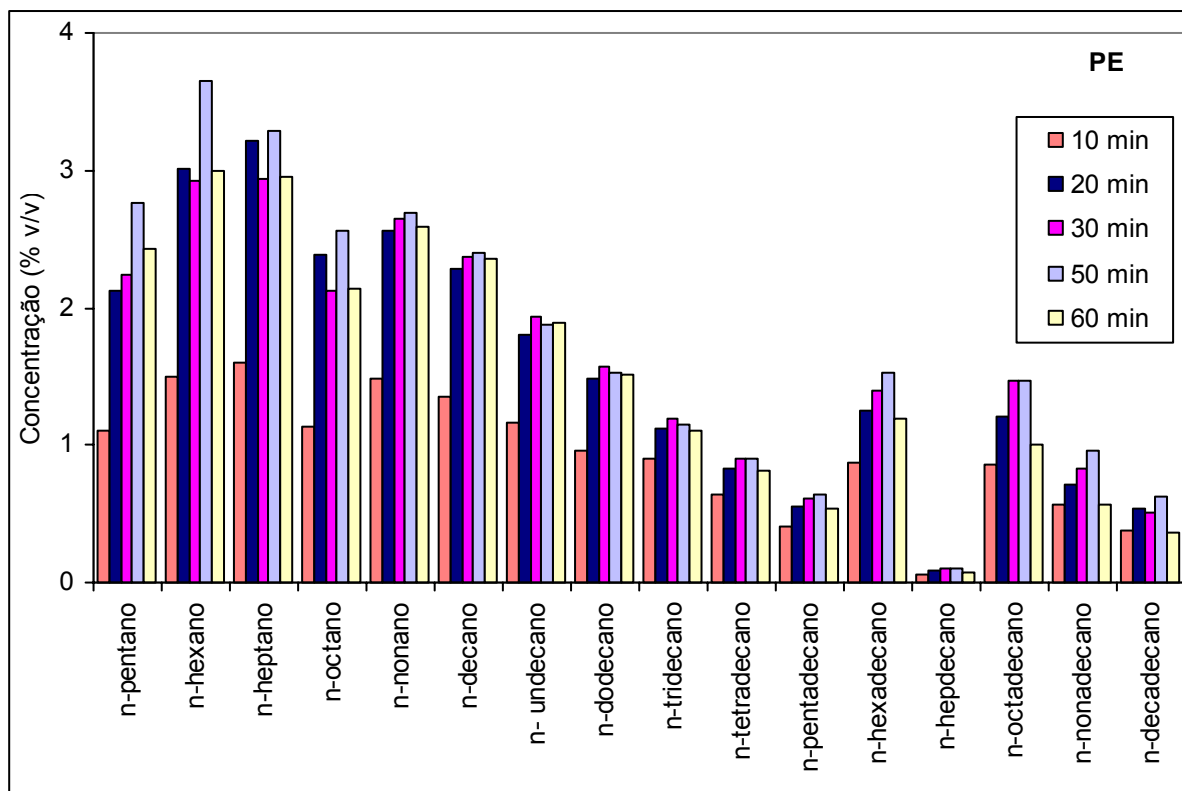


Figura 4.17. Efeito do tempo na concentração dos alcanos lineares na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

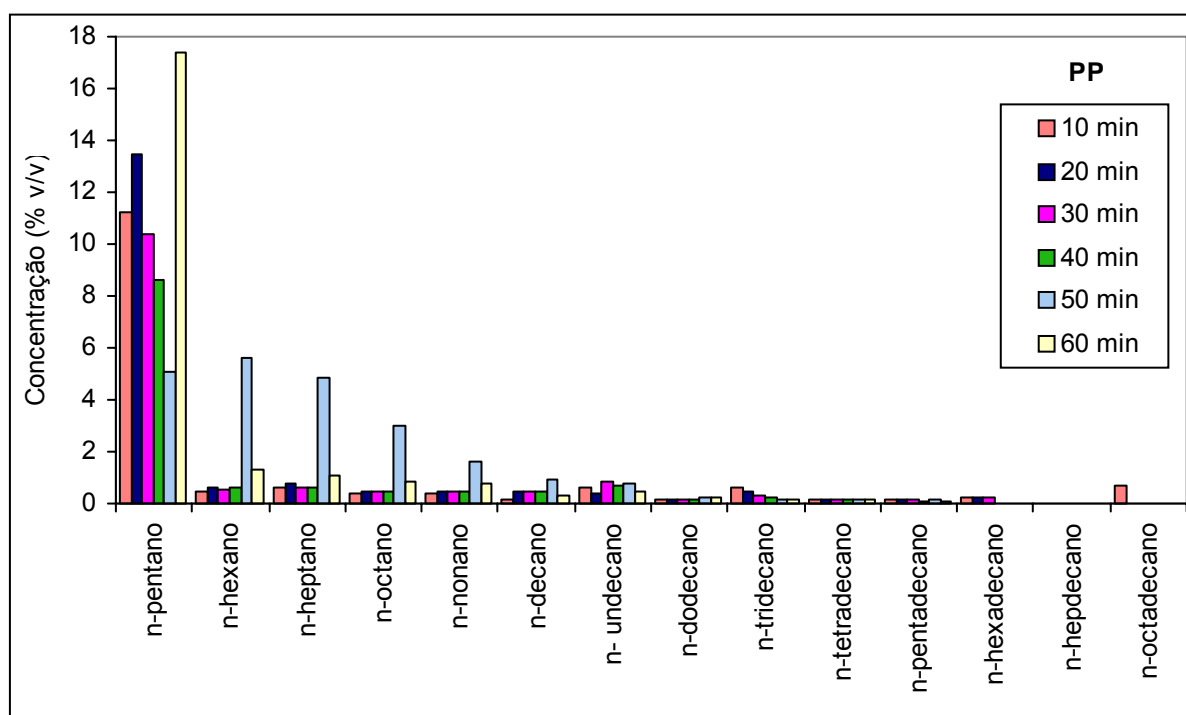


Figura 4.18. Efeito do tempo na concentração dos alcanos lineares na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

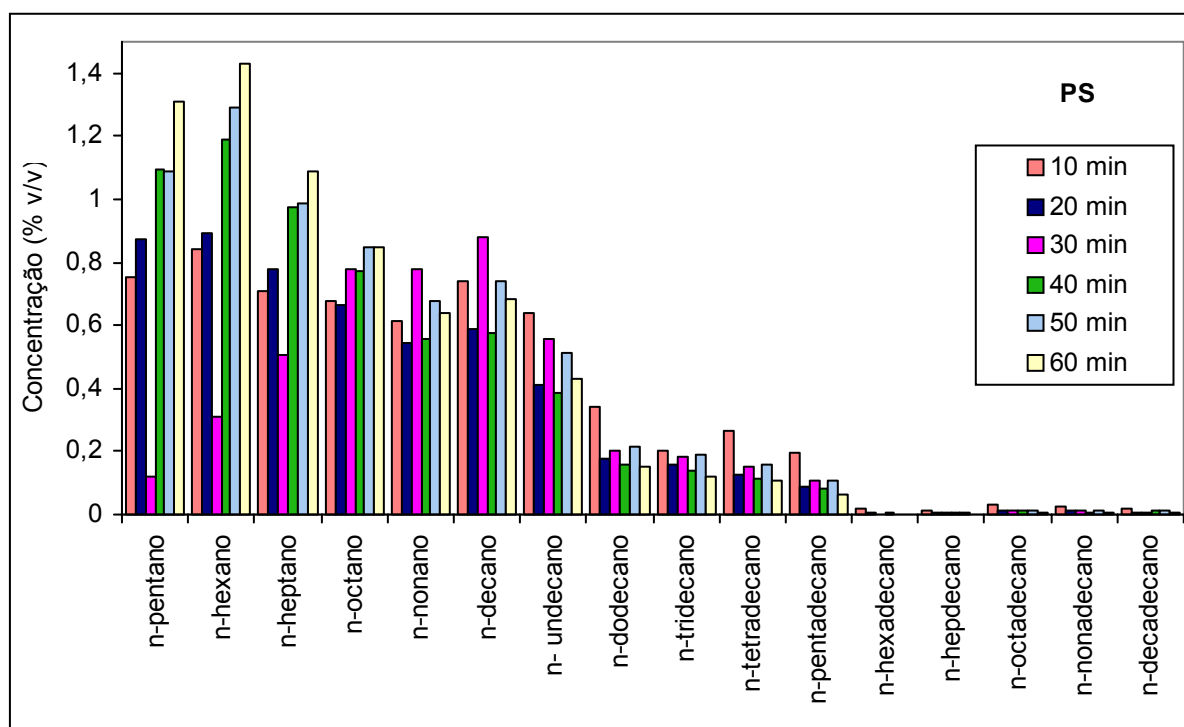


Figura 4.19. Efeito do tempo na concentração dos alcanos lineares na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

Em relação à concentração dos alcenos lineares verificou-se, quer para a pirólise de PE, quer para a de PP, uma tendência decrescente na concentração destes compostos com o aumento do tempo de reacção, como se pode observar nas Figuras 4.23. e 4.24. Apenas quando o PP foi utilizado, se verificou uma concentração mais elevada deste tipo de compostos, sendo este grupo constituído quase na totalidade por 1-hexeno, atingindo este o valor de 8,5% (v/v) no ensaio de 20 minutos. Esta presença de maiores percentagens de alcenos na pirólise de PP pode ser explicada pela estrutura deste plástico, uma vez que esta apresenta um grupo metilo em cada segundo átomo de carbono, o que parece ter favorecido a estabilização dos radicais por formação de uma ligação dupla em vez da adição de hidrogénio. No caso da pirólise de PS a formação de alcenos lineares foi bastante baixa, não se verificando, mais uma vez, uma influência clara do tempo de reacção na concentração destes compostos como se pode observar na Figura 4.25.

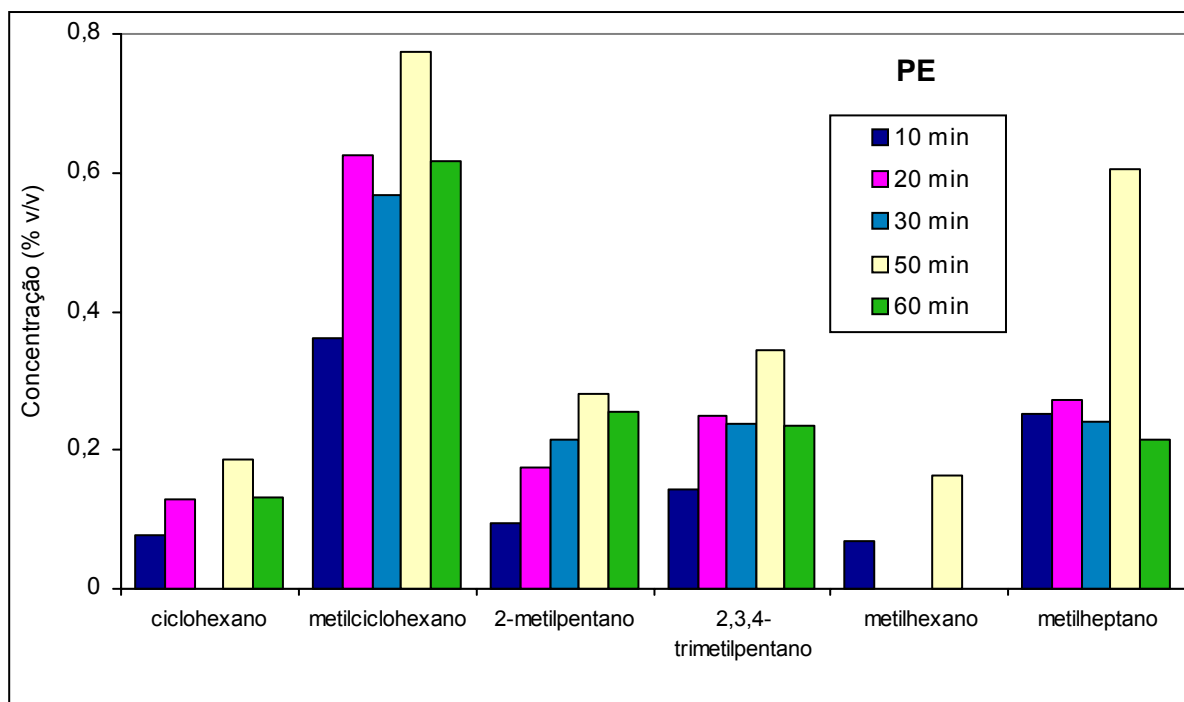


Figura 4.20. Efeito do tempo na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

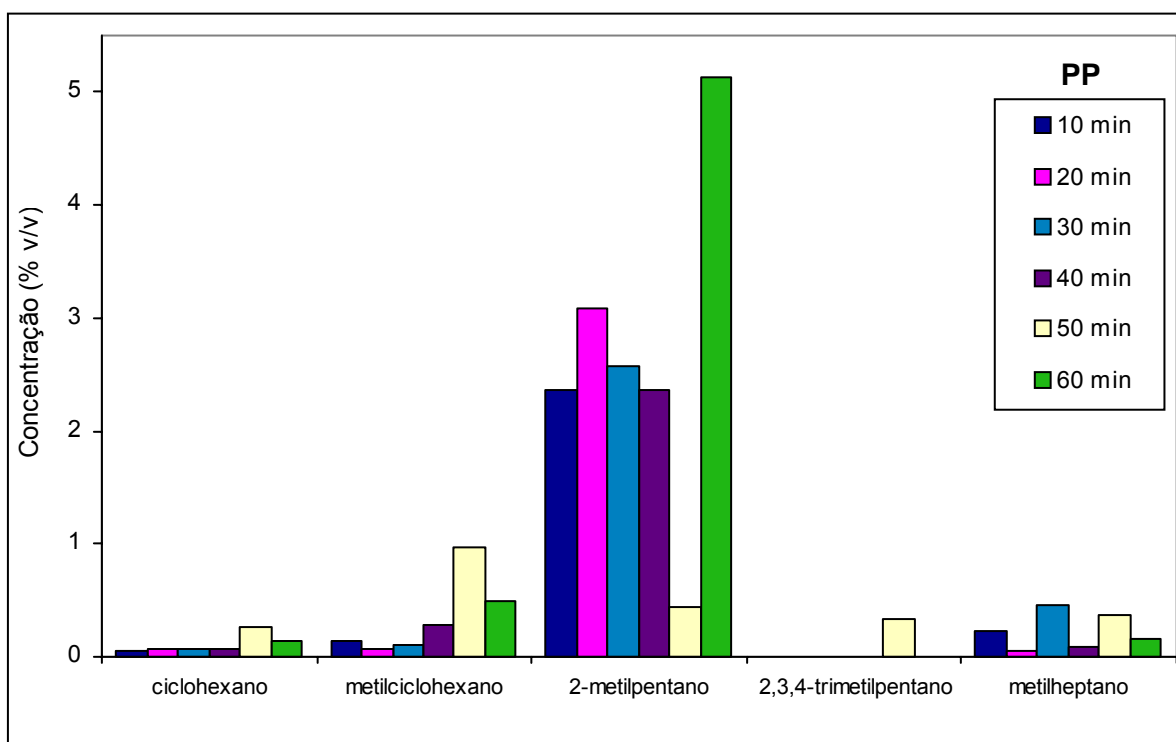


Figura 4.21. Efeito do tempo na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

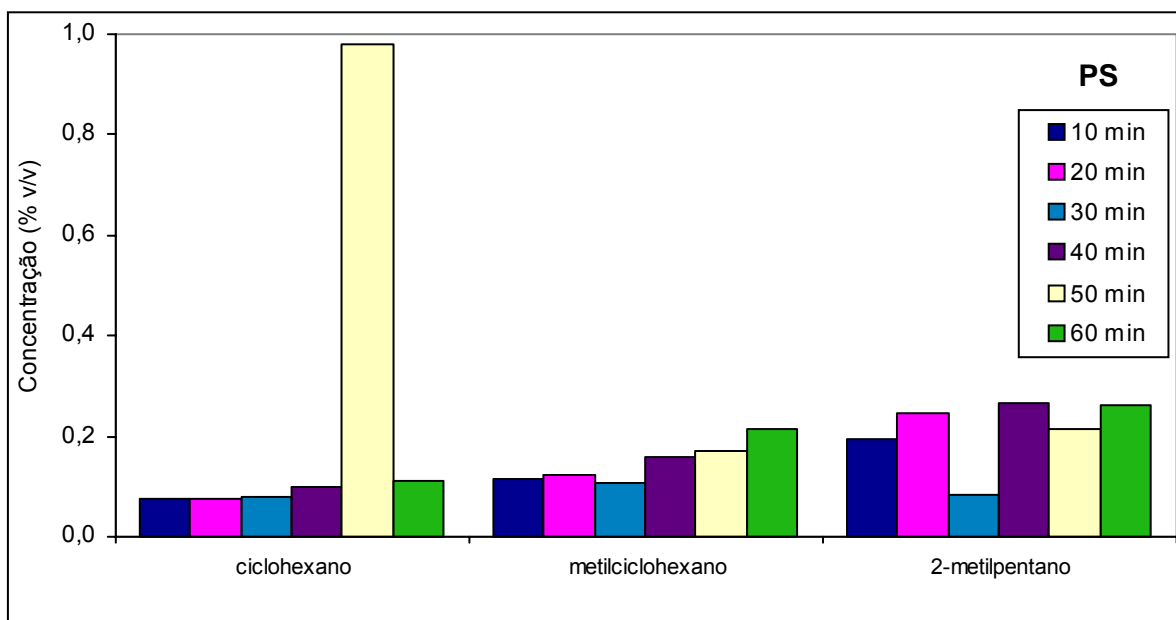


Figura 4.22. Efeito do tempo na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

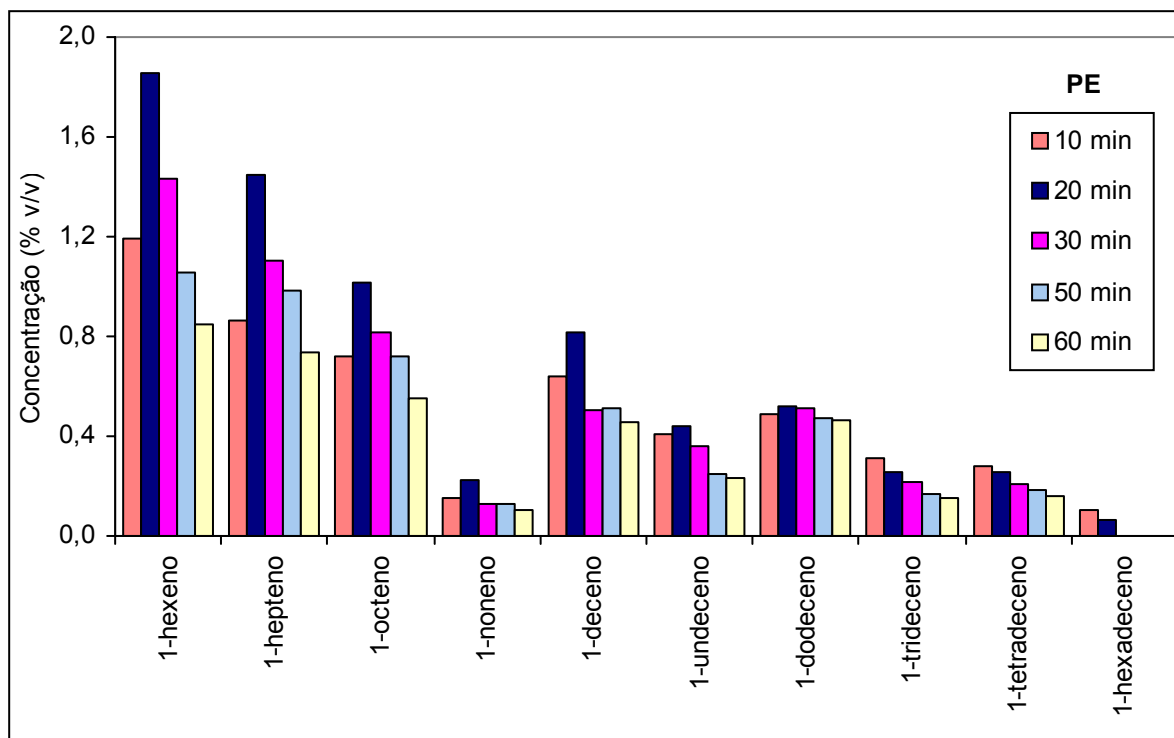


Figura 4.23. Efeito do tempo na concentração dos alcenos lineares na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

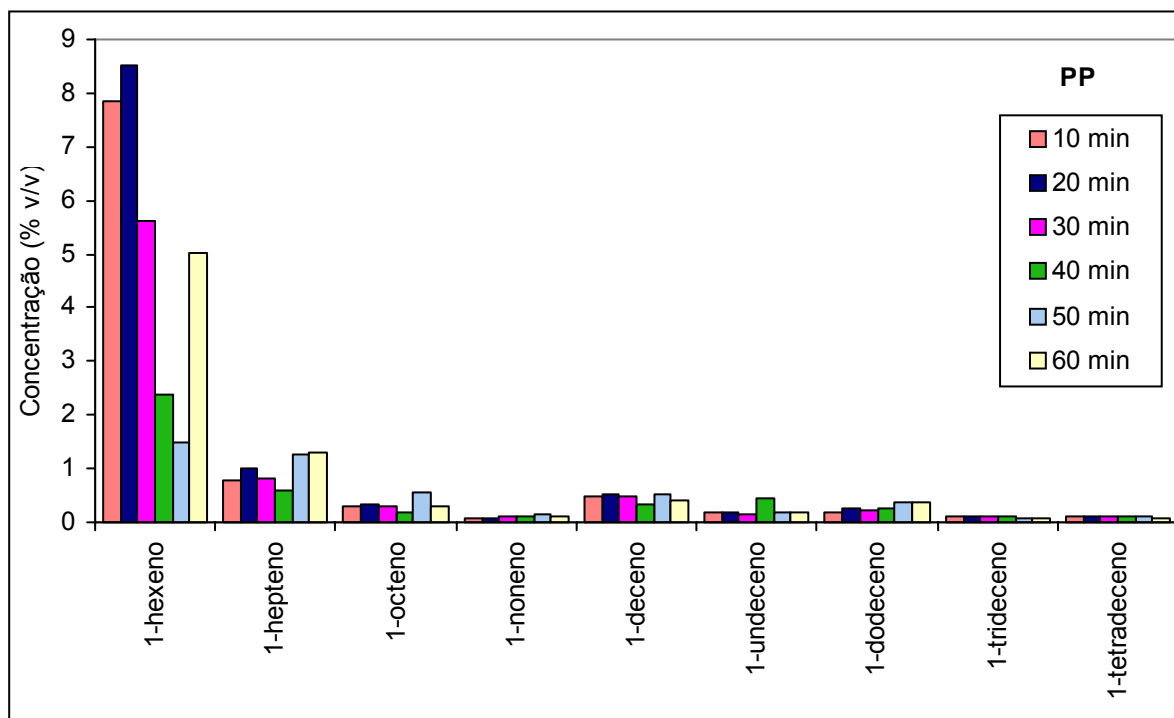


Figura 4.24. Efeito do tempo na concentração dos alcenos lineares na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

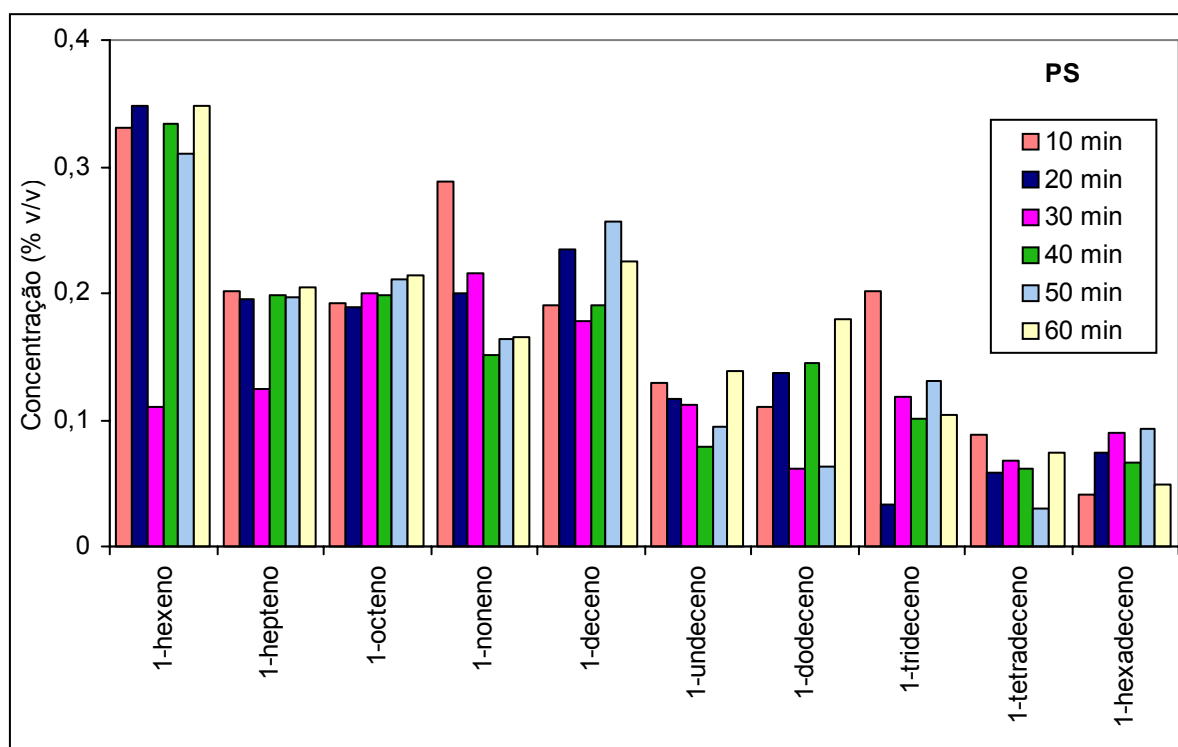


Figura 4.25. Efeito do tempo na concentração dos alcenos lineares na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

A concentração de compostos aromáticos na fracção líquida obtida por pirólise de PE e por pirólise de PP foi bastante baixa, tendo sido, em ambos os casos, constituída, principalmente por tolueno e (o+p)-xileno. Verificou-se (Figura 4.26) que no primeiro caso houve, com o aumento do tempo de reacção, uma diminuição na concentração de benzeno e uma tendência crescente na concentração dos compostos aromáticos com maior massa molecular, com excepção do p-cimeno e do n-butilbenzeno. Estes resultados poderão indicar que a adição de um ou dois grupos metilo ao anel benzénico foi favorecida a tempos de reacção maiores. Na Figura 4.26 é referido o 1,3,5 – trimetilbenzeno pela designação comum de mesitileno e esta designação será utilizada ao longo de todo o trabalho. Na pirólise de PP (Figura 4.27) verificou-se uma tendência crescente na concentração dos compostos aromáticos com menor massa molecular, principalmente aos 50 minutos, em que a concentração destes foi maior, nomeadamente a do benzeno, etilbenzeno e mesitileno. No caso do PS, como se pode observar na Figura 4.28, os compostos produzidos em maior concentração foram o tolueno e o etilbenzeno, não se tendo verificado uma influência clara do tempo de reacção na concentração destes compostos, o que poderá indicar que ao fim de 10 minutos de tempo de reacção já foi atingido o ponto de estabilização, não havendo, por isso alterações significativas na sua concentração para tempos de reacção superiores.

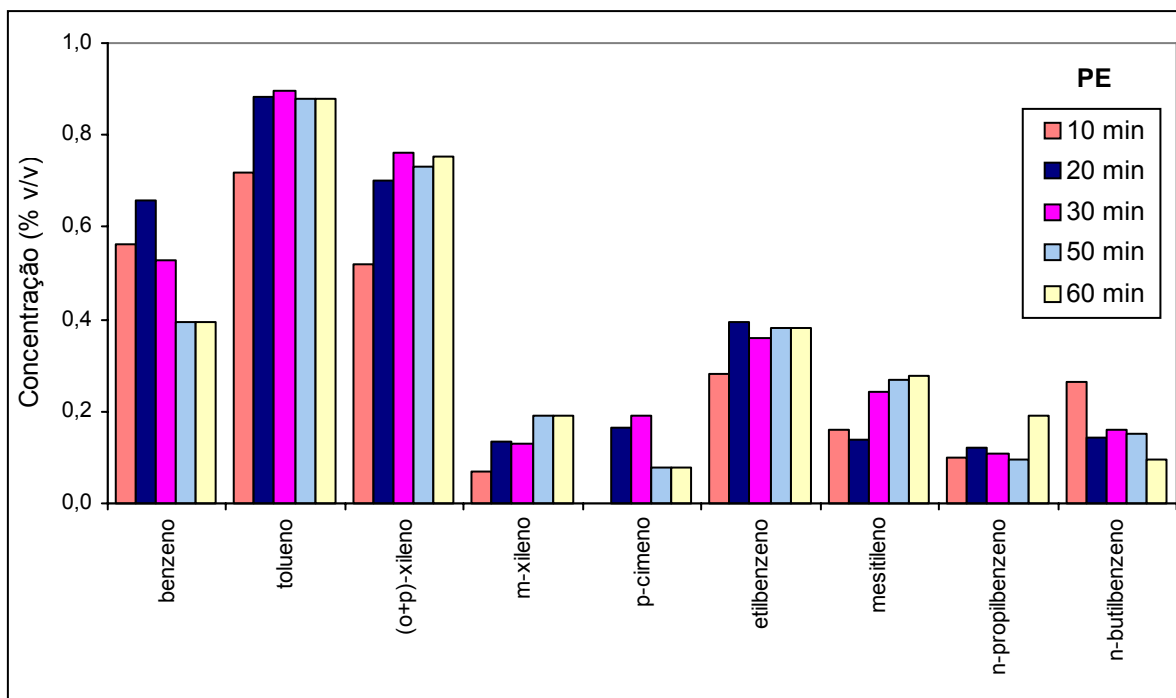


Figura 4.26. Efeito do tempo na concentração dos compostos aromáticos na fracção líquida da pirólise de PE. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

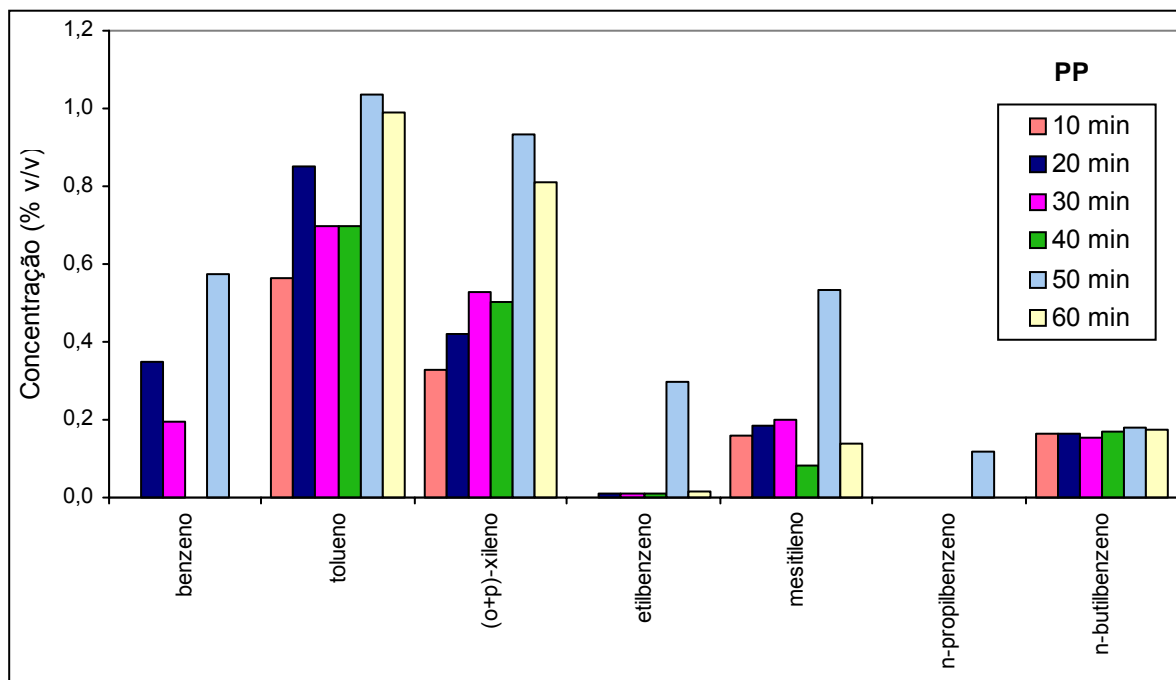


Figura 4.27. Efeito do tempo na concentração dos compostos aromáticos na fracção líquida da pirólise de PP. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

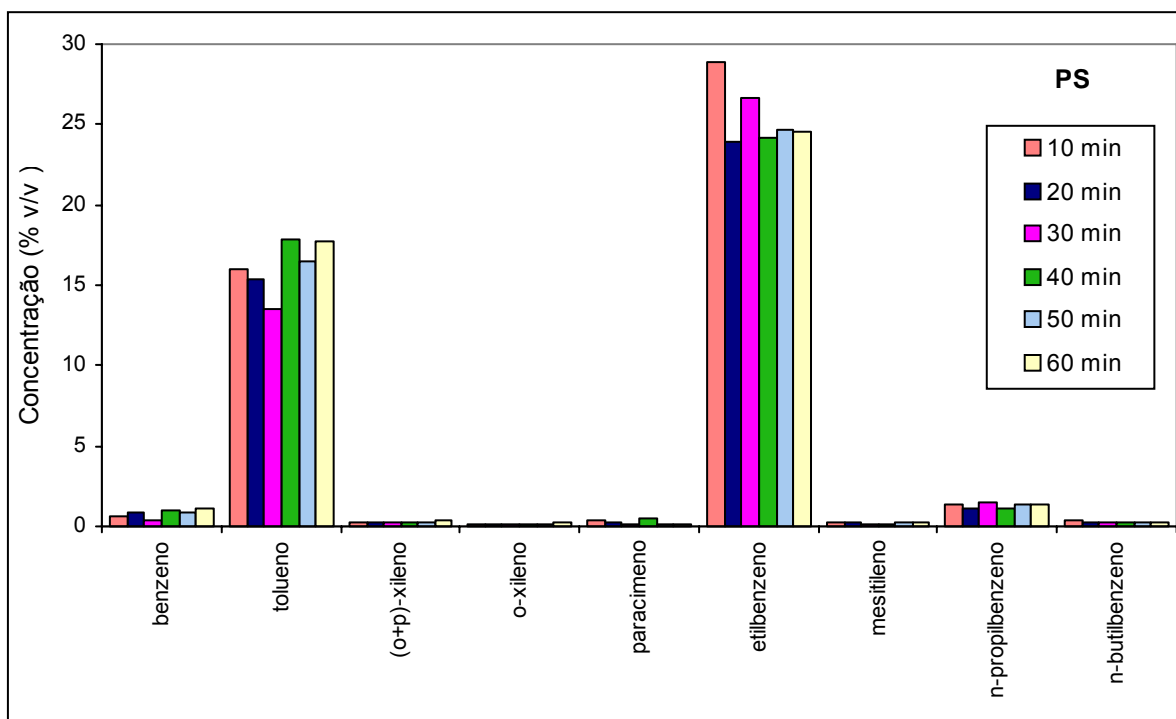


Figura 4.28. Efeito do tempo na concentração dos compostos aromáticos na fracção líquida da pirólise de PS. Resultados obtidos para uma temperatura de reacção de 430°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

Estes resultados não puderam ser comparados com os de outros autores por não se terem encontrado na literatura estudos da influência deste parâmetro na composição da fracção líquida formada na pirólise destes tipos de plástico.

O facto de não se ter verificado uma influência significativa do tempo de reacção na composição dos produtos, poderá indicar que a velocidade das reacções que ocorrem durante a pirólise é elevada, sendo atingida a estabilidade antes dos 10 minutos de tempo de reacção, o que poderá significar que este processo tem uma cinética rápida. Não se puderam utilizar tempos de reacção mais curtos com este equipamento, pelas razões já descritas.

O tempo de reacção escolhido para os ensaios seguintes foi um valor médio de 30 minutos. A escolha deste valor deveu-se a que tempos maiores favoreceram a produção de compostos gasosos, com a diminuição do rendimento de compostos líquidos. No entanto, não foi escolhido um valor mais baixo, devido a que a fracção líquida da pirólise de PE, a tempos de reacção mais baixos, foi constituída por apenas 38% (v/v) de compostos que destilaram abaixo de 270°C; isto é, esta fracção foi constituída, principalmente por

compostos com maior massa molecular. Além disso, na fracção líquida da pirólise de PE e de PP verificou-se uma tendência crescente na concentração de compostos aromáticos com o aumento do tempo.

4.2.2. Efeito da pressão inicial

No estudo do efeito da pressão inicial na conversão total e nos rendimentos dos produtos foram mantidos constantes a temperatura e o tempo de reacção. O tempo de reacção foi mantido em 30 minutos, enquanto que este estudo foi efectuado para temperaturas de 400°C, 430°C e 450°C. Os valores de pressão inicial variaram entre 0,14 e 0,93 MPa, o que se traduz numa variação da pressão média de reacção entre 3,0 e 4,9 MPa no caso do PE, de 4,0 a 5,7 MPa no caso do PP e entre 3,5 e 4,8 MPa no caso do PS. Os resultados apresentados referem-se apenas à temperatura de reacção de 430°C, uma vez que os outros resultados conduziram às mesmas conclusões. Este estudo foi realizado para os três tipos de plásticos, PE, PP e PS.

4.2.2.1. Rendimento dos produtos

A observação da Figura 4.29, revela que na pirólise de PE o rendimento dos produtos líquidos atingiu um máximo e os rendimentos dos compostos sólidos e dos compostos gasosos um mínimo para a ensaio com pressão inicial de 0,41 MPa. Quando este valor foi usado na pirólise de PP, também se observou um valor máximo para o rendimento dos compostos gasosos e um valor mínimo para o rendimento dos compostos sólidos, mantendo-se o rendimento dos compostos líquidos praticamente constante.

Na pirólise de PS observou-se, com o aumento da pressão, um aumento do rendimento dos compostos gasosos de 32% e uma diminuição do rendimento dos compostos líquidos. Estes resultados parecem demonstrar que o aumento da pressão favoreceu a quebra de ligações e consequentemente a formação de moléculas mais pequenas a partir das moléculas de maiores dimensões inicialmente formadas. O aumento deste parâmetro pode ter influenciado os resultados de duas formas. Por um lado, pode ter favorecido a formação inicial de moléculas mais pesadas, as quais poderiam ter continuado o processo de “cracking” originando moléculas mais pequenas. Deste modo, aumentaria o rendimento das fracções mais leves à custa da diminuição do rendimento da fracção mais pesada. No entanto, como esta se ia formando continuamente, o seu rendimento poderia continuar a ser elevado. Por outro lado, o aumento da pressão pode ter favorecido, preferencialmente, a formação de moléculas mais leves directamente a partir do PS.

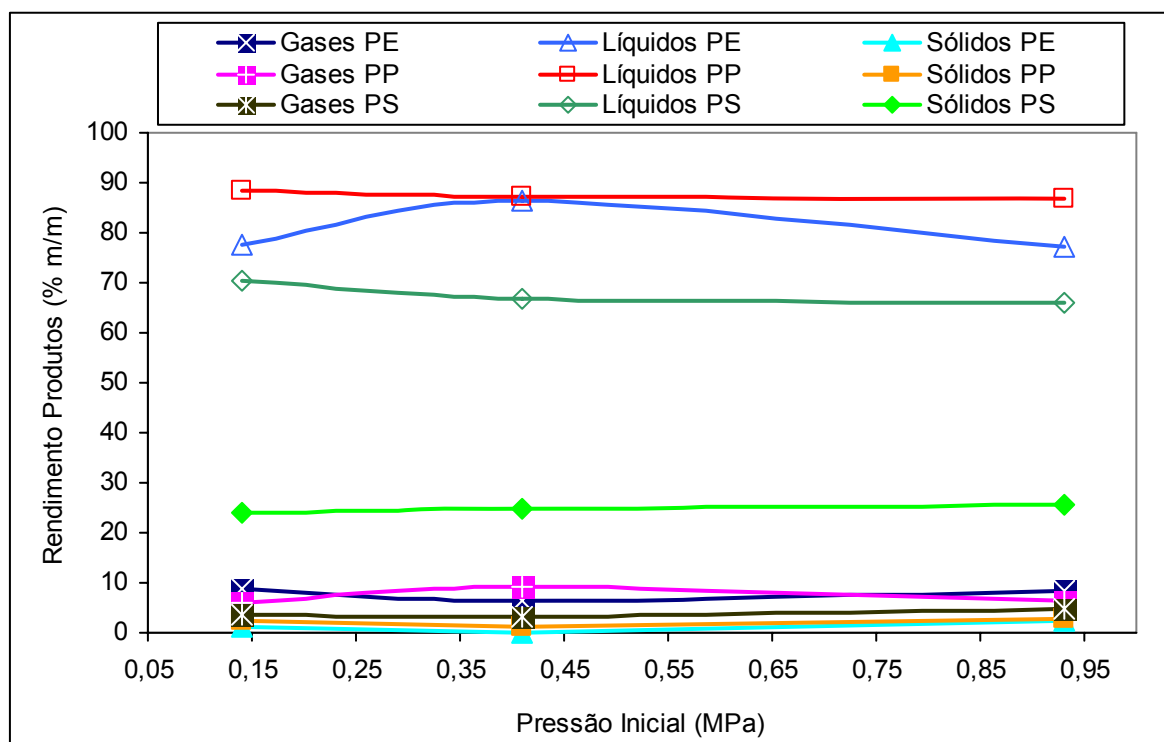


Figura 4.29. Efeito da pressão no rendimento dos produtos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

4.2.2.2. Composição dos compostos gasosos

Quanto à composição dos produtos gasosos verificou-se, na pirólise de PE, uma diminuição na concentração dos alcenos com o consequente aumento da formação de alcanos como se pode observar na Figura 4.30. Para os outros dois tipos de plástico não se verificou uma influência clara da pressão na composição dos gases.

Como se pode observar na Figura 4.31, o aumento da pressão na pirólise de PE, parece favorecer, a presença de alcanos gasosos, principalmente, com menor número de átomos de carbono, nomeadamente o metano, o etano e o propano. Nos alcenos gasosos verificou-se a tendência oposta, tendo a concentração de etileno e propeno diminuído na fracção gasosa com o aumento da pressão. Estes resultados são concordantes com os referidos por Murata et al. [75], quando estudaram a influência da pressão de reacção na degradação térmica do PE. Neste estudo foi utilizado um reactor de fluxo contínuo agitado, temperaturas de 410°C e 440°C e pressões de reacção e 0,1 e 0,8 MPa. Estes autores verificaram que fracção gasosa da pirólise de PE consistia, maioritariamente, em metano, etano, etileno,

propano, propileno, compostos com quatro átomos de carbono e uma pequena percentagem de hidrogénio. Os compostos presentes em maior concentração foram os constituídos por dois e três átomos de carbono. Estes resultados são concordantes com os apresentados neste trabalho, embora a concentração de cada composto na fracção gasosa difira, dado que Murata et al. [75] obtiveram uma concentração menor de metano e etano e maior dos restantes compostos em relação ao obtido neste trabalho. Estes autores também verificaram, independentemente da temperatura utilizada, uma diminuição da concentração de alcenos e um aumento na de alcanos com o aumento da pressão. Com base nestes resultados, estes autores concluíram que este parâmetro tinha uma influência significativa na velocidade de volatilização, na velocidade de formação de ligações duplas e na distribuição dos produtos obtidos, observando uma diminuição quer na velocidade de volatilização quer na de formação de ligações duplas com o aumento deste parâmetro [75].

No caso da pirólise de PP, como se pode observar na Figura 4.32, apenas se verificou um aumento do metano e uma diminuição dos compostos com dois e com quatro átomos de carbono (etano, butano, etileno e buteno) com o aumento da pressão, o que pode indicar que a quebra das ligações dos compostos com maior número de carbonos poderá ter sido favorecida. Nos outros compostos a influência não foi clara.

Em relação ao PS, verificou-se uma diminuição significativa da presença de metano (cerca de 51%) com o aumento da pressão. Esta diminuição foi acompanhada pelo aumento na concentração de compostos com maior número de átomos de carbono, o que poderá indicar, que a quebra das ligações dos compostos com maior número de carbonos poderá não ter sido favorecida a pressões mais elevadas. No propano e no propeno não se verificou uma tendência clara na sua composição com a variação da pressão inicial (Figura 4.33).

Para estes dois tipos de plásticos (PP e PS) não foram encontrados na literatura estudos sobre o efeito da pressão na composição da fracção gasosa.

Relativamente ao PCS e à massa volúmica, os maiores valores, quer para o PE, quer para o PS, foram obtidos no ensaio com 0,41 MPa de pressão inicial, como se pode verificar nas Figuras 4.34 e 4.36. No caso do PP, o valor destas grandezas não foi alterado significativamente com o aumento da pressão, como se pode verificar na Figura 4.35. A mesma tendência foi verificada para o Índice de Wobbe, tendo-se o seu valor situado sempre entre o valor do gás natural e do propano comercial (Figuras 4.37 a 4.39).

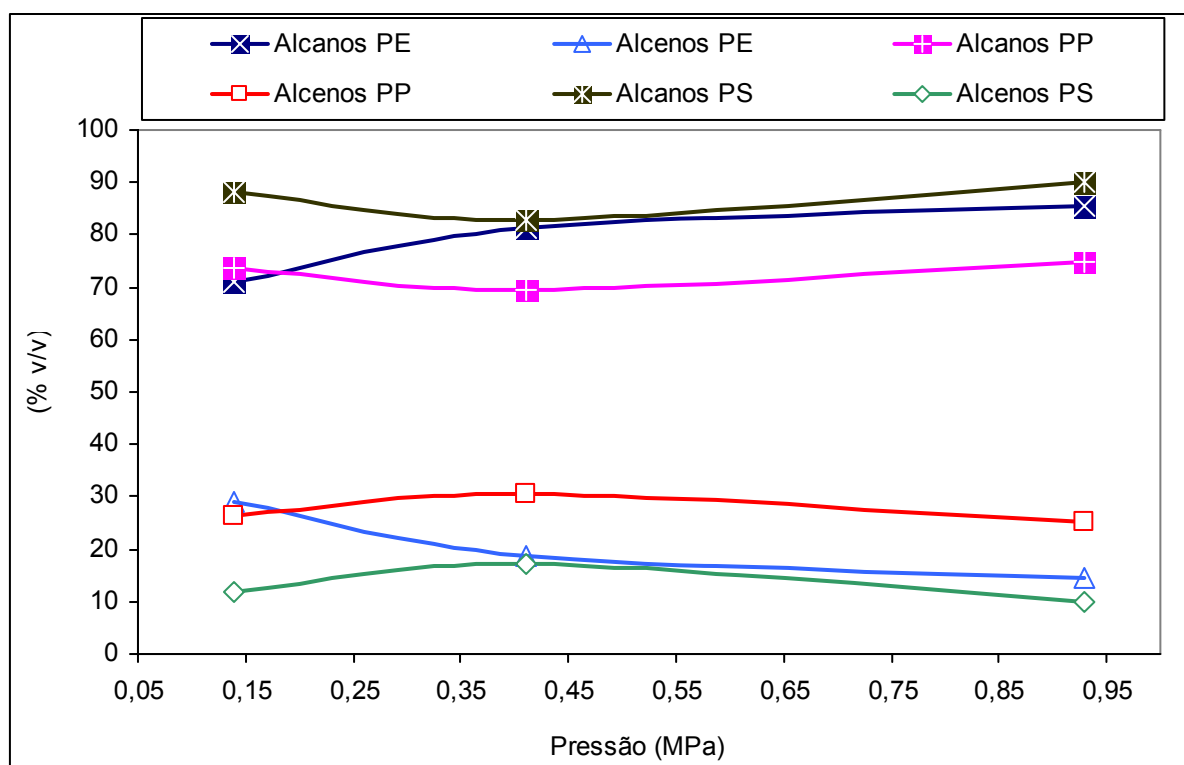


Figura 4.30. Efeito da pressão inicial na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Resultados obtidos para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

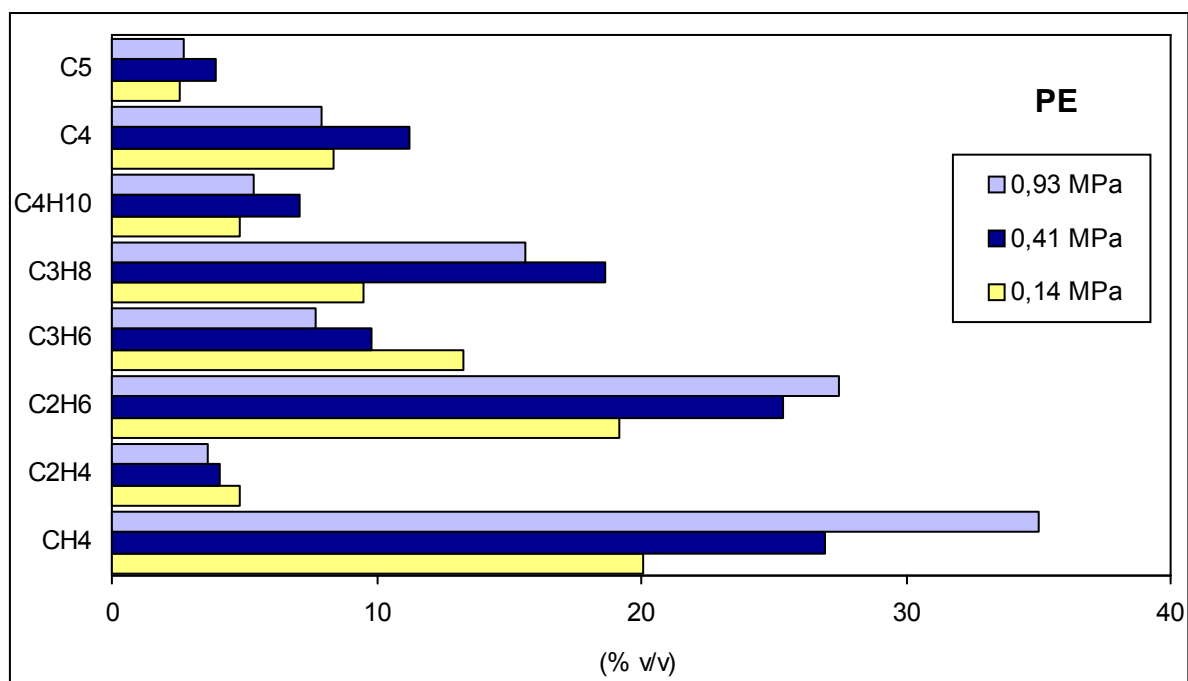


Figura 4.31. Efeito da pressão inicial na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PE, para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

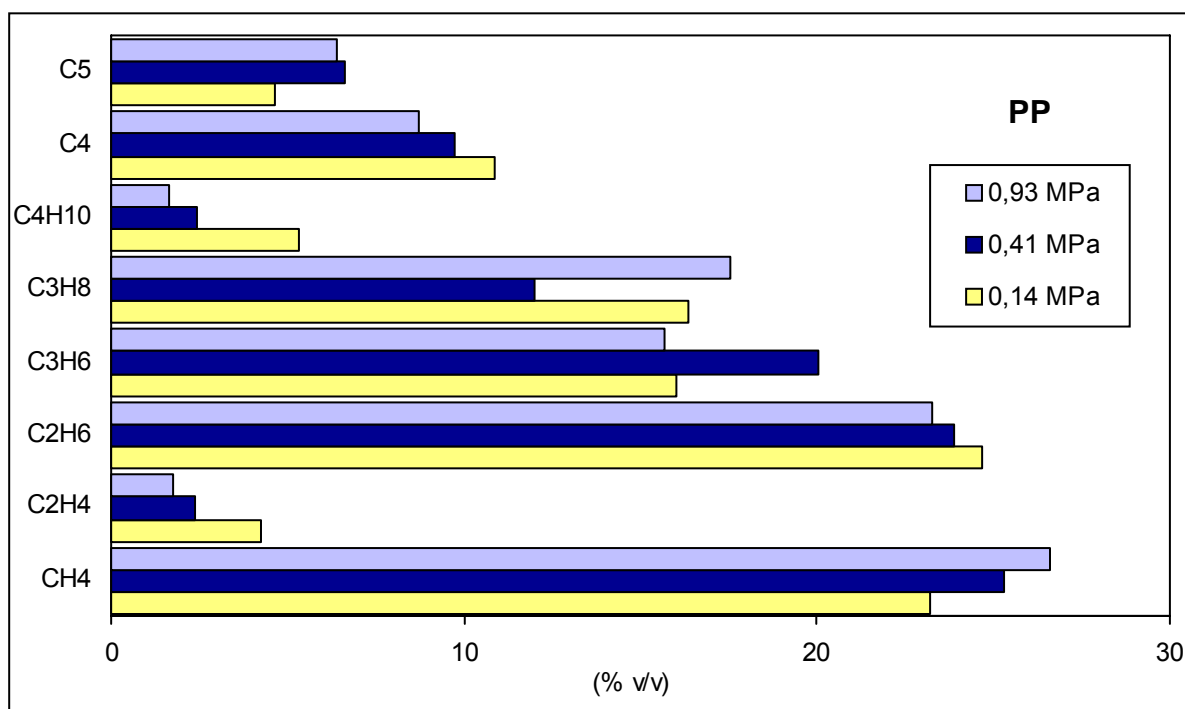


Figura 4.32. Efeito da pressão inicial na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PP, para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

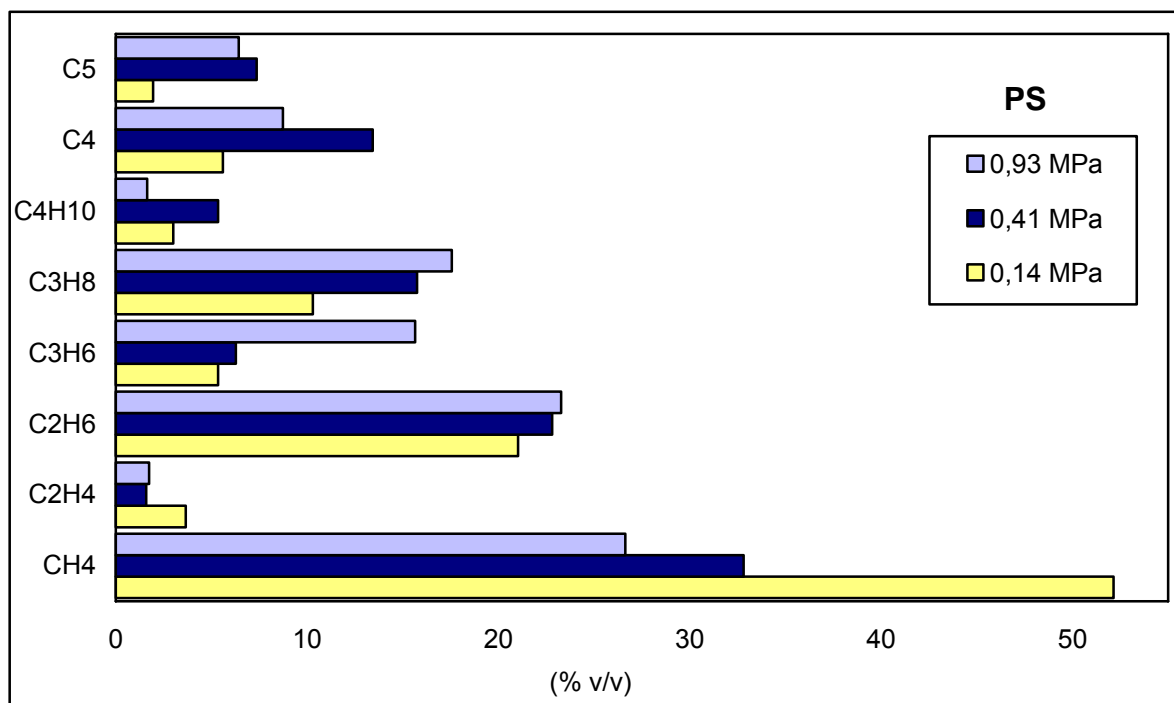


Figura 4.33. Efeito da pressão inicial na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PS, para uma temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

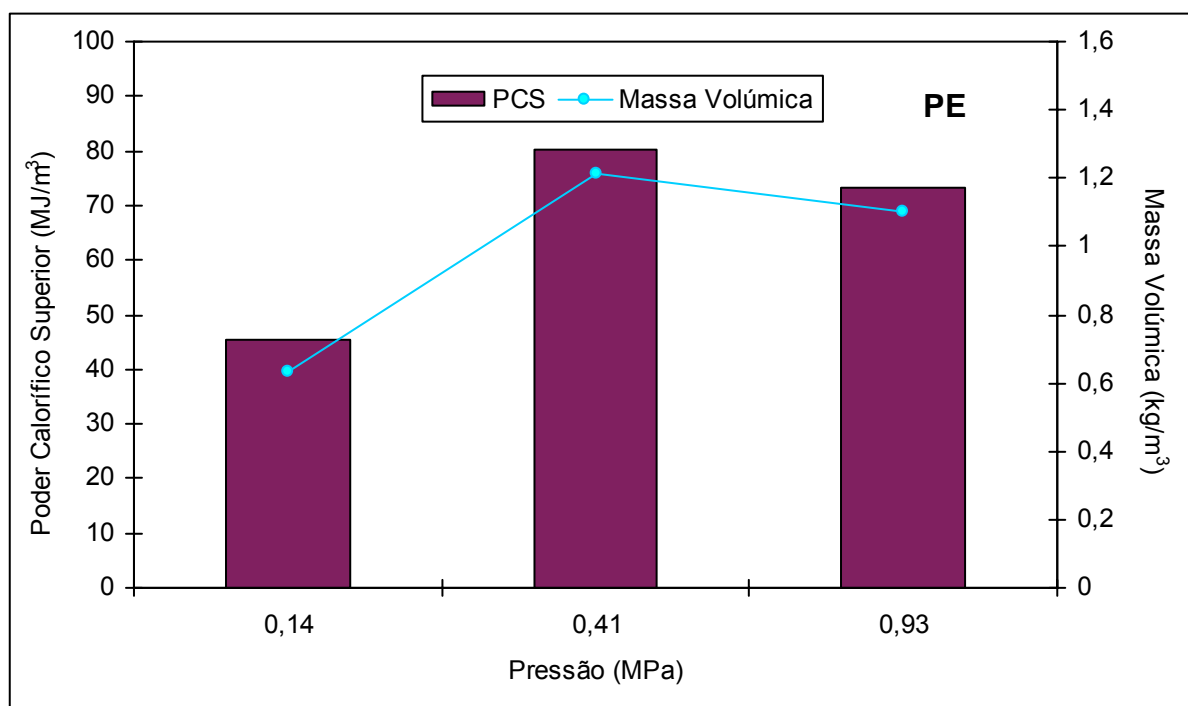


Figura 4.34. Efeito da pressão inicial no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

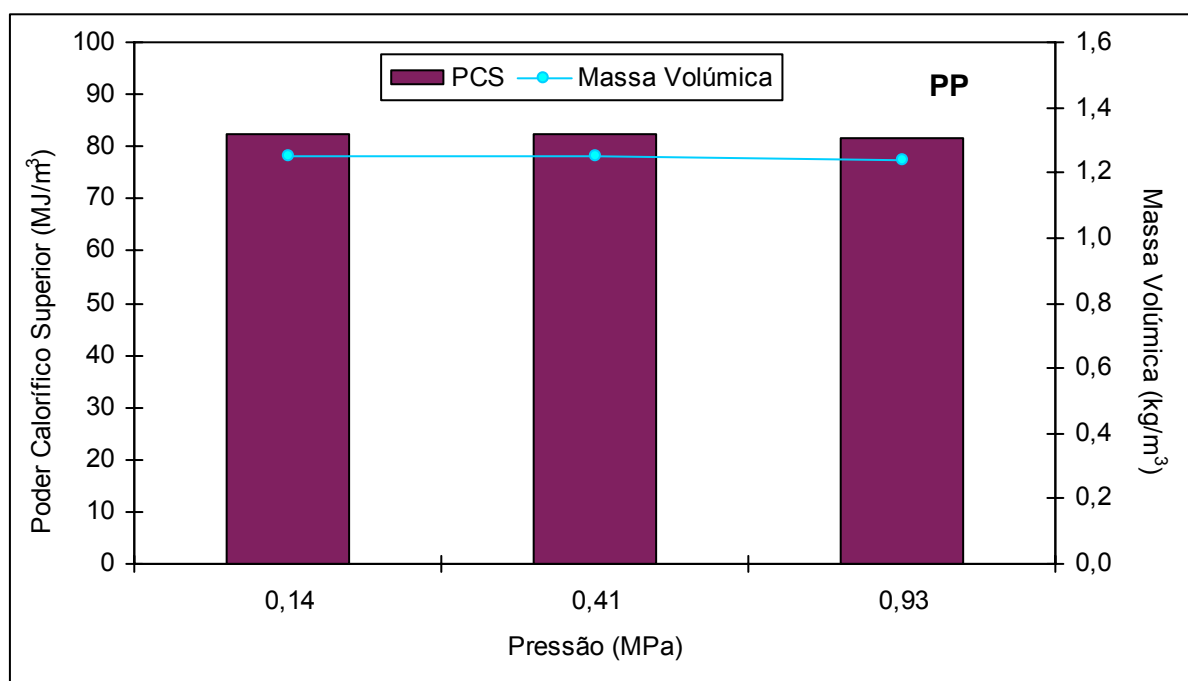


Figura 4.35. Efeito da pressão inicial no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

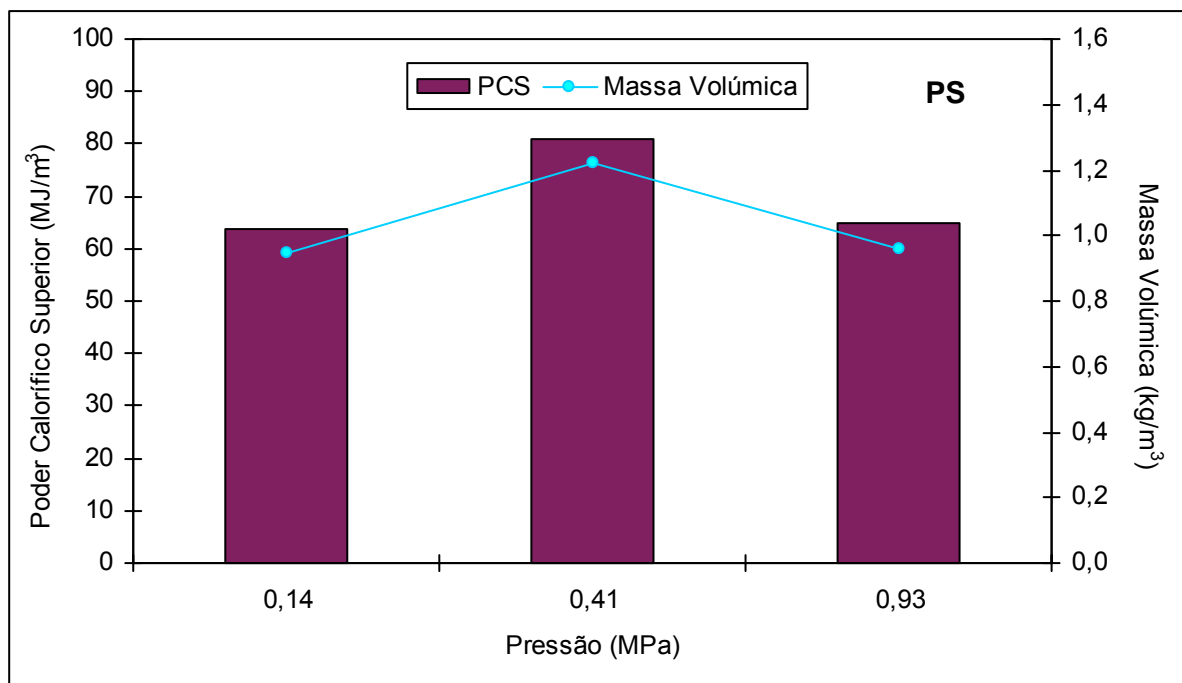


Figura 4.36. Efeito da pressão inicial no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

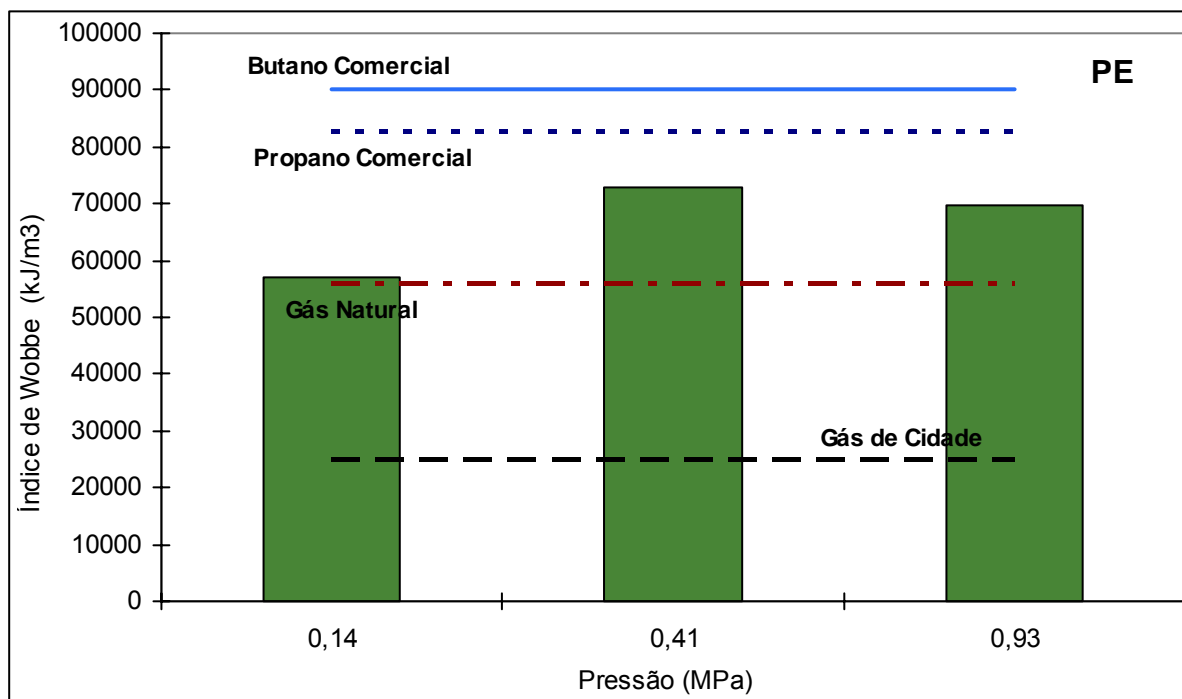


Figura 4.37. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PE para as diferentes pressões iniciais e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

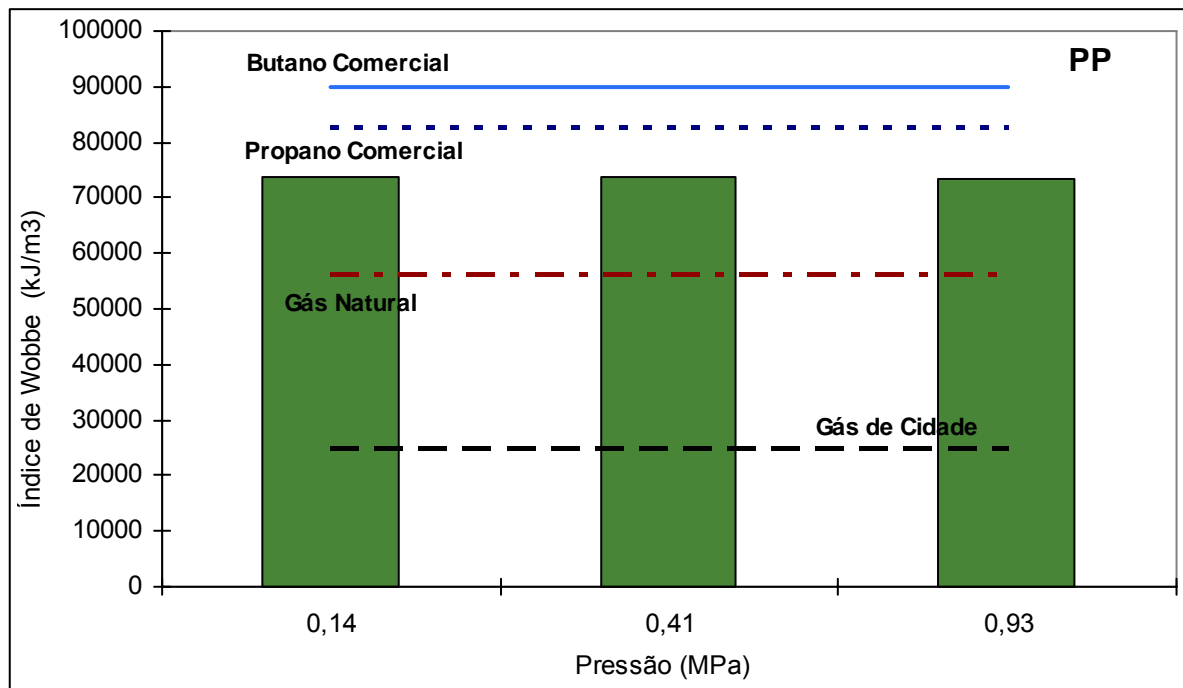


Figura 4.38. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PP para as diferentes pressões iniciais e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

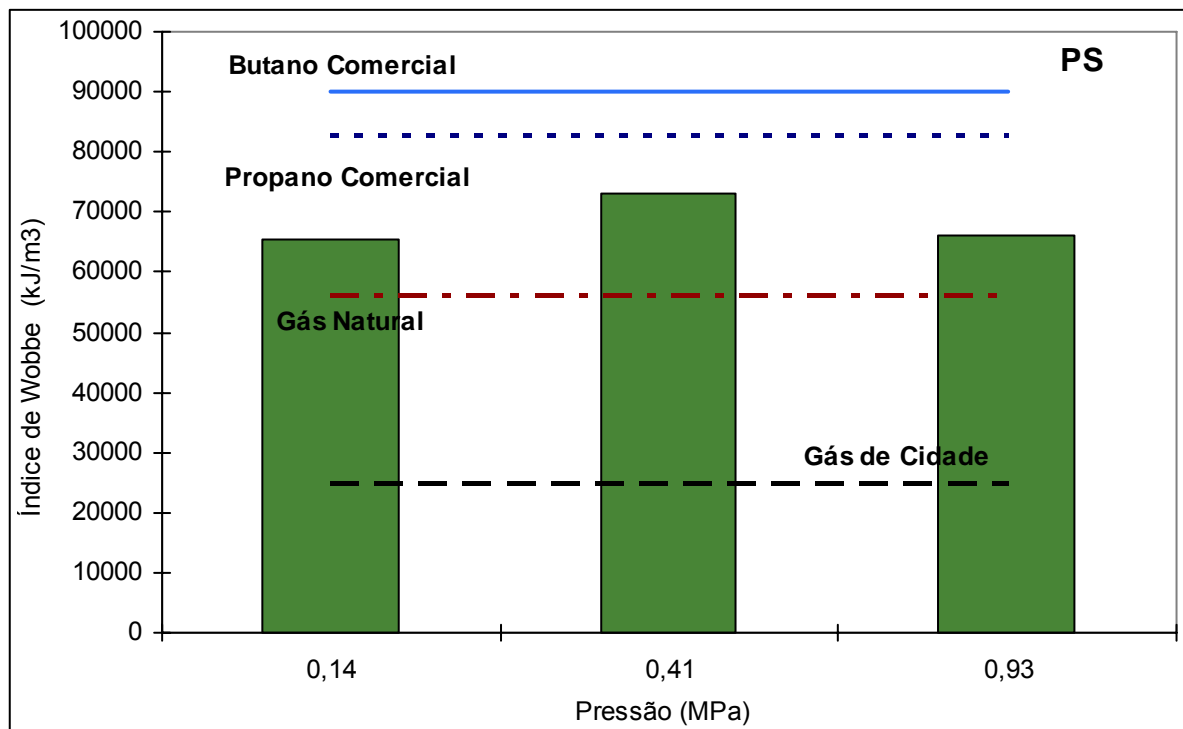


Figura 4.39. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PS para as diferentes pressões iniciais e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

4.2.2.3. Composição dos compostos líquidos

Nas Figuras 4.40 a 4.42 está apresentado o efeito do aumento de pressão nas curvas de destilação dos compostos líquidos para os três tipos de plásticos estudados.

Verificou-se que, para o PE e para o PS a percentagem de líquido destilado até aos 270°C aumentou com o aumento da pressão. Este efeito foi mais significativo no caso do PE, tendo este valor aumentado de 65% (v/v) para 80% (v/v). Estes resultados podem indicar que o aumento da pressão na pirólise destes dois tipos de plástico favoreceu a quebra de ligações, formando-se assim, uma maior percentagem de compostos com menor ponto de ebulição.

No caso do PP não se verificaram alterações na curva de destilação com o aumento da pressão, provavelmente porque este parâmetro não alterou significativamente a massa molecular dos compostos presentes na fracção líquida, obtida por pirólise deste plástico.

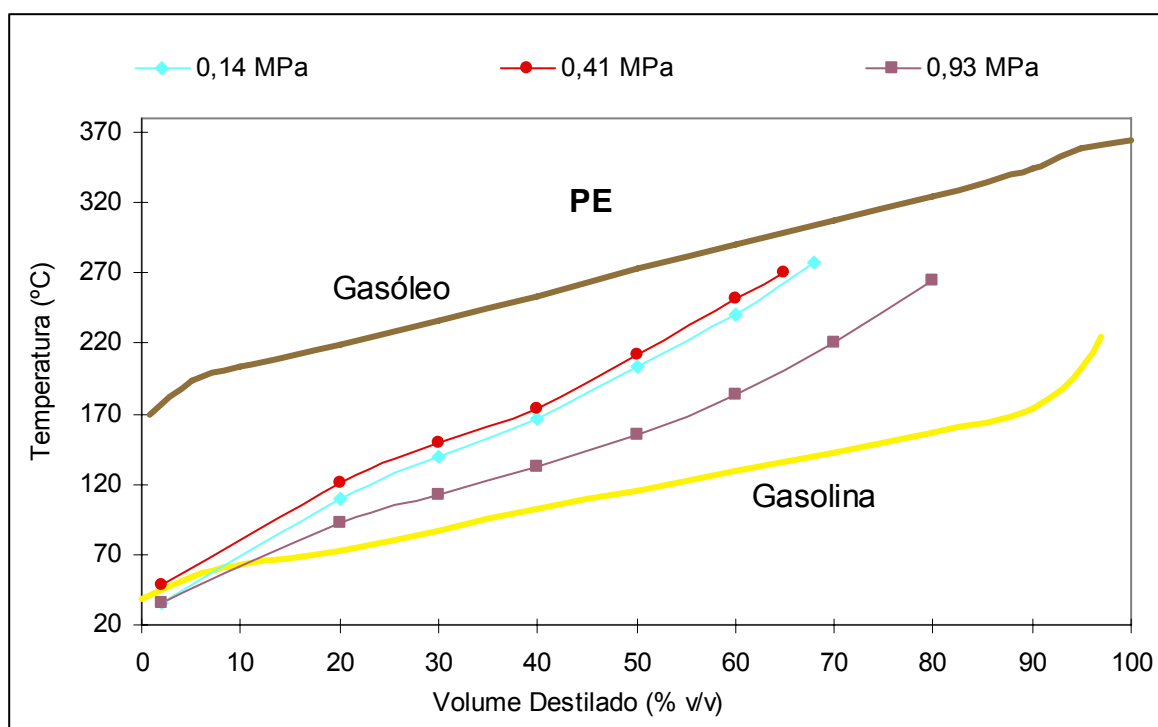


Figura 4.40. Efeito da pressão inicial na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

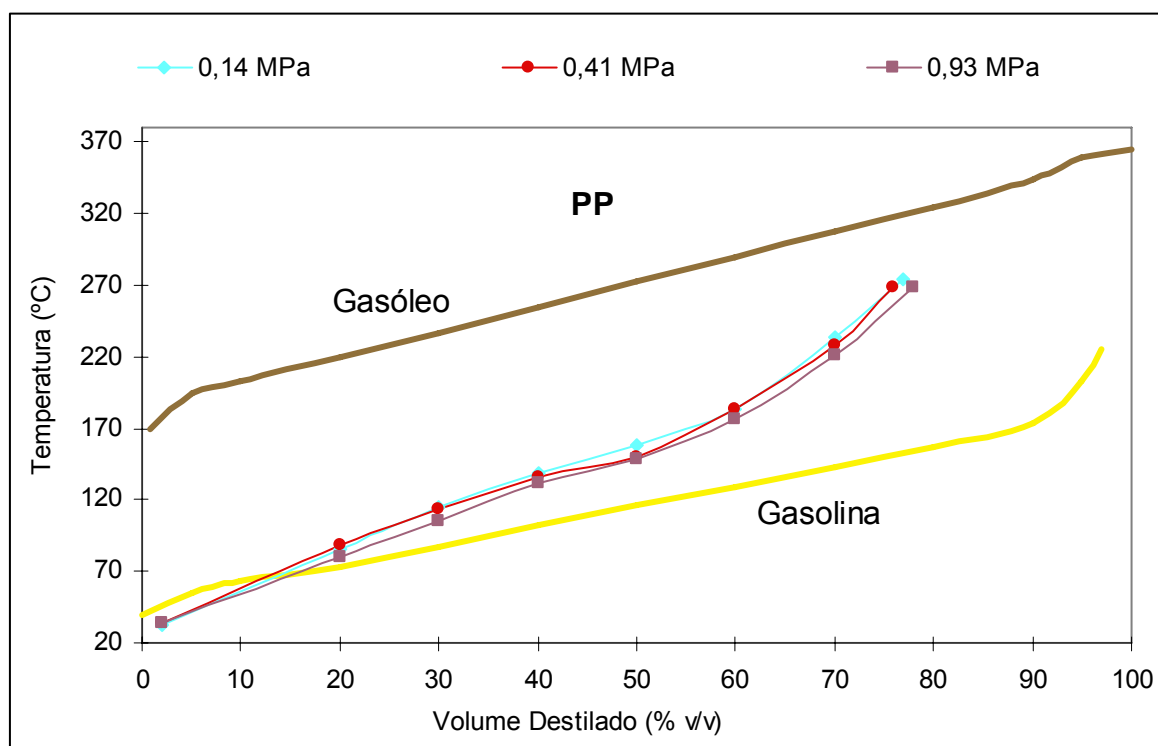


Figura 4.41. Efeito da pressão inicial na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

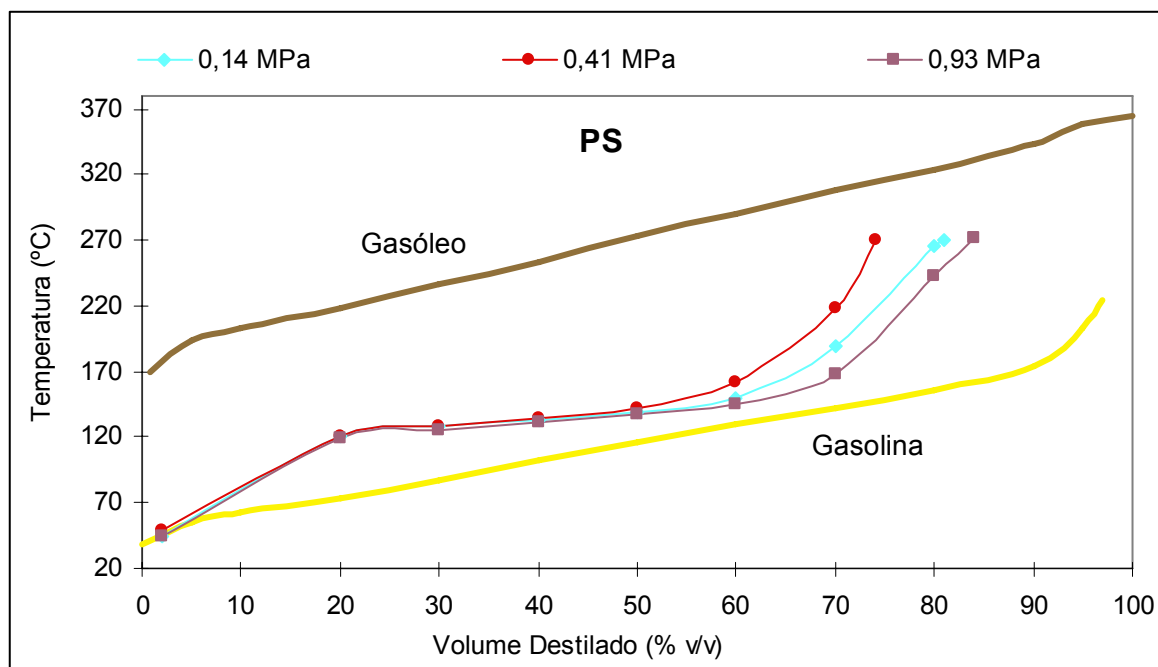


Figura 4.42. Efeito da pressão inicial na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

Relativamente ao efeito da pressão inicial na composição dos líquidos, os resultados dependeram do tipo de plástico estudado, tal como se pode observar na Figura 4.43.

Na pirólise de PE, verificou-se que a concentração de compostos aromáticos sofreu um aumento de 38% e a dos alcenos apresentou uma tendência decrescente. No caso do PP, observou-se, com o aumento da pressão, uma diminuição na formação de alcenos e um aumento na de compostos aromáticos de 15%, mantendo-se a dos alcanos praticamente constante. Por último, na pirólise de PS, observou-se um valor máximo de concentração de compostos aromáticos para o ensaio com pressão inicial de 0,41 MPa, tendo a concentração de alcanos atingido um mínimo nesse ensaio. Este ensaio foi repetido, obtendo-se resultados idênticos. A concentração de alcenos manteve-se praticamente constante.

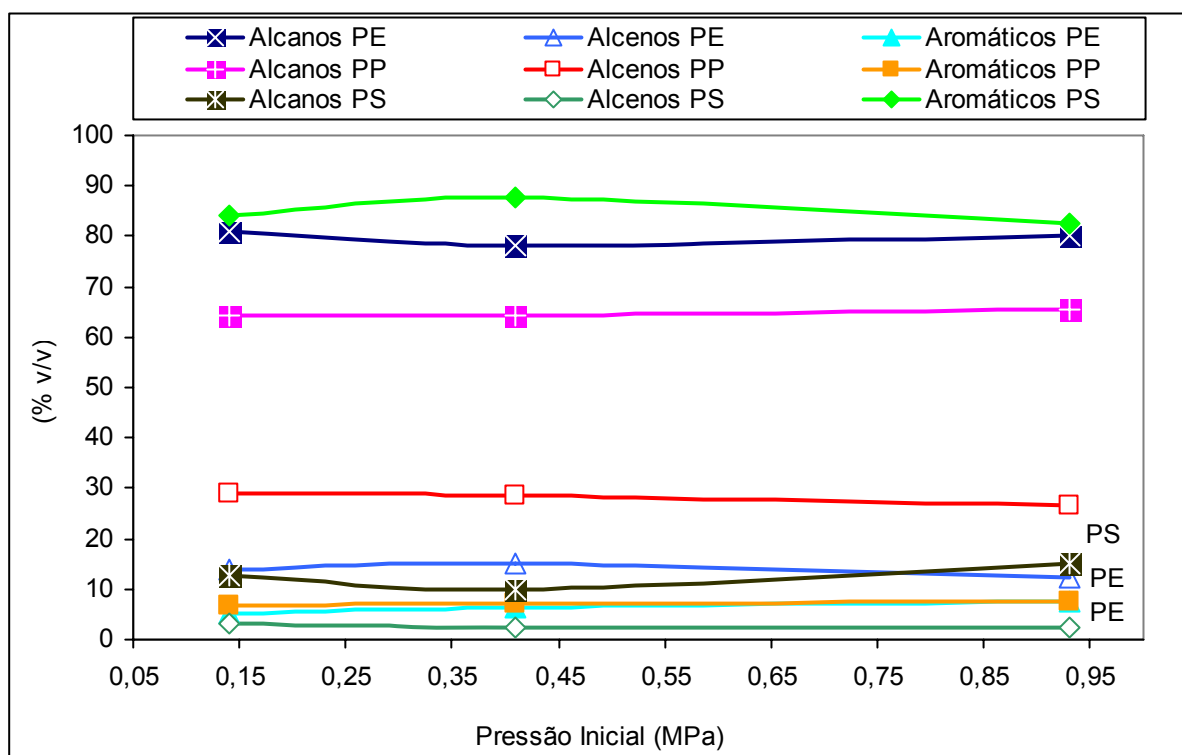


Figura 4.43. Efeito da pressão inicial na distribuição relativa dos compostos líquidos. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

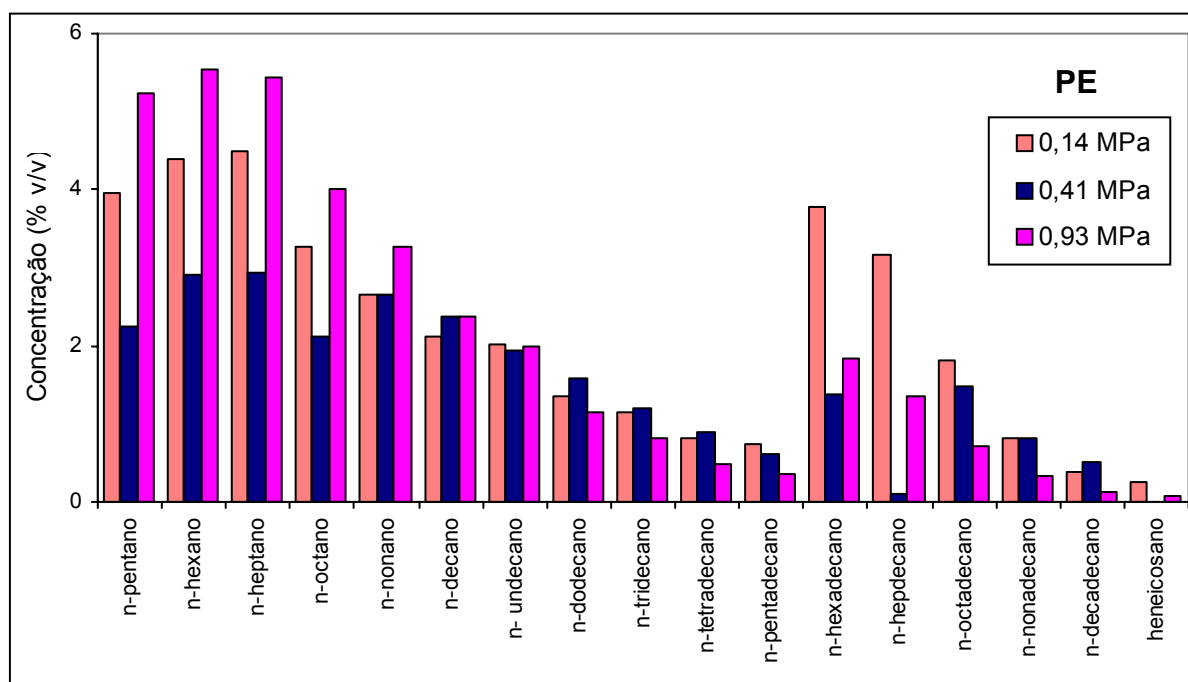


Figura 4.44. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

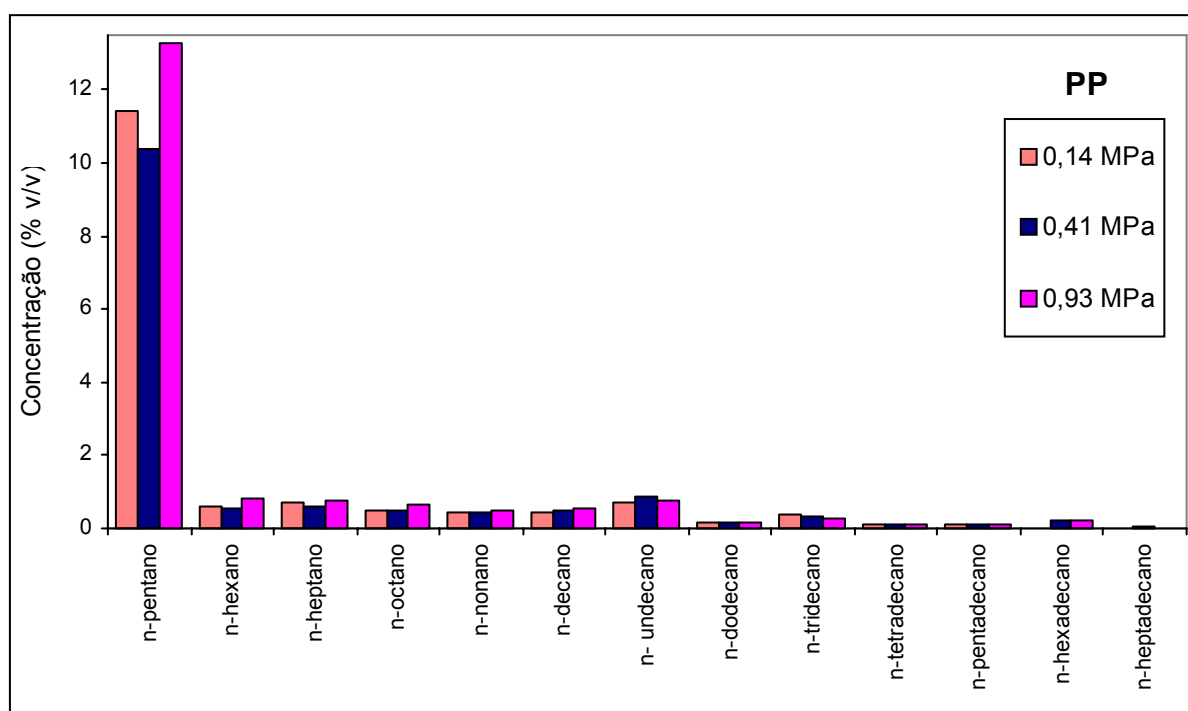


Figura 4.45. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

Como se pode verificar na Figura 4.44, na pirólise de PE, pressões mais baixas parecem favorecer a formação de compostos mais pesados (com dezasseis a dezoito átomos de carbono). Pressões mais elevadas parecem, principalmente no caso do PP e do PS, favorecer a formação de alcanos mais leves, nomeadamente compostos com cinco a nove átomos de carbono (Figuras 4.45 e 4.46). Esta tendência também foi observada por Murata et al. [75] ao estudar a influência da pressão de reacção na degradação térmica do PE. Estes autores verificaram uma maior concentração dos compostos com menor massa molecular na fracção líquida quando aumentaram a pressão de reacção [75]. No caso do ensaio realizado a pressões intermédias verificou-se, para todos os tipos de plástico usados, uma tendência oposta ao esperado, isto é, houve menor produção de compostos leves que a esperada, o que parece indicar que a pressão inicial de 0,41 MPa não favorece a quebra de ligações dos compostos saturados mais pesados, inicialmente formados. Estes ensaios foram repetidos, obtendo-se, no entanto, resultados semelhantes.

No que respeita aos alcanos cíclicos e ramificados, como pode ser observado nas Figuras 4.47 a 4.49, o aumento de pressão parece favorecer a produção de metilciclohexano e de 2-metilpentano, independentemente do plástico utilizado. Tal como se observou para os alcanos lineares, no ensaio com pressão de 0,41 MPa os resultados não foram os esperados.

Na Figura 4.50 observa-se que, para a pirólise de PE, no ensaio com 0,14 MPa de pressão se obteve uma maior concentração de alcenos mais leves e tal como se verificou para os alcanos lineares no ensaio com 0,41 MPa os resultados não seguiram a tendência esperada, tendo sido obtida uma maior concentração de alcenos com maior número de átomos de carbono do que no ensaio com maior pressão.

Como se pode observar na Figura 4.51, não houve uma alteração significativa na concentração dos alcenos com o aumento da pressão na pirólise de PP. Verificou-se, no entanto, uma ligeira diminuição no valor de 1-hexeno no ensaio a 0,41 MPa, de 6,4% para 5,6% (v/v).

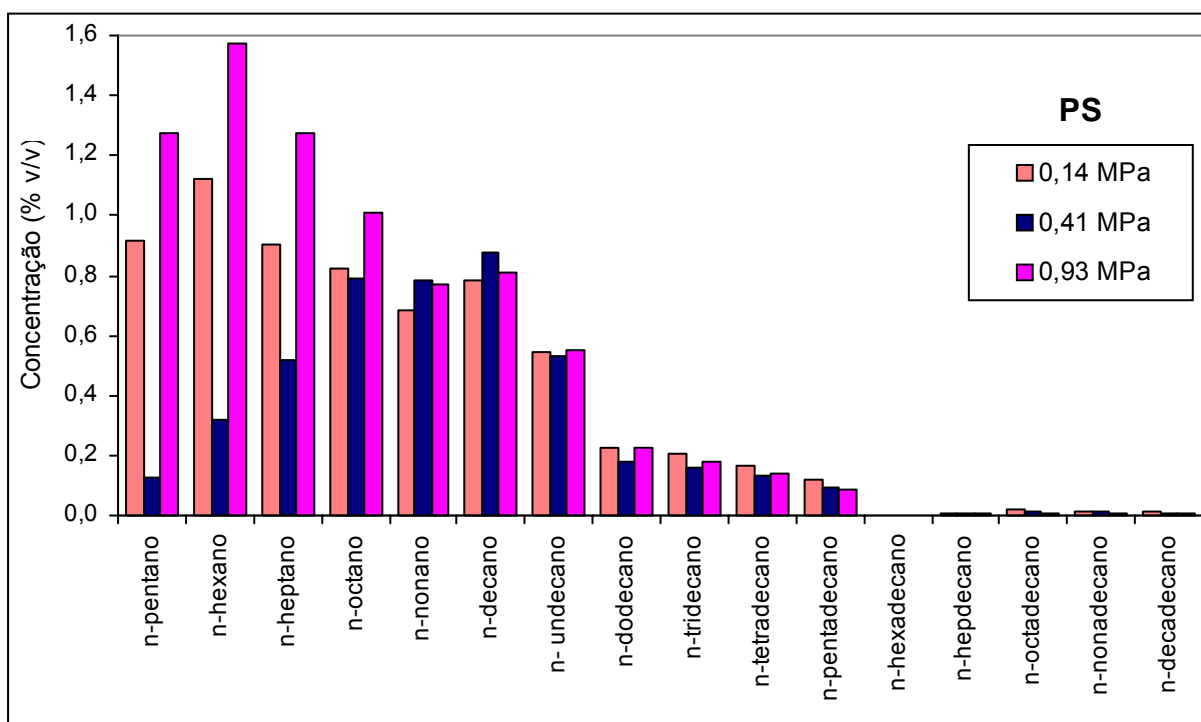


Figura 4.46. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

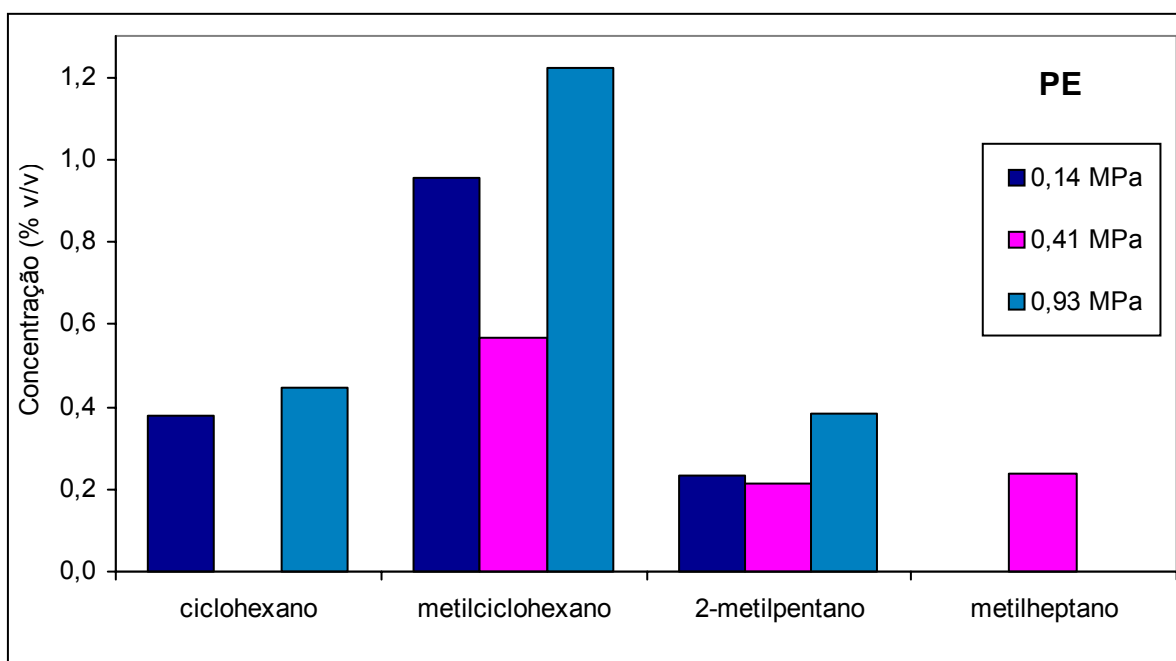


Figura 4.47. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

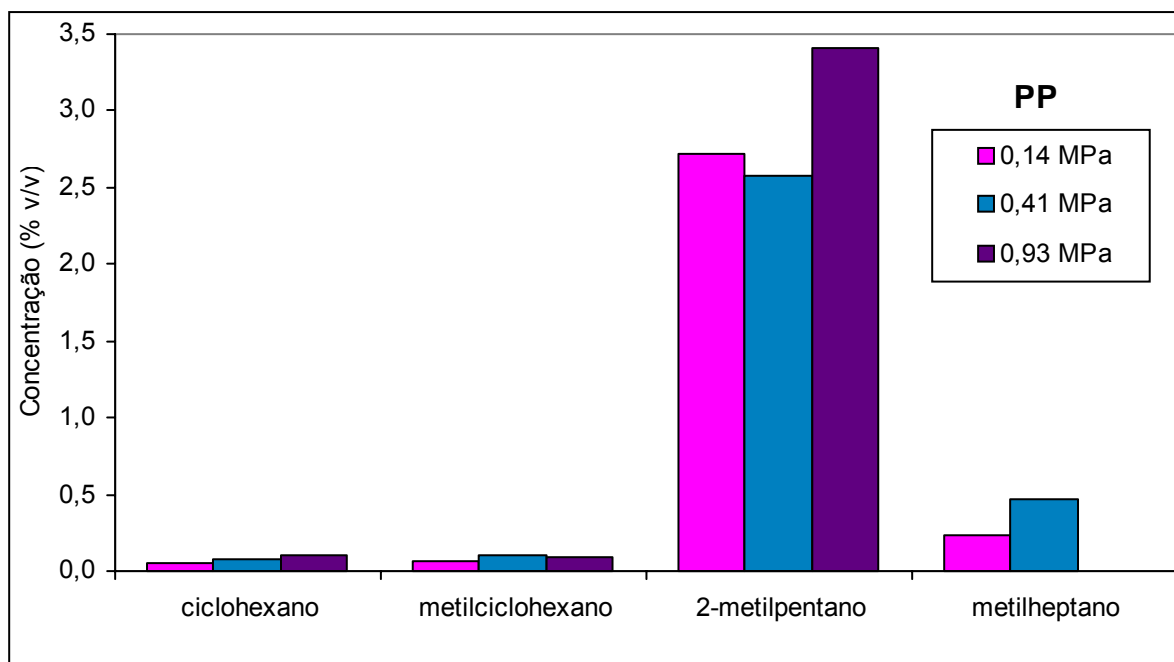


Figura 4.48. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

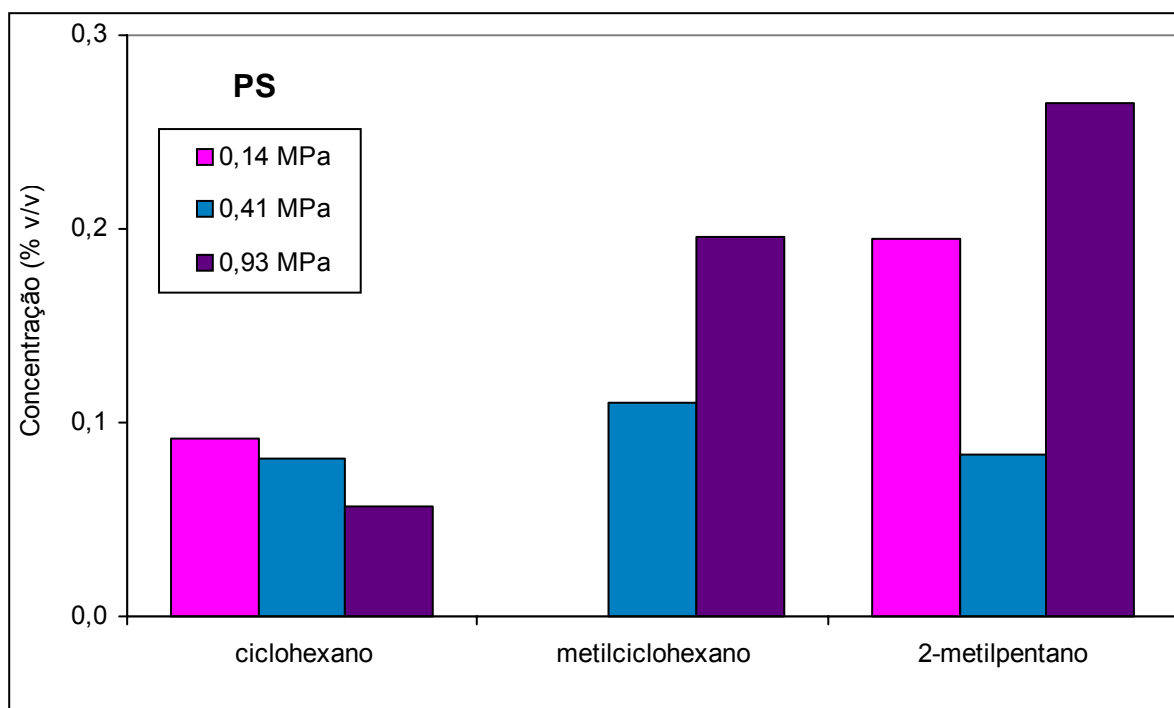


Figura 4.49. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

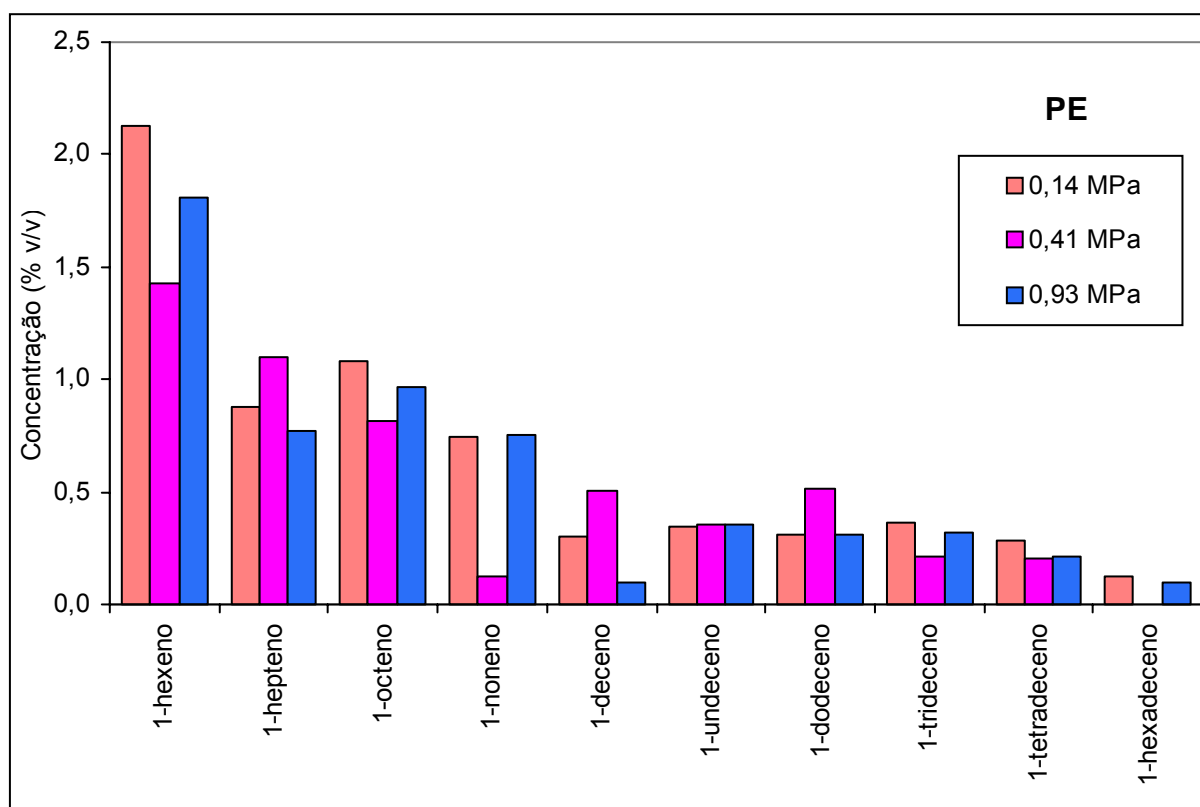


Figura 4.50. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

No caso do PS, (Figura 4.52) não se verificou uma diferença significativa nos resultados obtidos nos ensaios realizados à pressão mais baixa e à mais elevada, excepto no caso do 1-deceno em que a sua concentração foi maior no ensaio a menor pressão. Tal como se verificou para o PE, no ensaio com 0,41 MPa os resultados não mantêm a tendência observada nos outros ensaios, sendo, neste ensaio, os compostos com oito a dez átomos de carbono os produzidos em maior percentagem, o que poderá, mais uma vez, indicar que a quebra de ligações com formação de compostos não foi favorecida a esta pressão.

Como se pode verificar na Figura 4.53, a formação de tolueno, etilbenzeno e m-xileno na pirólise de PE, parece ter sido favorecida com o aumento da pressão, no entanto no ensaio a 0,41 MPa de pressão inicial esta tendência não se verificou, tendo sido produzido mais benzeno e (o+p)-xileno.

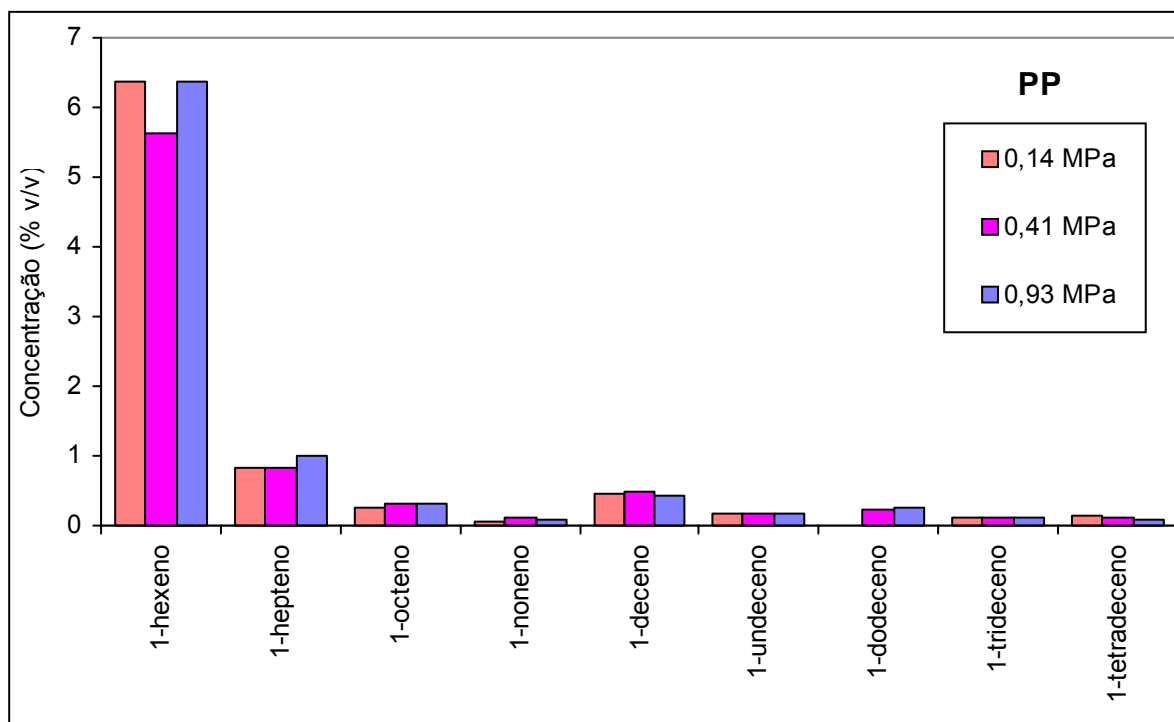


Figura 4.51. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

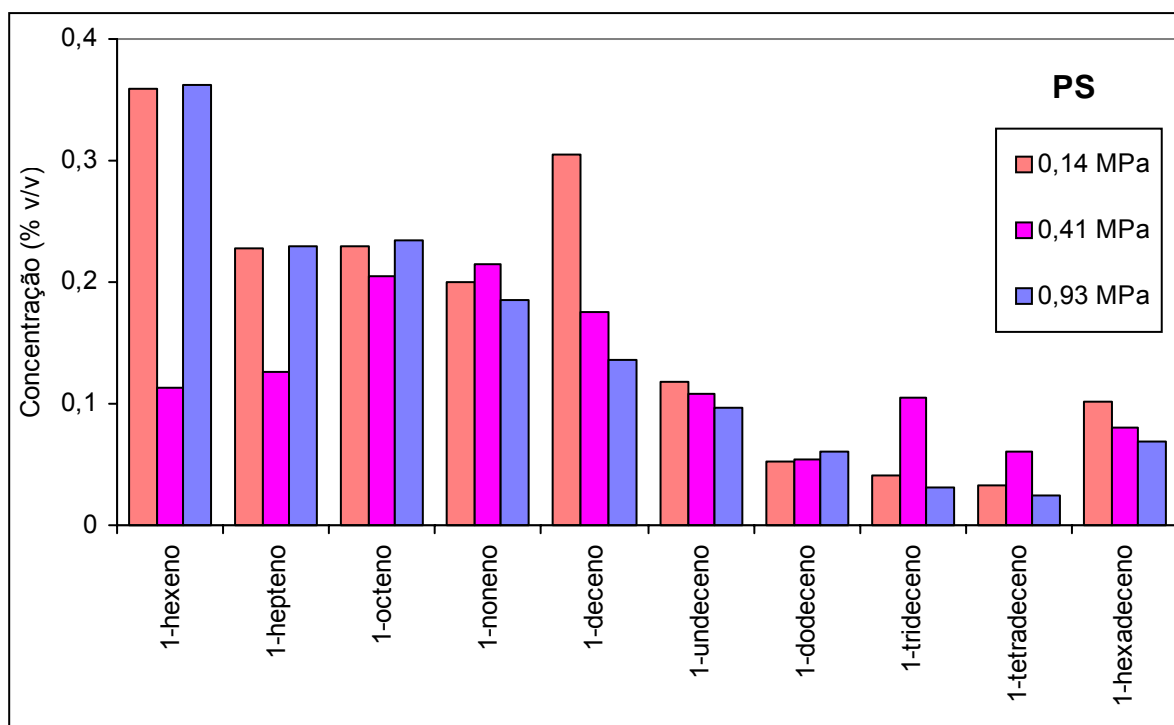


Figura 4.52. Efeito da pressão inicial na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

Na pirólise de PP verificou-se que o aumento da pressão provocou um acréscimo na concentração do tolueno e xileno de 27% e 30%, respectivamente, e uma diminuição na concentração de n-butilbenzeno, como se pode verificar na Figura 4.54.

No caso do PS não se verificaram alterações significativas na composição da fracção de compostos aromáticos (Figura 4.55).

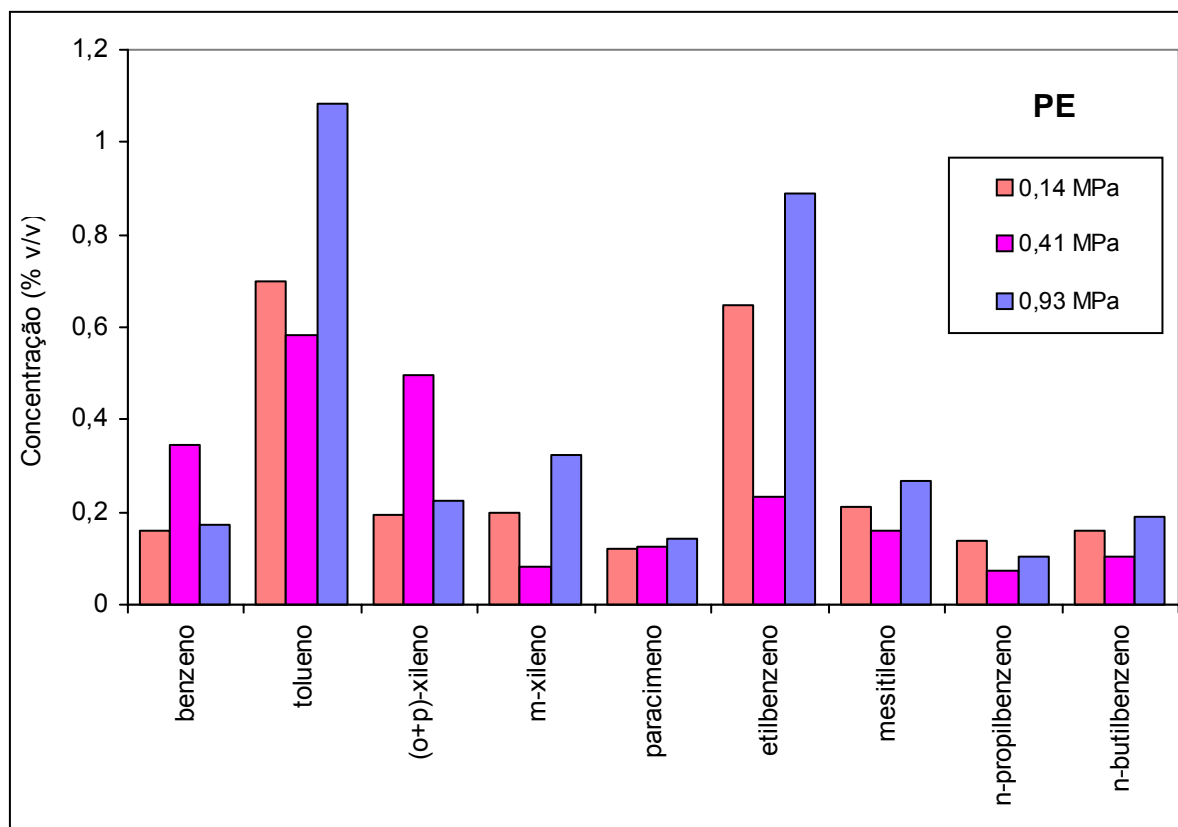


Figura 4.53. Efeito da pressão inicial na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

Tal como se verificou no estudo da influência do tempo de reacção na pirólise de PP e PS, também os resultados obtidos neste estudo não puderam ser comparados com os de outros autores por não se terem encontrado na literatura resultados disponíveis relativos à influência da pressão inicial na pirólise destes dois tipos de plástico.

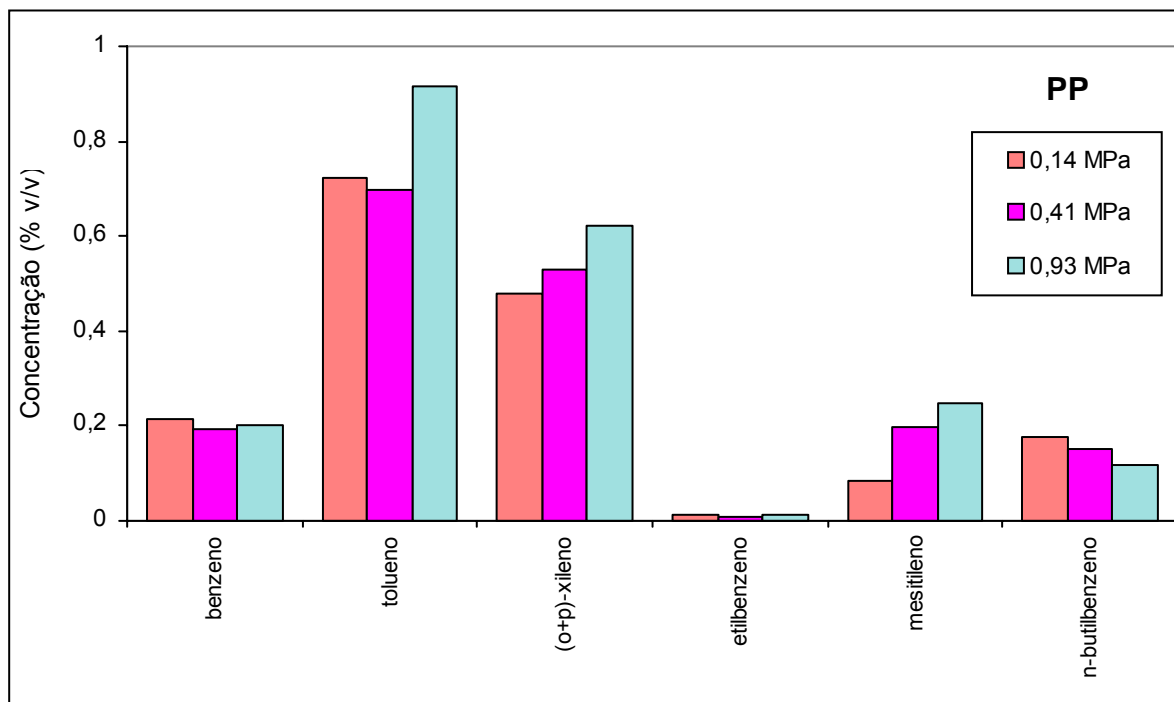


Figura 4.54. Efeito da pressão inicial na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

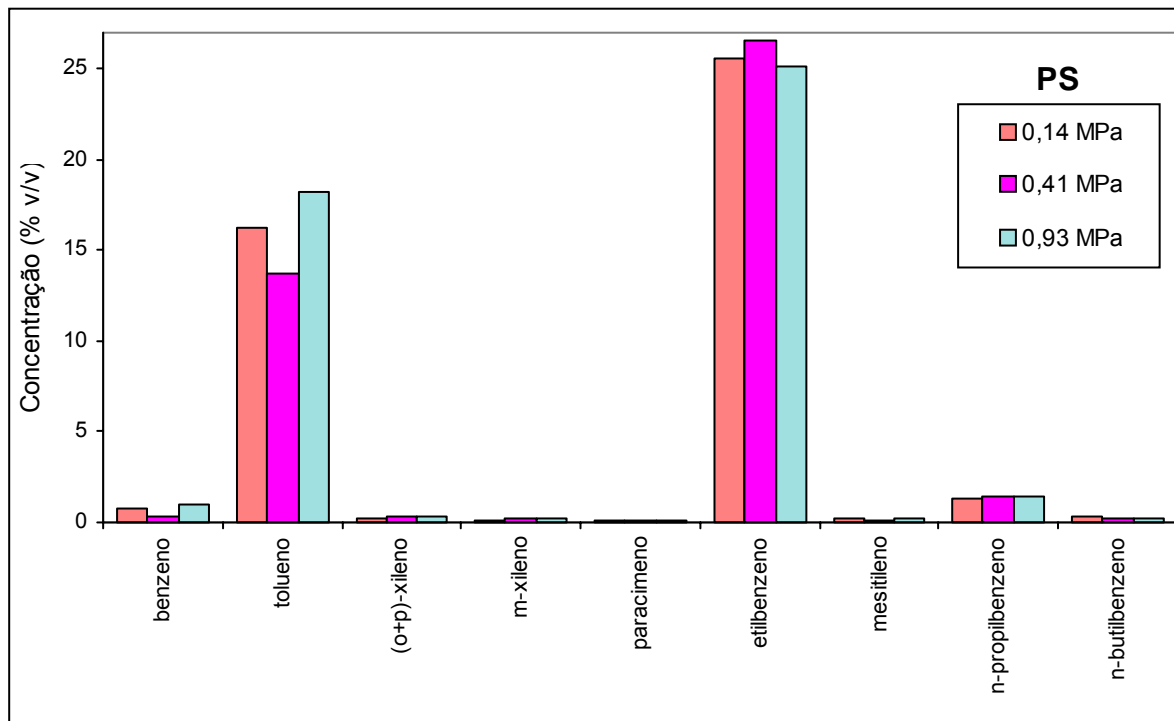


Figura 4.55. Efeito da pressão inicial na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos à temperatura de 430°C e tempo de reacção de 30 minutos.

Os resultados obtidos na pirólise de PE e PP sugerem o uso de pressões mais elevadas, uma vez que estas favoreceram a formação de compostos aromáticos nos produtos líquidos formados. No entanto, na pirólise de PS verificou-se um valor máximo na concentração de compostos aromáticos quando foi usado o valor médio de 0,41 MPa. Relativamente aos rendimentos dos produtos, para a pressão inicial de 0,41 MPa, foi atingido, na pirólise de PE, um máximo no rendimento de compostos líquidos e na pirólise de PP, um valor mínimo para o rendimento dos compostos sólidos. Como o custo inerente ao uso de pressões elevadas é bastante alto pois, além de implicar um maior consumo de azoto, exige a construção de equipamentos específicos mais caros para operarem a pressões de trabalho superiores, as vantagens ao nível da composição dos líquidos na pirólise de PE e de PP poderão não compensar o aumento dos custos. Por esta razão foi seleccionado para os ensaios seguintes um valor médio para a pressão inicial de 0,41 MPa.

4.2.3. Efeito da temperatura de reacção

No estudo do efeito da temperatura de reacção na conversão total e nos rendimentos dos produtos foi variado este parâmetro entre 350°C e 450°C, mantendo-se a pressão inicial em 0,41 MPa e o tempo de reacção em 30 minutos. Este estudo foi realizado para os três tipos de plásticos, PE, PP e PS. Verificou-se que, em presença de PE, a temperaturas inferiores a 400°C não havia formação de compostos líquidos, obtendo-se um produto final pastoso com elevada viscosidade e densidade.

Provavelmente, a temperaturas inferiores a 400°C a energia fornecida ao PE, apenas foi suficiente para quebrar algumas das ligações entre os seus átomos de carbono, formando-se compostos de cadeia longa e logo com elevada viscosidade e densidade. No caso do PP e do PS foi possível obter produtos líquidos a uma temperatura mais baixa, 375°C. No caso do PP, foi ainda feito um ensaio a 350°C, mas o produto obtido apresentava uma elevada viscosidade não tendo, por isso, sido possível destilá-lo e analisá-lo por GC.

O facto de se obterem compostos líquidos na pirólise de PP e PS a temperaturas mais baixas do que no caso do PE pode, eventualmente, ser explicada pela estrutura destes dois plásticos. Assim, o PP é constituído por um grupo metilo lateral em cada segundo átomo de carbono da sua cadeia polimérica, o que implica que metade dos átomos de carbono que a constituem são terciários e logo mais reactivos. Em consequência desta maior reactividade o PP é degradado a uma velocidade mais rápida que o PE [49]. Em relação ao PS, também metade dos átomos de carbono que constituem a sua cadeia polimérica são terciários

devido à presença de anéis aromáticos, consequentemente a sua degradação térmica é conseguida a uma temperatura relativamente baixa [49].

4.2.3.1. Rendimento dos produtos

Como se pode observar na Figura 4.56, o efeito da temperatura na pirólise de resíduos plásticos foi diferente consoante o tipo de plástico utilizado. A pirólise de PE mostrou que o aumento da temperatura favoreceu a produção de compostos gasosos, tendo esta aumentado 24%. Os compostos líquidos apenas sofreram um ligeiro decréscimo. Em relação aos produtos sólidos a influência da temperatura não foi clara, uma vez que o rendimento destes compostos diminuiu, mas voltou a aumentar no ensaio realizado a 450°C.

Os resultados obtidos no estudo do efeito da temperatura na pirólise de PE, foram idênticos aos de outros autores [49], embora as condições experimentais por estes utilizadas tenham sido diferentes. M. Rätzsch e R.L. McConnell [49], verificaram que temperaturas inferiores a 500°C favoreciam a formação de compostos líquidos. Contrariamente, a temperaturas mais elevadas (superiores a 700°C) foi maximizado o rendimento de compostos gasosos. Estes autores [49] também verificaram que a degradação do PE se iniciava a 350°C com a diminuição da massa molecular do polímero e que uma degradação mais extensa levava à formação de produtos semi sólidos e líquidos, tal como também foi observado neste trabalho. Williams et al. [70, 71] ao estudarem a pirólise de PE num reactor de leito fixo, utilizando temperaturas até 700°C, obtiveram duas fracções principais: 15-17% (m/m) de compostos gasosos e 80-84% (m/m) de compostos líquidos. Mais tarde estudaram a influência da temperatura de pirólise no tipo e composição dos produtos obtidos. Variaram a temperatura entre 500°C e 700°C e observaram um crescimento significativo no rendimento de gases com o aumento da temperatura [71]. Mastral et al. [73, 74], utilizando um reactor de leito fluidizado continuamente alimentado a uma velocidade de 3-4 gmin⁻¹, testaram cinco temperaturas entre 650°C e 850°C e tempos de residência entre 0,64 e 2,6 s [73, 74]. Os resultados obtidos por estes autores são concordantes com os obtidos no presente trabalho.

Estes autores também observaram um acréscimo no rendimento de gases com o aumento da temperatura até 780°C e uma diminuição no rendimento de compostos de líquidos e líquidos pesados com o aumento de temperatura, quando estudaram a influência deste parâmetro na distribuição dos produtos da pirólise de PEAD.

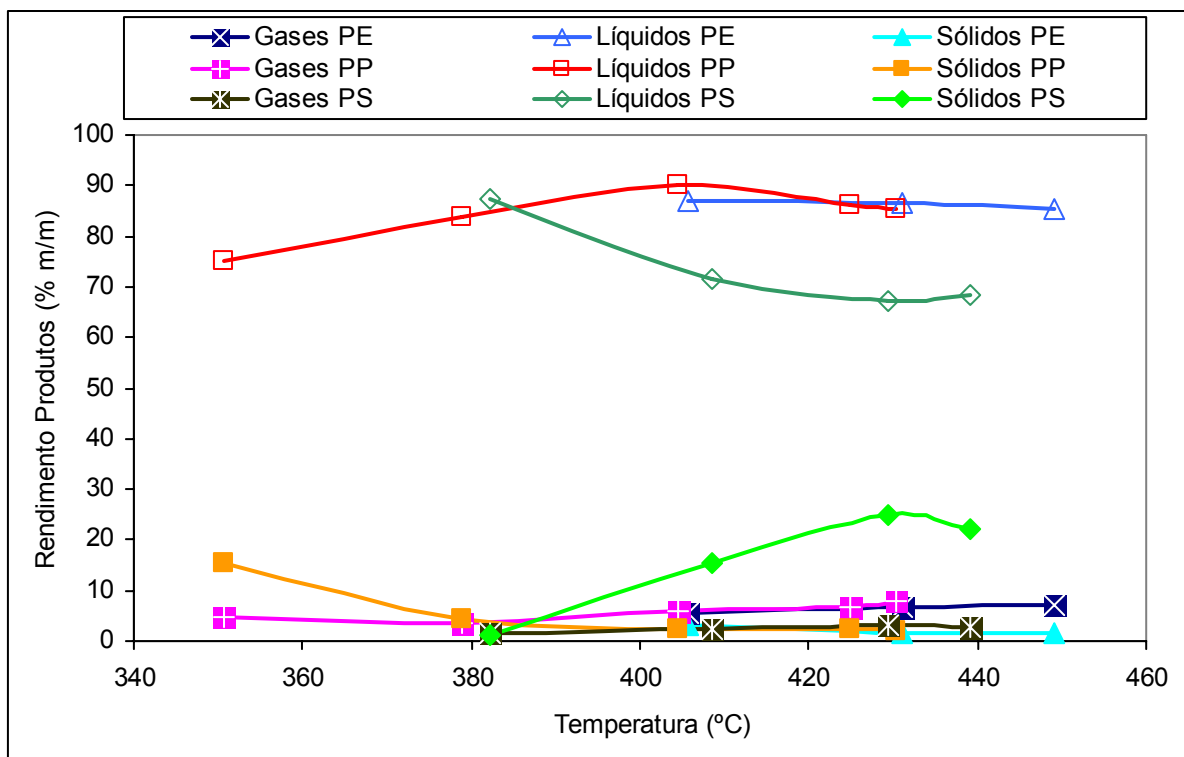


Figura 4.56. Efeito da temperatura no rendimento dos produtos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma pressão inicial de 0,41 MPa e um tempo de reacção de 30 minutos.

Na pirólise de PP, observou-se um acréscimo no rendimento de compostos líquidos com o aumento da temperatura. Neste caso, uma vez que o rendimento dos compostos gasosos também aumentou é provável que a produção de compostos gasosos e líquidos se tenha dado à custa dos produtos sólidos, cujo rendimento diminuiu com o aumento da temperatura.

Outros autores verificaram que a temperaturas inferiores a 400°C já era possível obter por degradação térmica do PP, compostos voláteis [49]. Tsuchiya e Sumi [103] estudaram a degradação térmica do PP a temperaturas entre 360 e 400°C, sob vácuo. Vários estudos utilizaram temperaturas mais elevadas, superiores a 600°C, não sendo por isso possível uma comparação de resultados [51, 52, 70, 101].

O estudo da pirólise do PS revelou que o aumento de temperatura favoreceu o rendimento dos compostos gasosos em 67% (de 1,76 para 2,94%) e principalmente o dos compostos sólidos, tendo o seu valor aumentado de 1% (m/m) para 22% (m/m). O aumento do rendimento dos compostos sólidos foi acompanhado por uma diminuição do rendimento dos

líquidos de 28%. Provavelmente, este aumento significativo de sólidos deve-se a reacções secundárias dos compostos intermédios que se combinam entre si dando origem a moléculas com maior massa molecular, nomeadamente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). Williams et al. [136] analisaram em detalhe a composição dos líquidos produzidos por pirólise de PS e verificaram que a concentração de PAHs aumentou com a temperatura de ensaio.

Tendências opostas às observadas neste trabalho foram apresentadas por Karaduman et al. [138] e por Park et al. [127]. Karaduman et al. [138] investigaram o efeito da temperatura na pirólise de PS em vácuo a temperaturas mais elevadas (entre 700 e 850°C) e analisaram o efeito deste parâmetro na distribuição e composição dos produtos. Verificaram um valor máximo da fracção líquida aos 750°C. Com o aumento da temperatura também observaram uma diminuição no rendimento de resíduo sólido (tendência oposta ao verificado neste trabalho) e um aumento na fracção gasosa e na conversão total [138]. Esta diferença no efeito da temperatura no rendimento dos compostos sólidos pode ser, eventualmente, explicada pela utilização de temperaturas bastante mais elevadas. Park et al. [127], utilizando um reactor semi descontínuo e temperaturas entre 350 e 480°C, também verificaram um aumento significativo da fracção líquida de 24,3 para 96,7 % (m/m). O facto destes autores terem observado um efeito da temperatura na fracção líquida oposta ao verificado neste trabalho, poderá ser explicado pela utilização de um tipo de reactor diferente, semi descontínuo com um fluxo constante de azoto e diferentes condições experimentais, nomeadamente, pressões menores (pressão atmosférica) e maiores velocidades de aquecimento.

4.2.3.2. Composição dos compostos gasosos

Após análise cromatográfica da fracção gasosa, verificou-se que, na pirólise de PE o aumento da temperatura favoreceu ligeiramente, a formação de alcanos gasosos, enquanto que a concentração de alcenos diminuiu. Como se pode observar na Figura 4.57, na fracção gasosa produzida na pirólise de PP a concentração de alcanos desceu ligeiramente nas temperaturas mais baixas, tendo aumentado 16,5% entre o ensaio realizado a 404°C e o efectuado a 425°C e mantido este valor no ensaio a temperatura mais elevada. No caso do PS o aumento da temperatura de ensaio até cerca de 430°C provocou uma diminuição na concentração de alcanos com o consequente aumento de alcenos; no entanto, esta tendência alterou-se para a temperatura mais elevada.

Relativamente à composição dos hidrocarbonetos gasosos, em todos os ensaios, o composto presente em maior concentração foi o metano seguido do etano, tendo os compostos gasosos com maior massa molecular sido formados em menor percentagem.

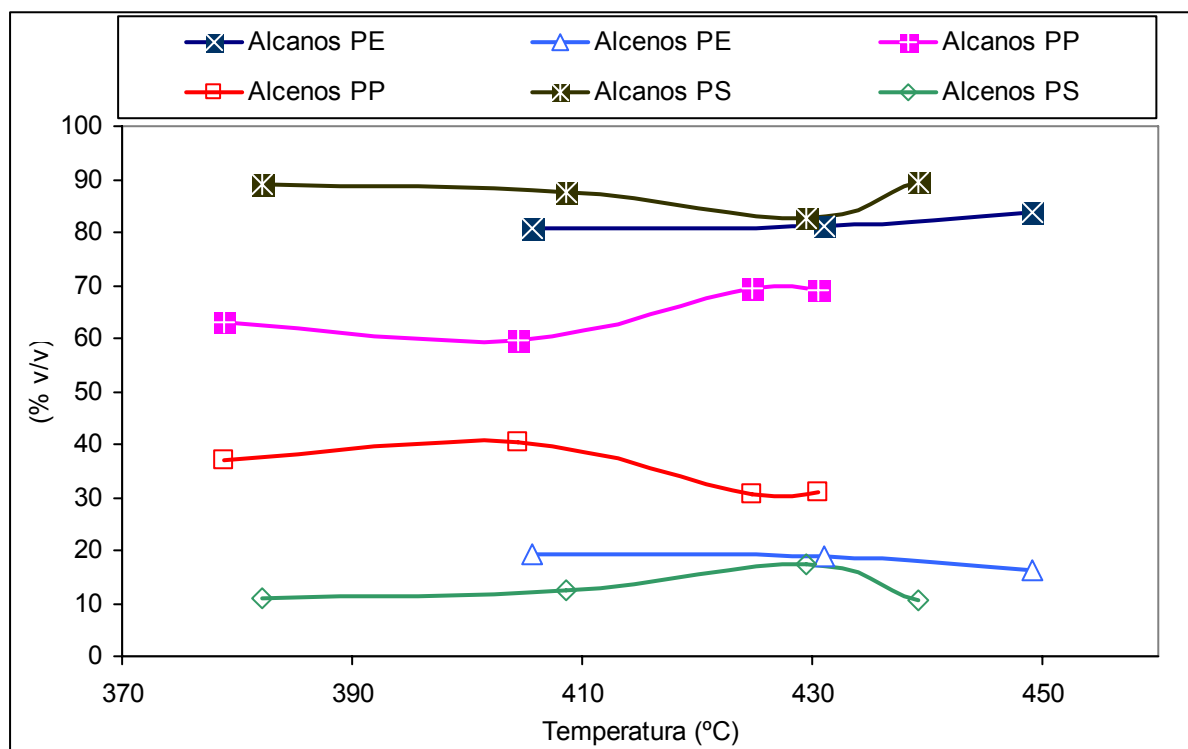


Figura 4.57. Efeito da temperatura na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP e PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma pressão inicial de 0,41 MPa e um tempo de reacção de 30 minutos.

Como se pode observar na Figura 4.58, na pirólise de PE, verificou-se um aumento na concentração dos alcanos mais leves, nomeadamente metano e etano e uma diminuição dos compostos mais pesados, com o aumento da temperatura. Mastral et al. [73] também detectaram um aumento na concentração de metano com o aumento da temperatura de reacção, quando variou este parâmetro entre 650 e 850°C. Estes autores verificaram, também, uma diminuição na concentração de compostos mais pesados (C_4 e C_5). Resultados semelhantes foram obtidos por Kaminsky [36] quando investigou a pirólise de PE usando um reactor de leito fluidizado e temperaturas entre 650 e 810°C. Durante o aumento da temperatura verificou grandes alterações na distribuição dos produtos. Este aumento provocou a diminuição da concentração de propileno, o etileno passou por um valor máximo a aproximadamente 740°C. Também a curva do metano apresentou um máximo pronunciado de 20% (m/m) quando a temperatura de 760°C foi atingida [36].

No caso do PP, verificou-se um aumento na concentração de metano com a temperatura. Nos outros compostos não se observou uma tendência clara, como se pode verificar na Figura 4.59. Estes resultados não puderam ser comparados com os de outros autores, uma vez que não foram encontrados, na literatura, estudos do efeito da temperatura na composição da fracção gasosa da pirólise deste tipo de plástico.

Pela observação da Figura 4.60, na pirólise de PS, não se verificou uma influência clara da temperatura na composição da fracção gasosa. Karaduman et al. [138] investigaram o efeito da temperatura na pirólise de PS em vácuo a temperaturas mais elevadas (entre 700 e 850°C), não verificando, também, nenhuma influência na concentração dos hidrocarbonetos mais pesados (C_3 e C_4). No entanto, com o aumento da temperatura, observaram uma diminuição na concentração de compostos com dois átomos de carbono e um aumento na de metano. Obtiveram valores entre 21 e 28% de metano, 60 a 70% de C_2 , 5% de C_3 e 4% de C_4 .

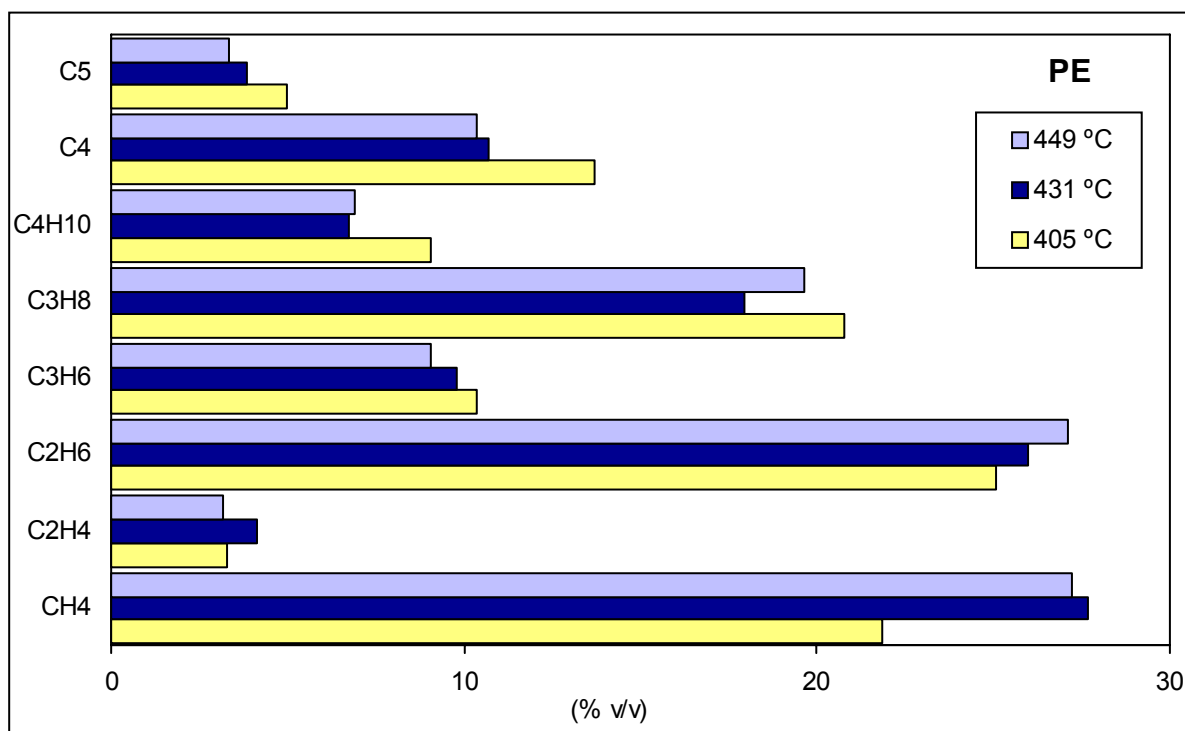


Figura 4.58. Efeito da temperatura na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PE, para uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

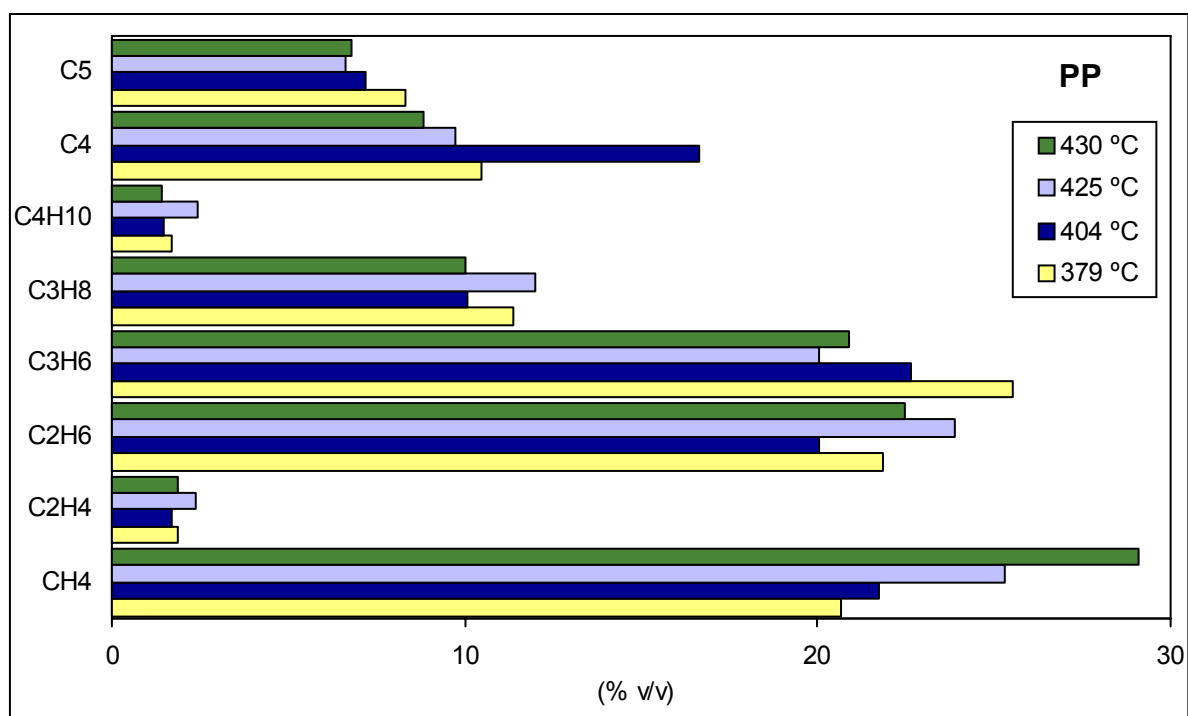


Figura 4.59. Efeito da temperatura na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PP, para uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

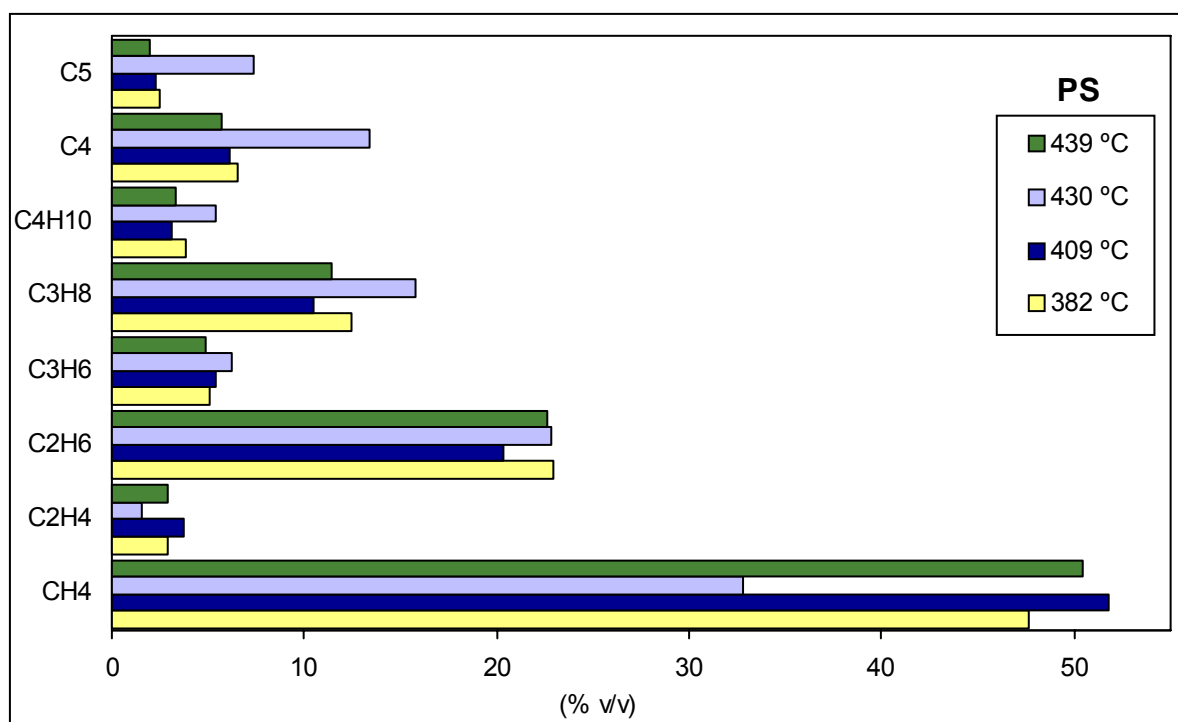


Figura 4.60. Efeito da temperatura na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PS, para uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

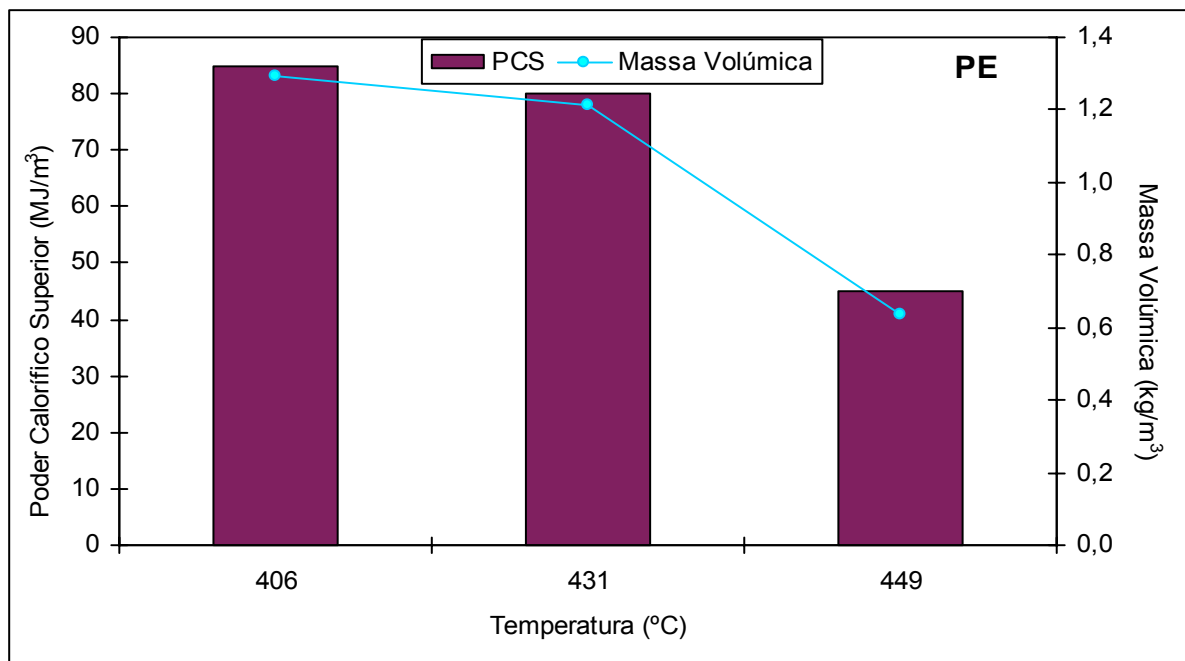


Figura 4.61. Efeito da temperatura no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

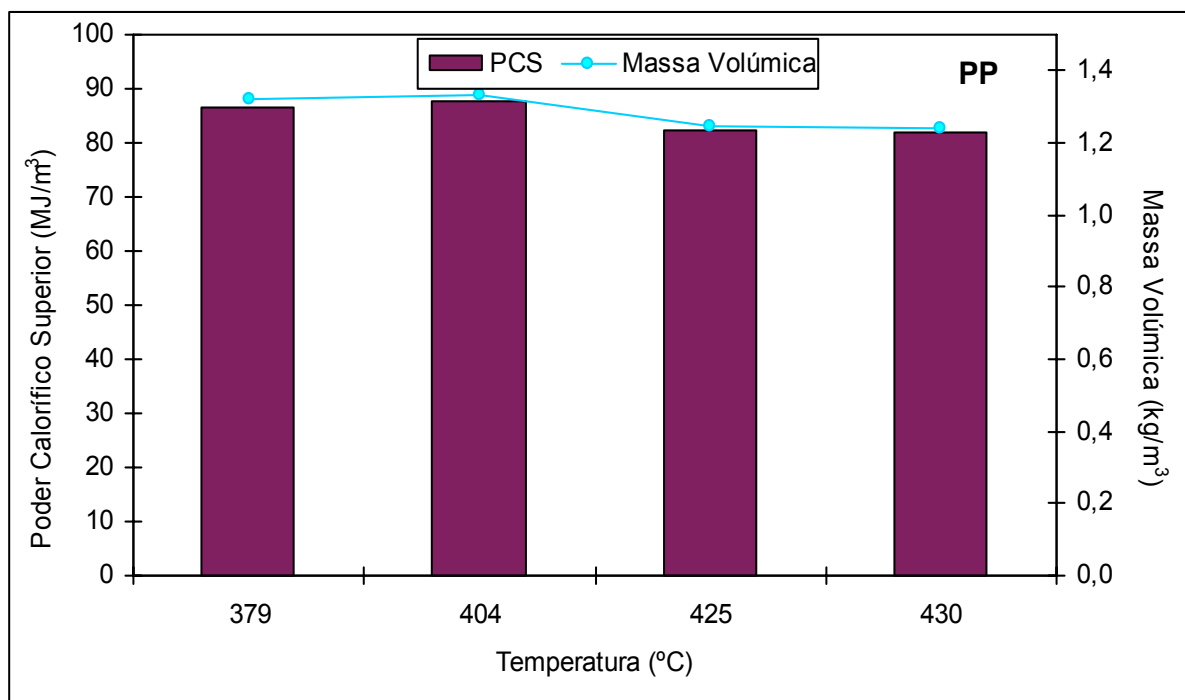


Figura 4.62. Efeito da temperatura no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

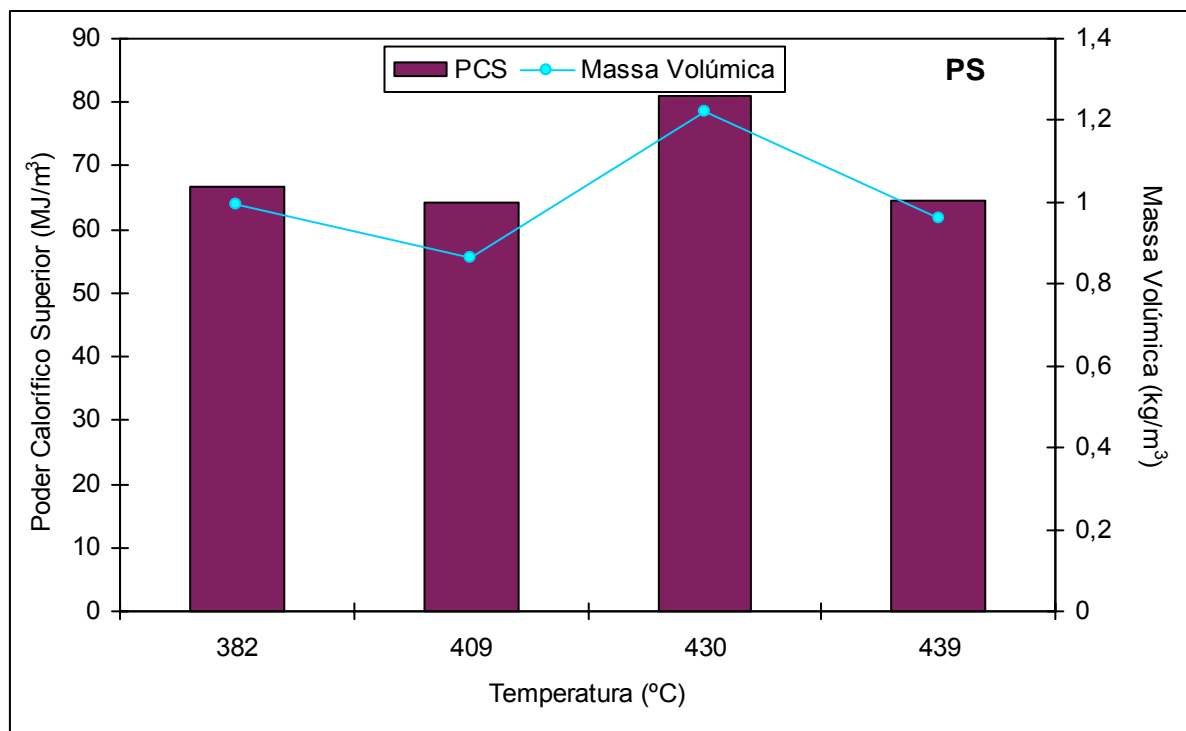


Figura 4.63. Efeito da temperatura no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica do gás formado por pirólise de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

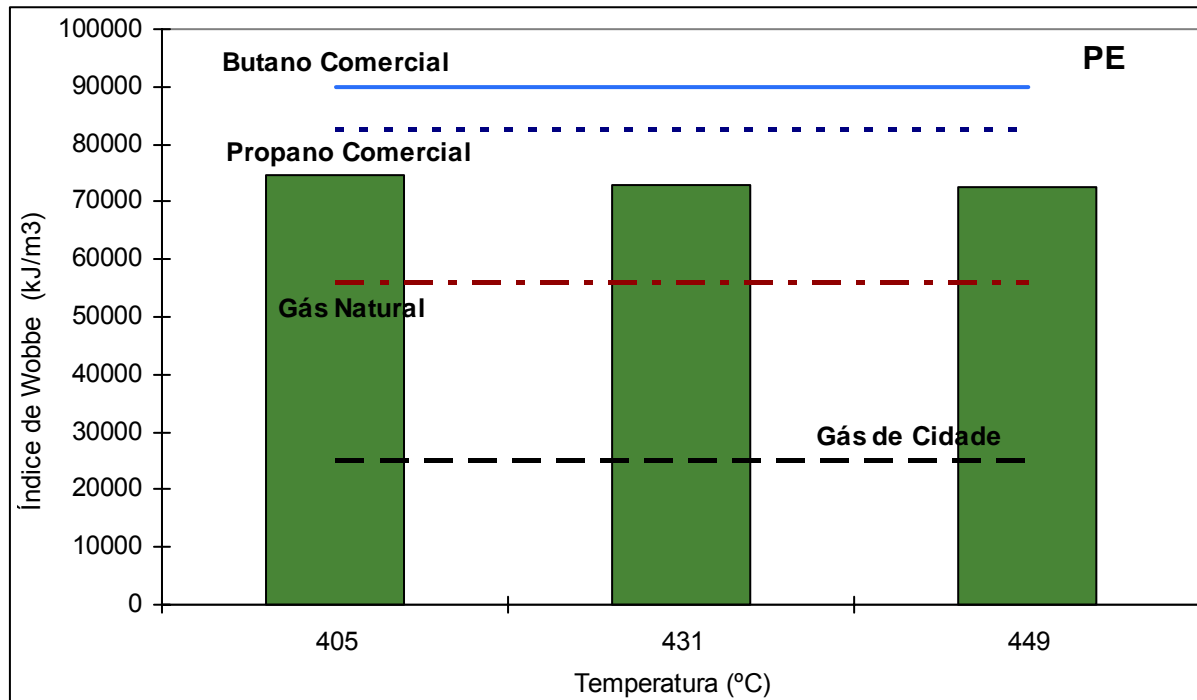


Figura 4.64. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PE para diferentes temperaturas de reacção e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

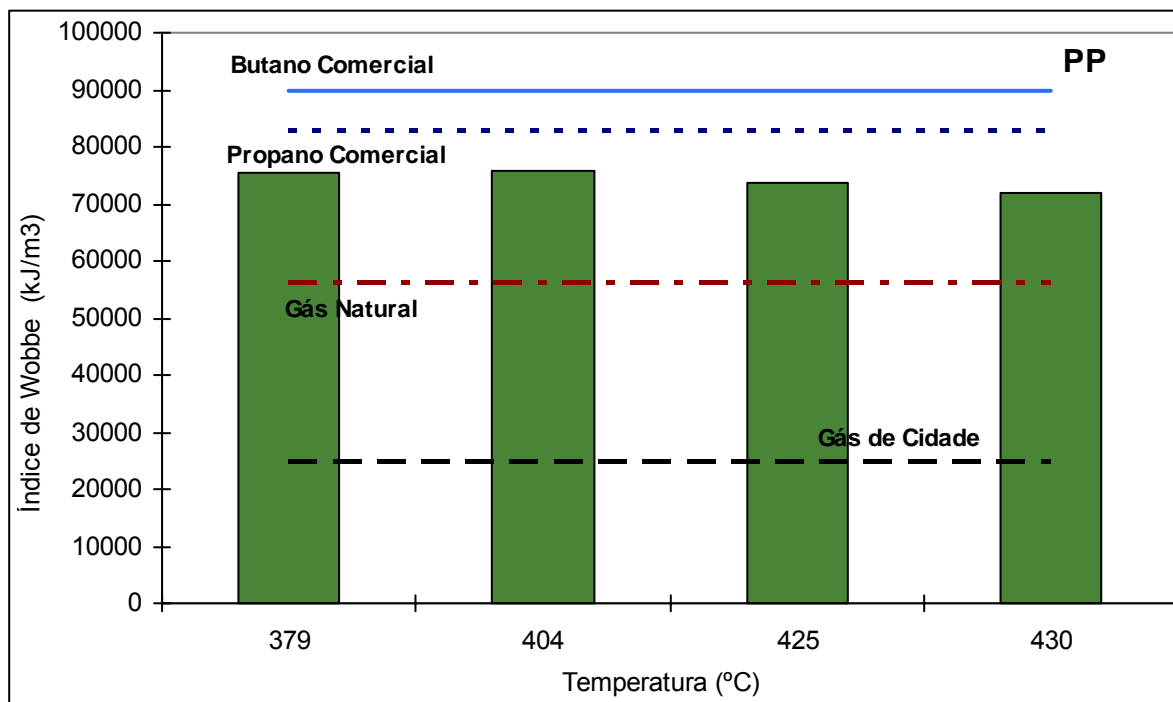


Figura 4.65. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PP para diferentes temperaturas de reacção e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

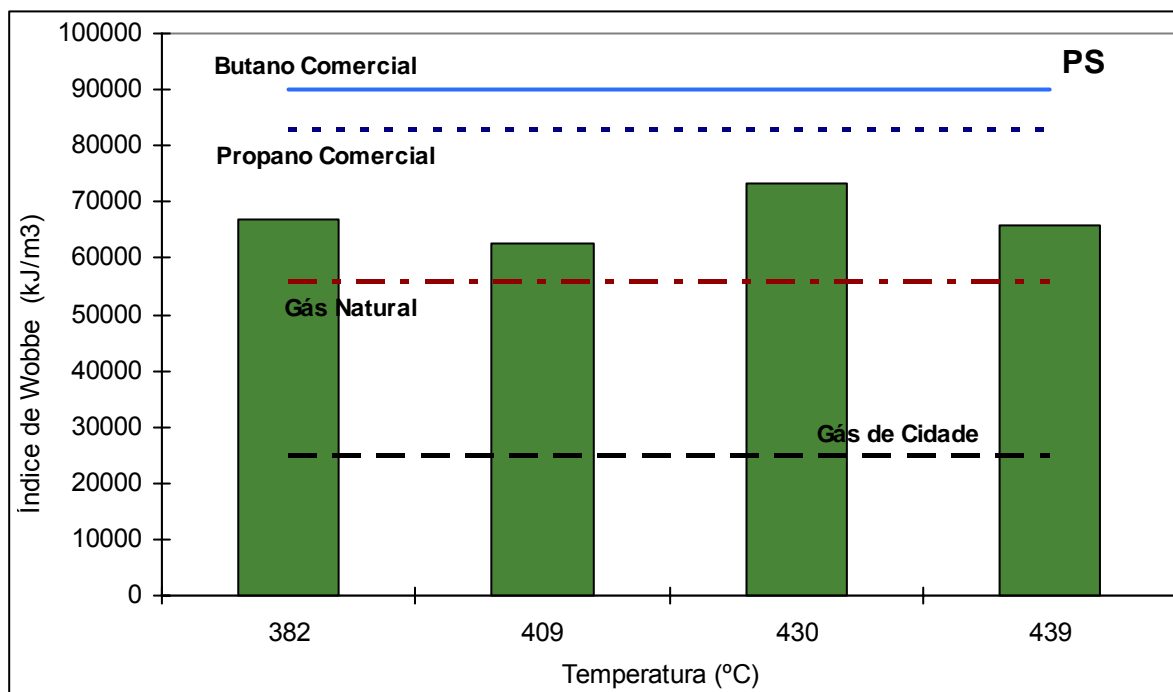


Figura 4.66. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás formado por pirólise de PS para diferentes temperaturas de reacção e o dos combustíveis típicos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Relativamente aos valores obtidos de PCS e massa volúmica, verificou-se, para o PE e para o PP, uma diminuição destes com o aumento da temperatura, sendo esta diminuição mais acentuada no caso do PE. Em relação ao PS, esta variação não foi clara, tendo apenas se verificado um aumento destes parâmetros no ensaio a 430°C.

Como se pode verificar nas Figuras 4.64 a 4.66, não se observaram alterações significativas no Índice de Wobbe do gás com o aumento da temperatura de reacção para todos os tipos de plástico estudados.

4.2.3.3. Composição dos compostos líquidos.

Nas Figuras 4.67 a 4.69 está apresentado o efeito da temperatura nas curvas de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise dos resíduos dos três tipos de plástico estudados quando usados isoladamente. Verificou-se que, em todos os casos, com o aumento da temperatura aumentou a percentagem de líquido destilado até 270°C, este aumento foi mais significativo entre as duas temperaturas mais baixas. No caso do PE este valor passou de 51% (%v/v) para 68 % (v/v), no PP aumentou de 65% (v/v) para 78% (v/v) e no PS passou de 52% (%v/v) para 73% (%v/v). Os valores mais elevados, para todos os plásticos usados, foram obtidos à temperatura mais elevada, tendo sido atingido 74 % (v/v) na pirólise de PE, 81% na de PP e 82% na de PS.

Na Figura 4.70. apresenta-se a distribuição relativa dos compostos líquidos agrupados em compostos aromáticos, alcanos e alcenos, os quais foram obtidos por pirólise de resíduos plásticos de PE, PP e PS, podendo verificar-se que o efeito da temperatura na composição dos produtos líquidos foi diverso consoante o tipo de plástico utilizado. Na fracção líquida, obtida por pirólise de PE verificou-se que, com o aumento da temperatura a concentração de alcanos diminuiu cerca de 7,5% e a dos alcenos e aromáticos aumentaram 35% e 11%, respectivamente. Resultados opostos a estes foram obtidos por Demirbaş [105, 106] quando estudou a pirólise de PE num reactor tubular, utilizando temperaturas entre 675 e 875°C. A análise da composição dos produtos gasosos e líquidos obtidos, revelou que com o aumento da temperatura a concentração relativa de alcanos aumentou de 30,3 para 44,5% e a de aromáticos de 2,8 para 5,8%. Por outro lado, a distribuição relativa de alcenos diminuiu de 44,7 para 31,5% e a de naftalenos de 22,4 para 17% [105, 106]. Esta diferença nos resultados obtidos pode ser explicada pelo uso de condições experimentais diferentes, nomeadamente, temperaturas mais elevadas, taxas de aquecimento e tempos de reacção menores. O reactor utilizado e a quantidade de amostra testada (1,0 g) também foram bastante diferentes dos utilizados neste trabalho.

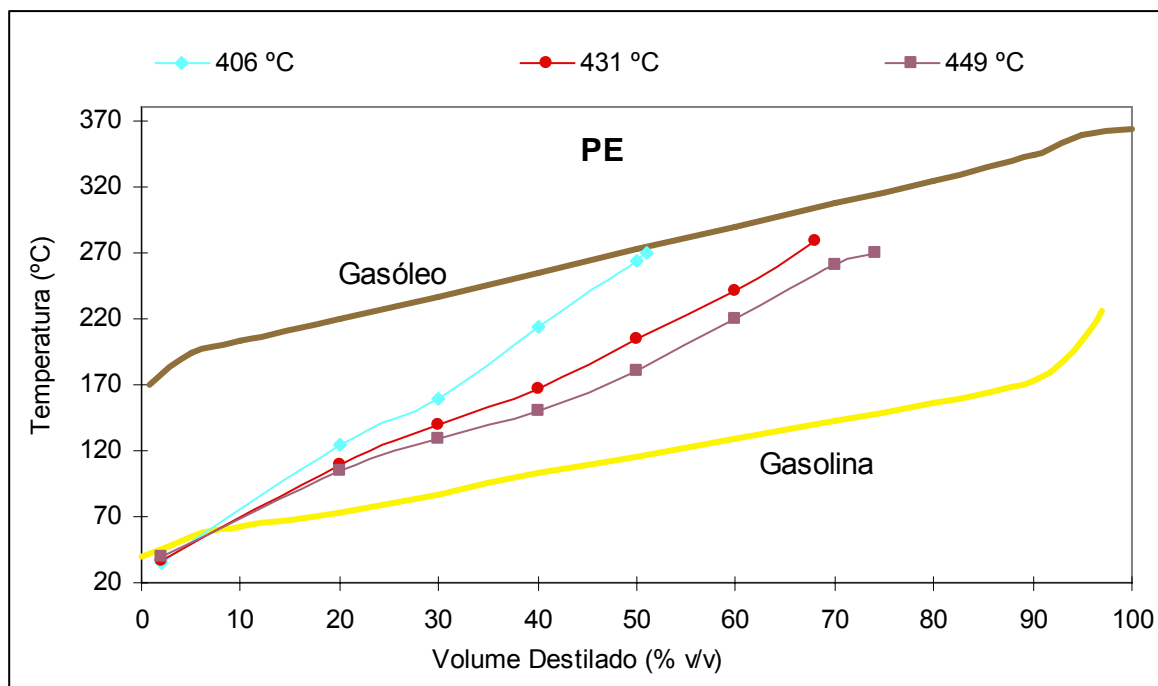


Figura 4.67. Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

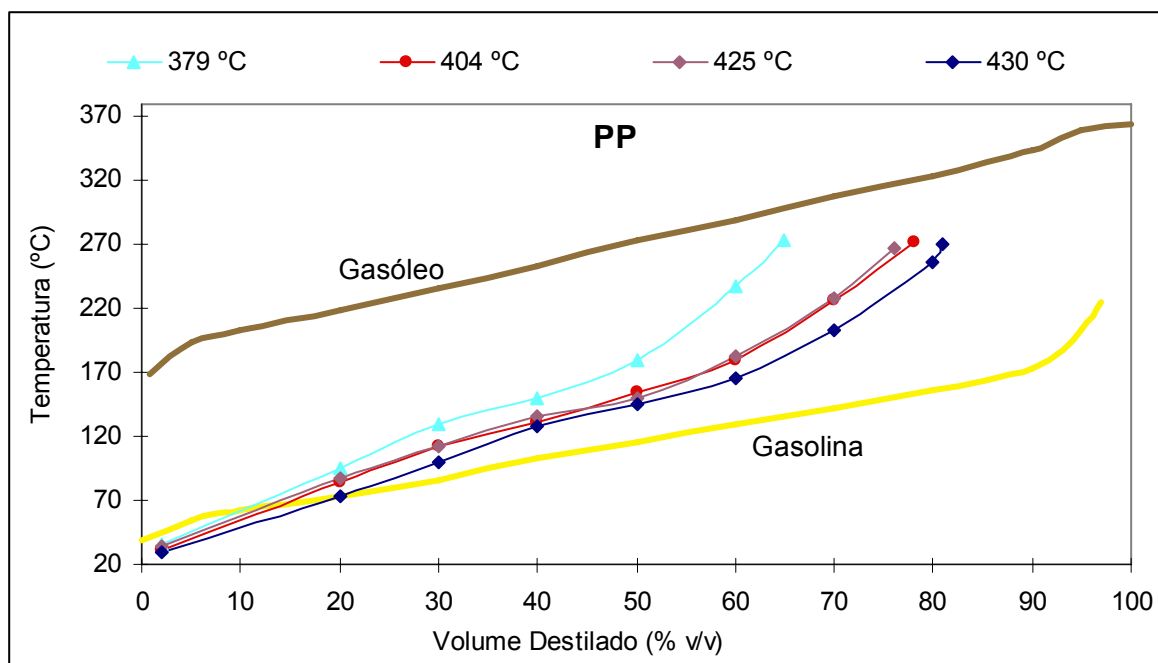


Figura 4.68. Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

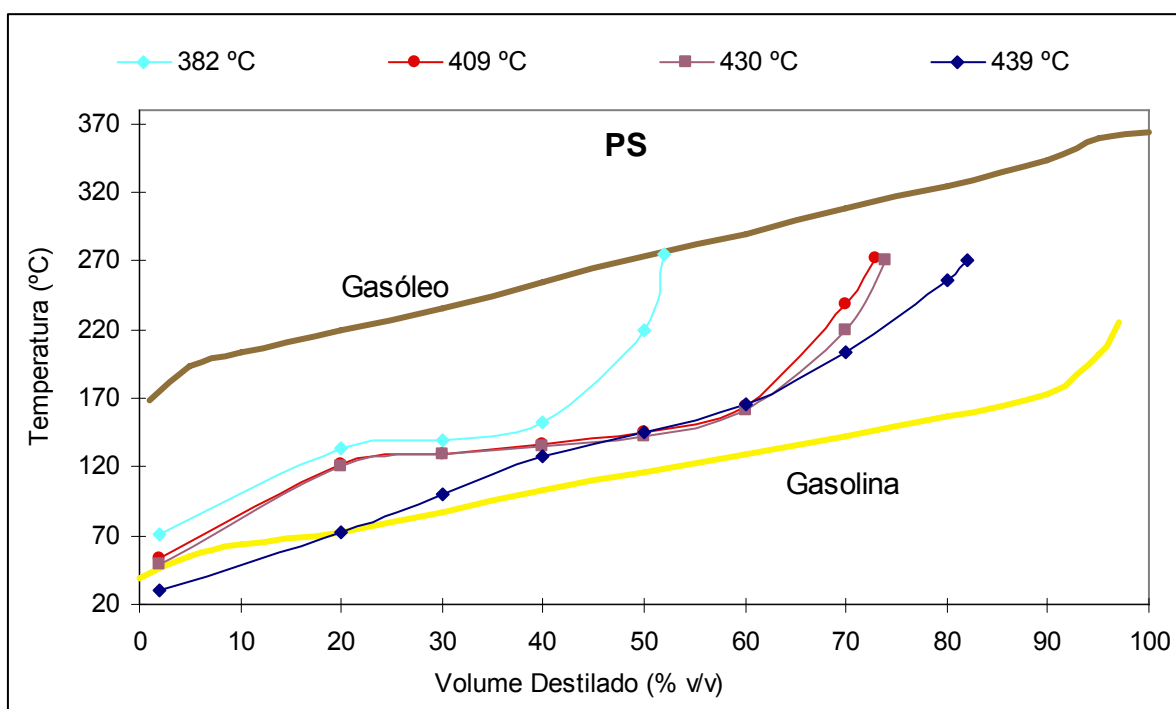


Figura 4.69. Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos compostos líquidos obtidos por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

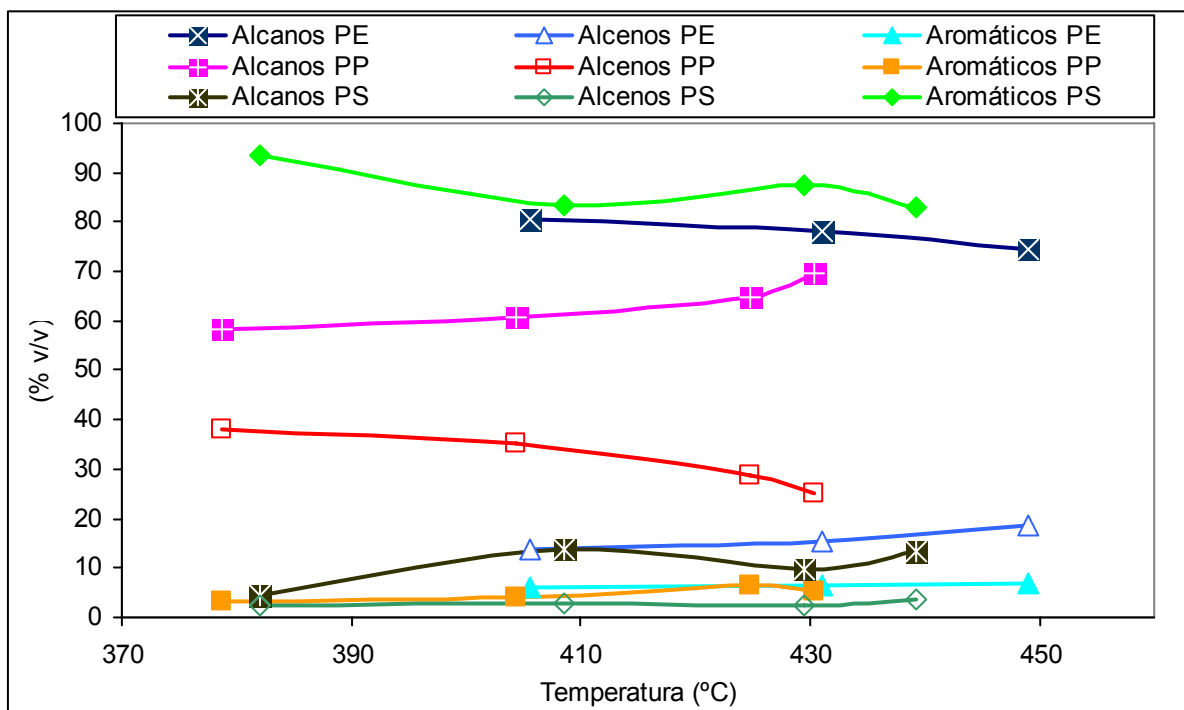


Figura 4.70. Efeito da temperatura na distribuição relativa dos compostos líquidos. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Relativamente à pirólise de PP, observou-se que a concentração de alcenos na fracção líquida diminuiu e a de alcanos aumentou com a temperatura. A formação de compostos aromáticos também parece ter sido favorecida pelo aumento da temperatura. Demirbaş [105, 106] também verificou a diminuição na concentração de alcenos e um aumento na de compostos aromáticos, com a temperatura. No entanto, este autor observou uma tendência diferente na concentração de alcanos, diminuindo esta com o aumento da temperatura.

Como já foi referido anteriormente, a composição dos produtos líquidos obtidos por pirólise de PS difere consideravelmente da dos formados na pirólise dos outros dois tipos de plásticos usados. A pirólise de PS conduziu maioritariamente à formação de compostos aromáticos (principalmente tolueno e etilbenzeno). Em relação ao aumento da temperatura, não se verificou uma influência clara na composição da fracção líquida. A concentração dos compostos aromáticos na fracção que destilou até 270°C, diminuiu em 12,4% até à temperatura de ensaio de cerca de 400°C, tendo-se depois mantido aproximadamente constante. A concentração de alcenos, nesta fracção, manteve-se praticamente constante. Na formação de alcanos observou-se o inverso, isto é, a concentração destes compostos aumentou para o triplo até cerca de 400°C, tendo-se depois mantido constante. O aumento na concentração de alcanos poderá dever-se à quebra das ligações alifáticas do anel benzénico, com formação de pequenos radicais intermediários (o que pode explicar o aumento na concentração de alcanos mais leves) estabilizados por adição de hidrogénio. Estas ligações alifáticas longas do anel benzénico, poderão ter sido inicialmente formadas através de um processo de migração de grupos metilo para o anel aromático. Este aumento na concentração de alcanos também foi detectado por Demirbaş [105,106]. No entanto, ao contrário do observado neste trabalho, este autor verificou um aumento na concentração de compostos aromáticos e uma diminuição na de alcenos. Esta diferença nos resultados obtidos pode, eventualmente, ser explicada, mais uma vez, pelo uso de condições experimentais e tipo de reactor diferentes.

Relativamente à concentração dos compostos presentes na fracção líquida da pirólise de PE, verificou-se que a concentração dos compostos com nove a quinze átomos de carbono sofreu um acréscimo com o aumento da temperatura, tendo esse aumento sido mais significativo entre a temperatura de 406°C e 431°C (Figura 4.71). Estes resultados mostram que a temperaturas mais baixas foram formados compostos mais pesados (não identificados) e que com o aumento da temperatura, provavelmente, as ligações entre os átomos de carbono desses compostos foram quebradas dando origem a compostos com menor massa molecular e logo com menor ponto de ebulição, o que está coerente com as curvas de destilação obtidas.

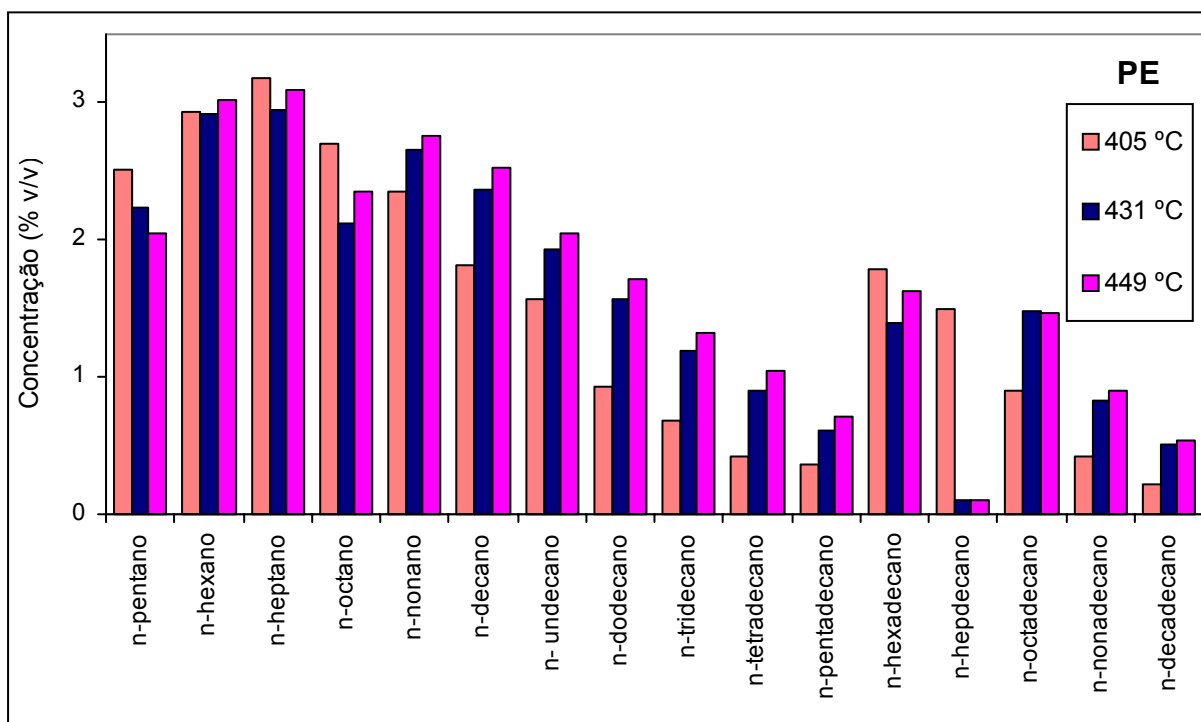


Figura 4.71. Efeito da temperatura na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

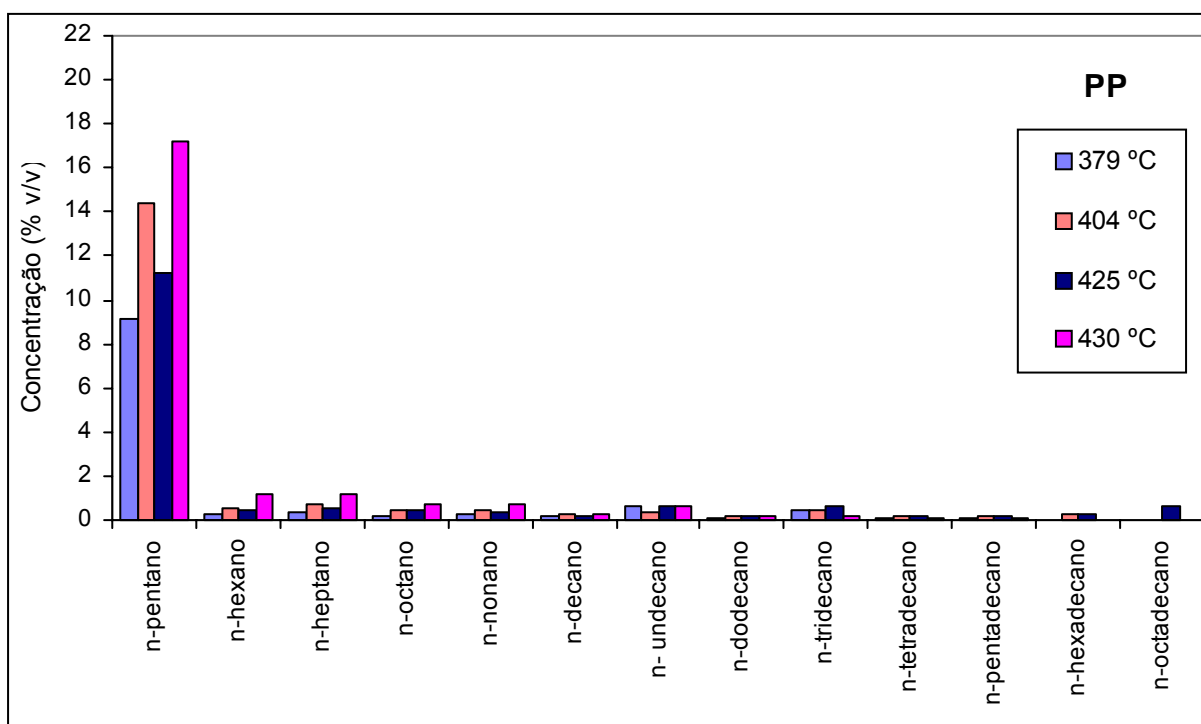


Figura 4.72. Efeito da temperatura na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Na pirólise de PP, tal como na do PE, parece ter sido favorecida a formação de alcanos mais leves com o aumento da temperatura de reacção, como se pode verificar na Figura 4.73. Na concentração dos alcenos a influência deste parâmetro não foi clara e na dos compostos aromáticos parece ter sido favorecida a formação de tolueno e de xileno (Figuras 4.78 e 4.81).

Em relação aos ensaios com PS, também se verificou, em geral, um acréscimo da concentração dos alcanos identificados com o aumento da temperatura de reacção, principalmente nos compostos com menor massa molecular. No entanto, verificou-se uma excepção a esta tendência, no ensaio a 430°C, em que o valor da concentração dos alcanos lineares com cinco a sete átomos de carbono foi bastante baixa e pelo contrário, a concentração dos alcanos lineares com oito a onze átomos de carbono aumentou, como se pode observar na Figura 4.73.

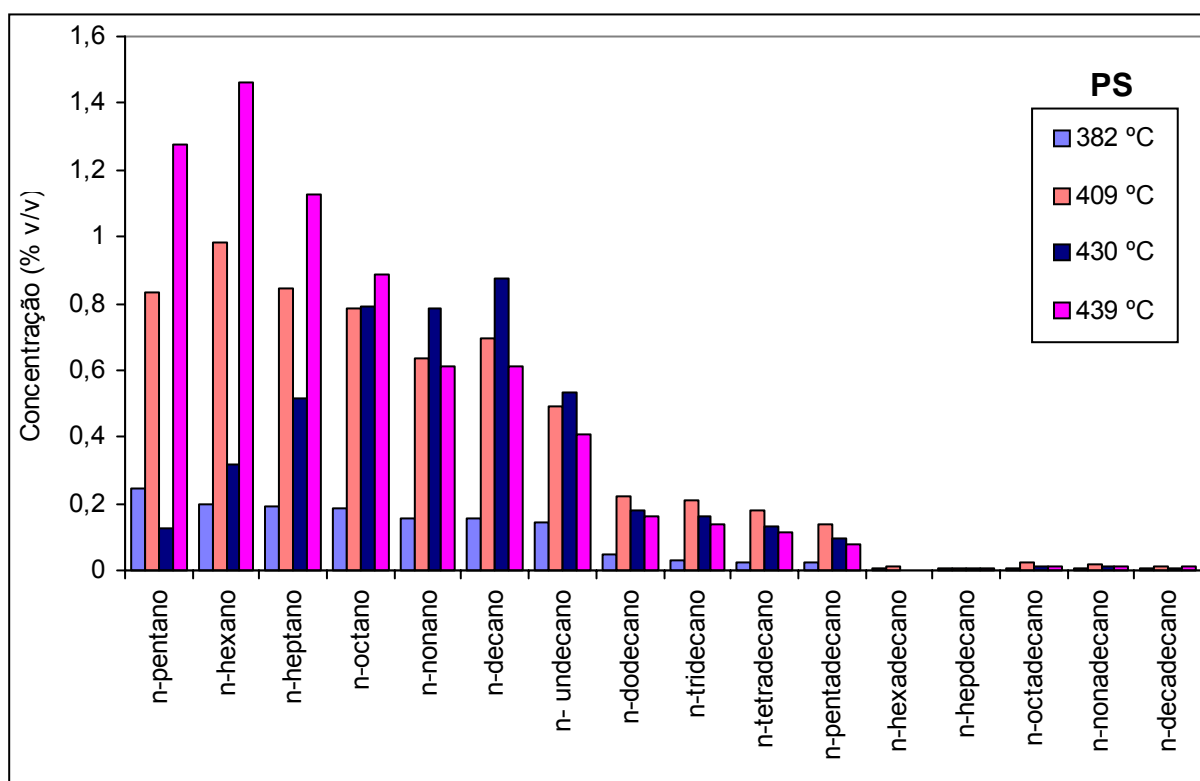


Figura 4.73. Efeito da temperatura na concentração dos alcanos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

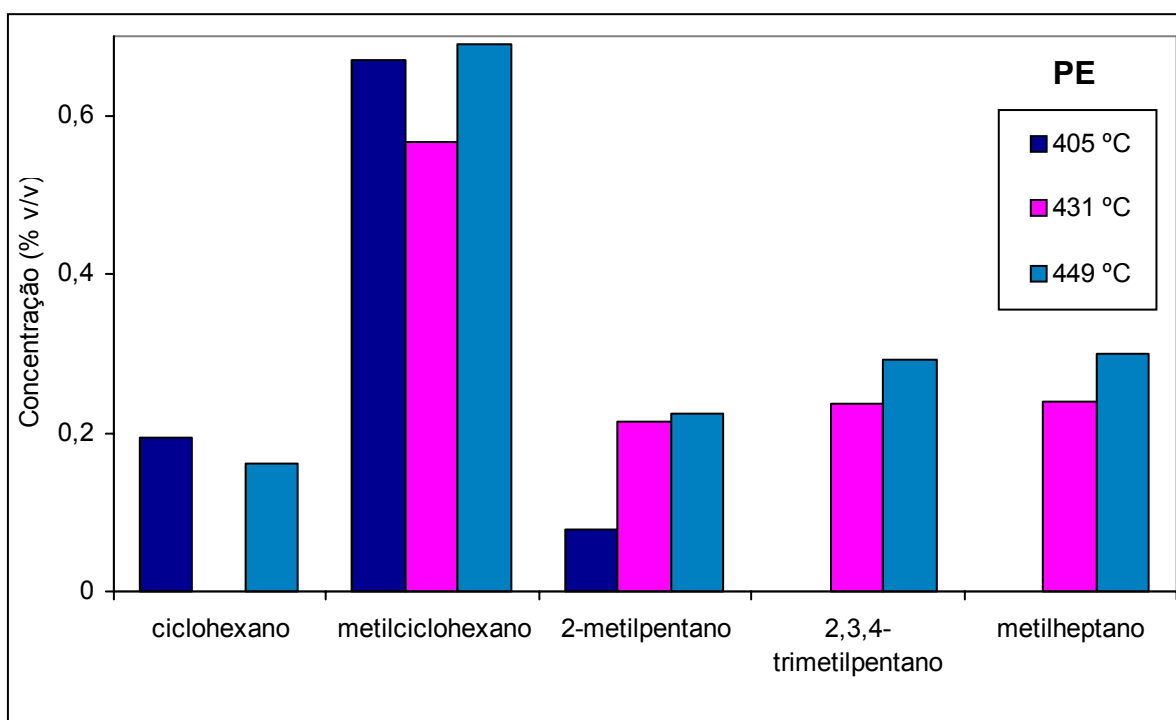


Figura 4.74. Efeito da temperatura na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

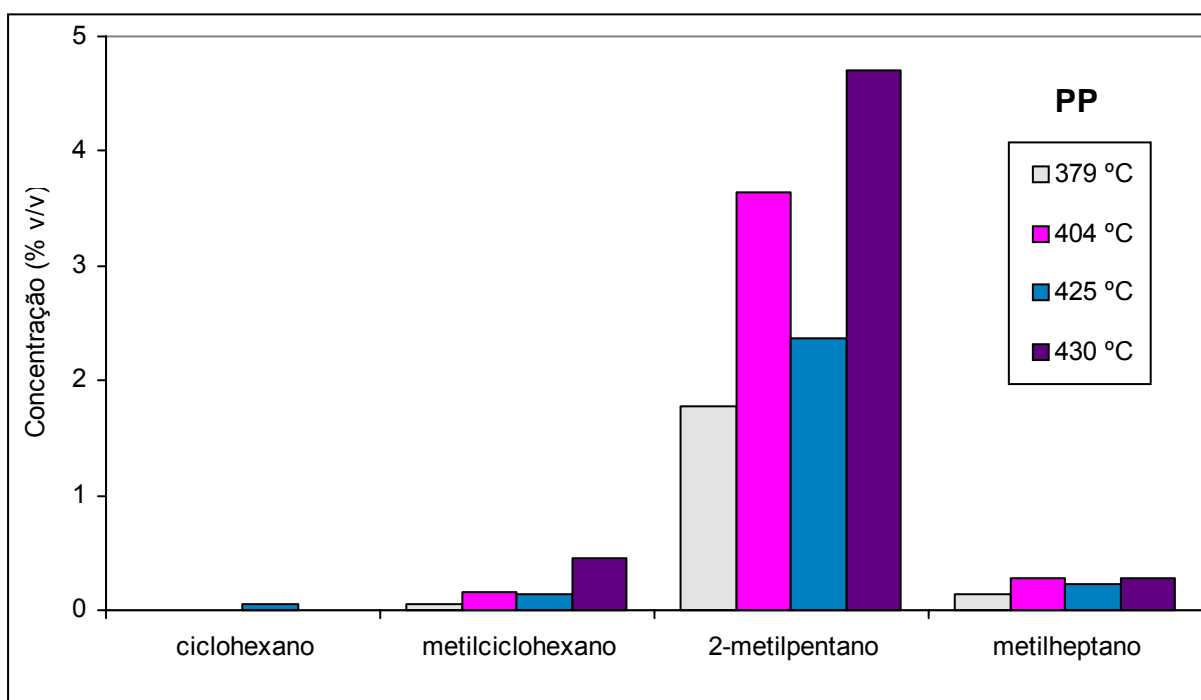


Figura 4.75. Efeito da temperatura na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

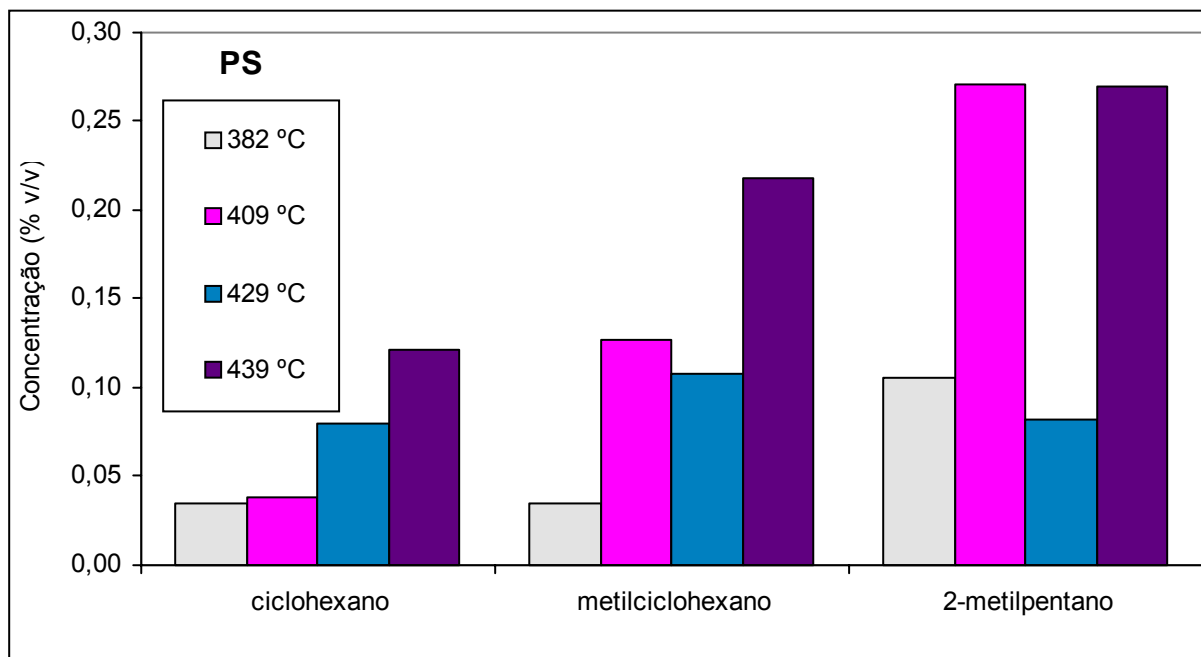


Figura 4.76. Efeito da temperatura na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

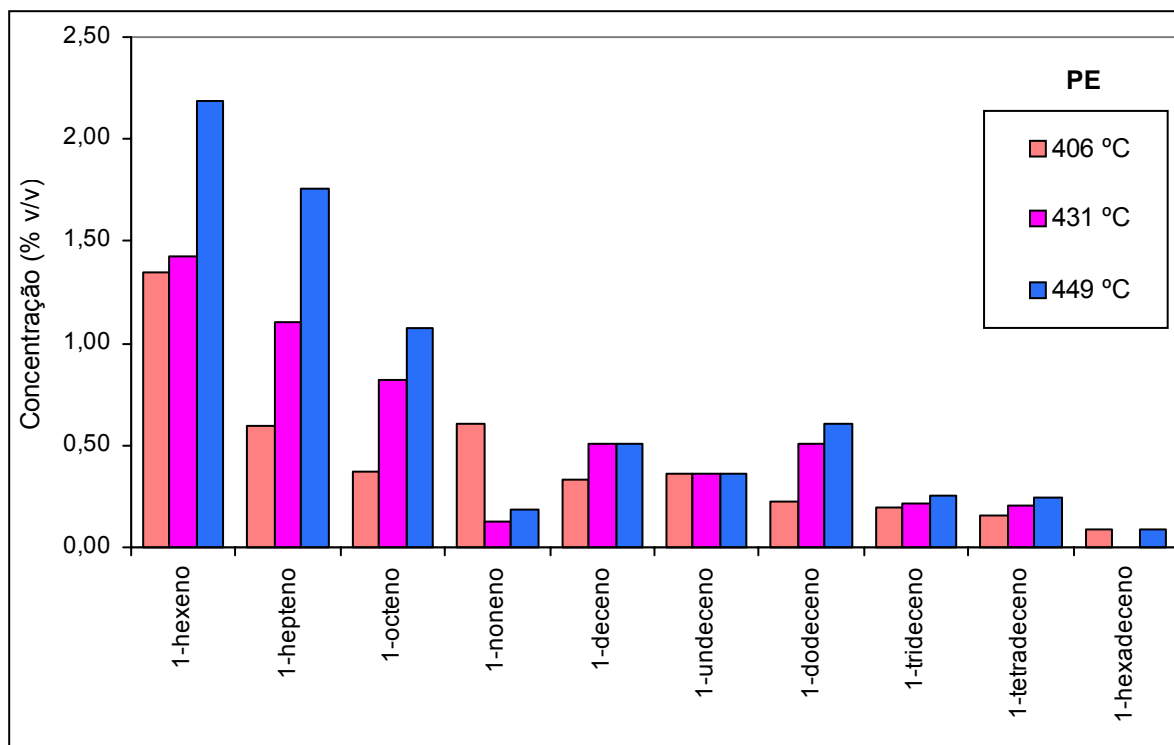


Figura 4.77. Efeito da temperatura na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

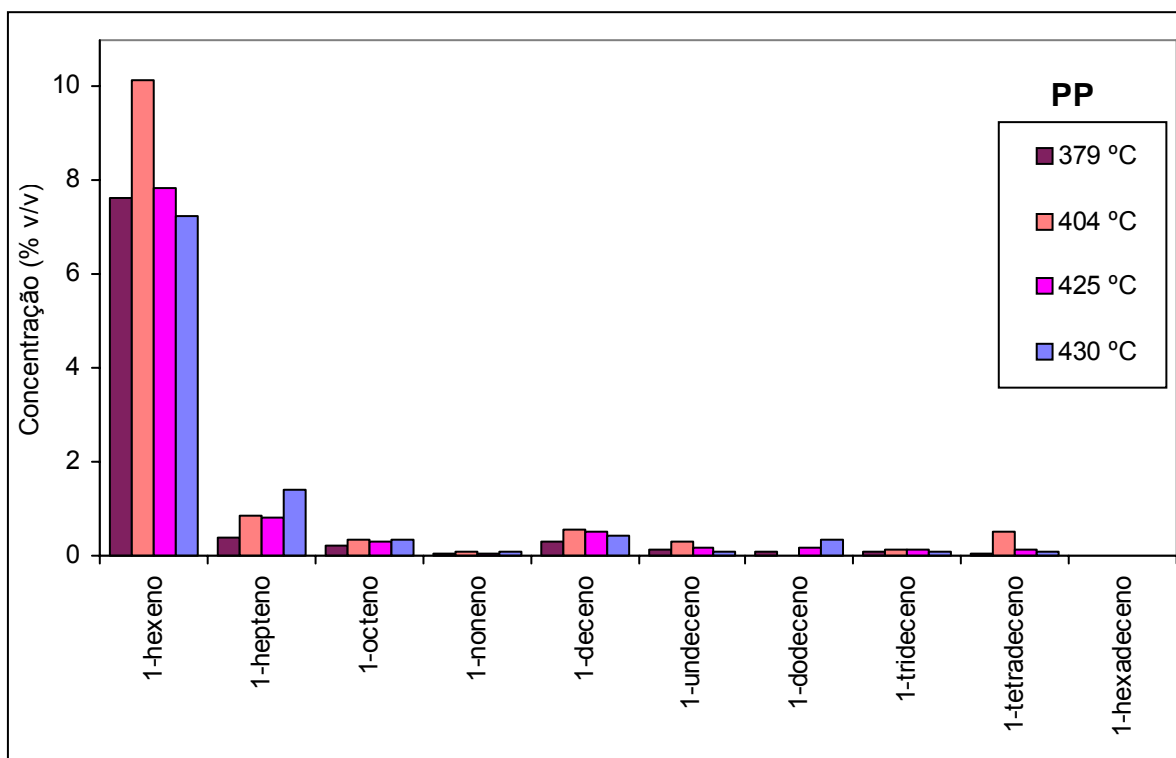


Figura 4.78. Efeito da temperatura na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Relativamente aos alcanos cíclicos e ramificados, para qualquer dos plásticos testados, verificou-se uma tendência crescente na concentração destes com o aumento de temperatura, com excepção, mais uma vez do ensaio a 430°C, em que essa tendência foi invertida.

Nos alcenos os resultados obtidos para todos os tipos de plásticos utilizados revelaram a mesma tendência observada para os alcanos lineares, como se pode ver na Figura 4.79.

Em relação aos compostos aromáticos, verificou-se, na fracção líquida de pirólise de PE, uma tendência crescente na concentração de benzeno, tolueno, (o+p)-xileno e mesitileno, com o aumento da temperatura. Esse aumento foi mais significativo na concentração de tolueno, tendo o seu valor quase que duplicado e na de (o+p)-xileno, em que o valor da concentração deste composto aumentou aproximadamente três vezes e meia. Na fracção líquida de pirólise de PP também se verificou um aumento significativo na concentração de tolueno e de (o+p)-xileno com o aumento da temperatura, tendo, o valor da concentração de ambos triplicado. Na fracção líquida de pirólise de PS, observou-se um aumento de

aproximadamente 50% na concentração do tolueno com o aumento de temperatura. Na concentração de etilbenzeno esta tendência também se verificou até ao ensaio a 430°C, em que o valor da concentração deste composto aumentou aproximadamente 70%. No ensaio a temperatura mais alta houve uma diminuição de cerca de 7% na concentração deste composto. Este aumento significativo da concentração de tolueno e etilbenzeno na fracção líquida da pirólise de PS poderá ser explicada por uma maior quebra das ligações na cadeia polimérica do PS com o aumento da temperatura, formando-se maiores percentagens destes compostos à medida que a taxa de degradação do PS aumentou, o que deverá ter acontecido a temperaturas mais elevadas. Carniti et al. [135] estudaram a degradação térmica do PS a temperaturas entre 360 e 420°C; tal como neste estudo, os principais produtos obtidos foram compostos aromáticos, nomeadamente tolueno, e etilbenzeno. Estes autores verificaram, igualmente, que a concentração de tolueno e etilbenzeno aumentava com a temperatura.

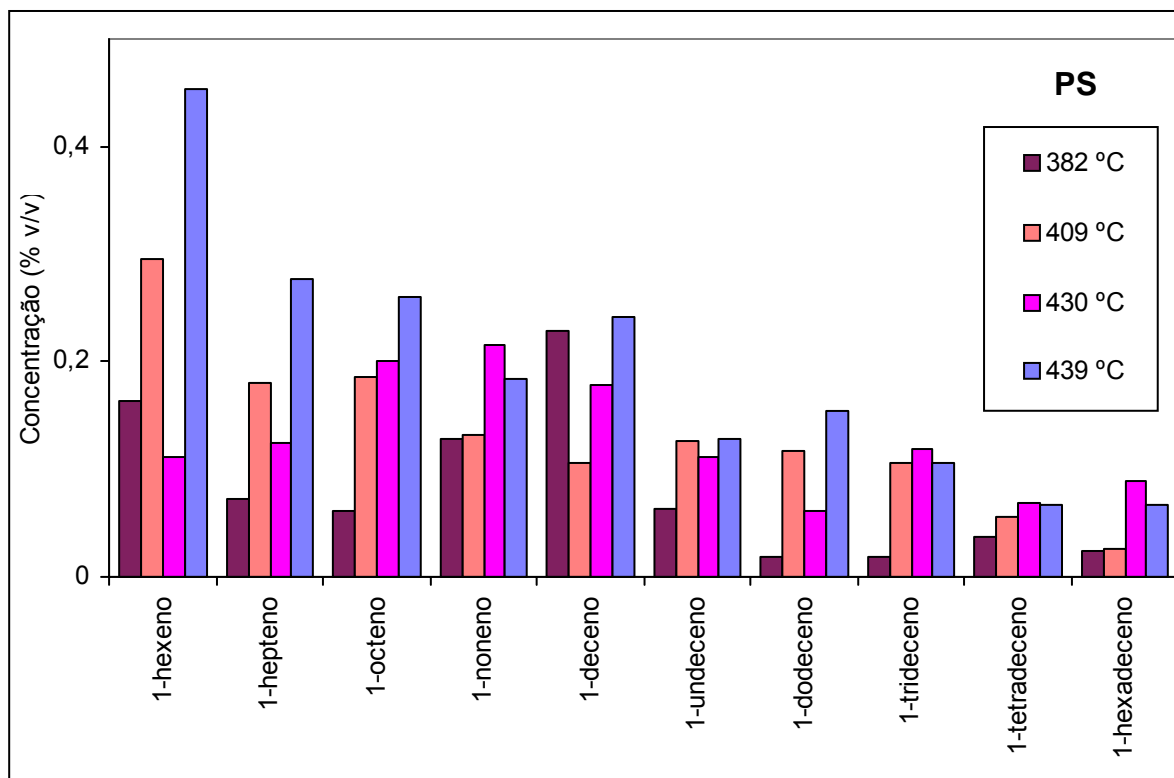


Figura 4.79. Efeito da temperatura na concentração dos alcenos lineares presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

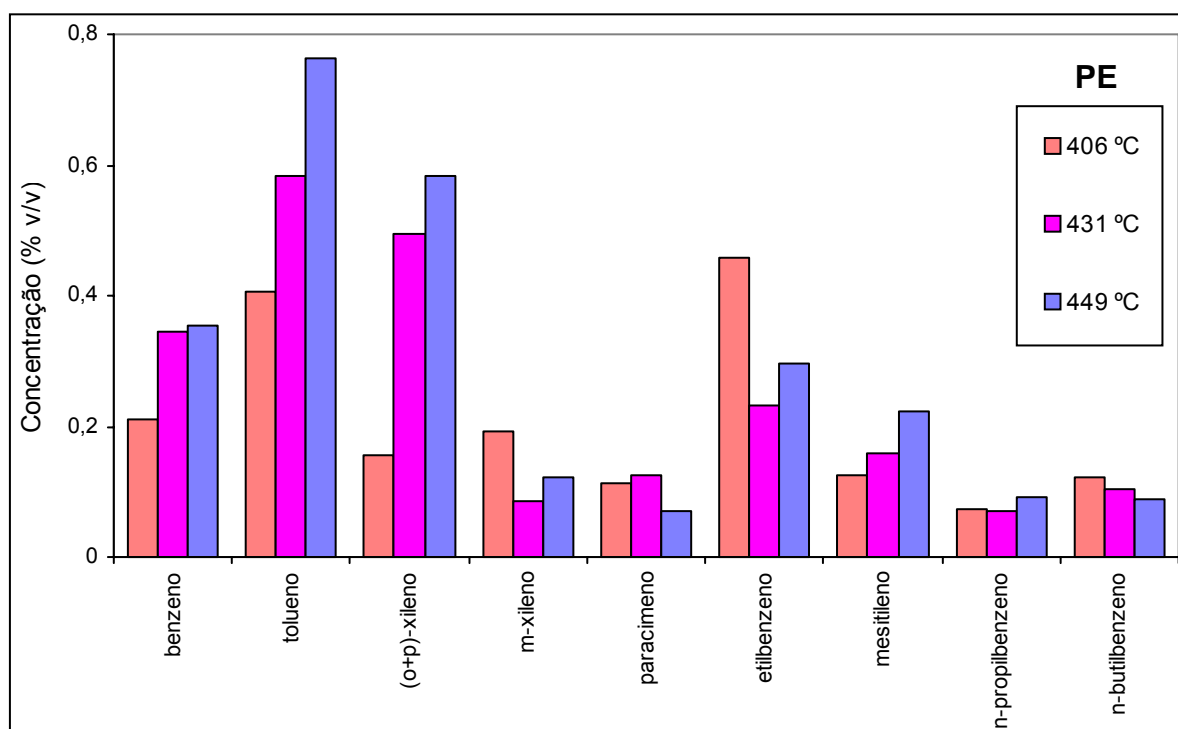


Figura 4.80. Efeito da temperatura na concentração dos compostos aromáticos presentes na fração líquida formada por pirólise de resíduos de PE. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

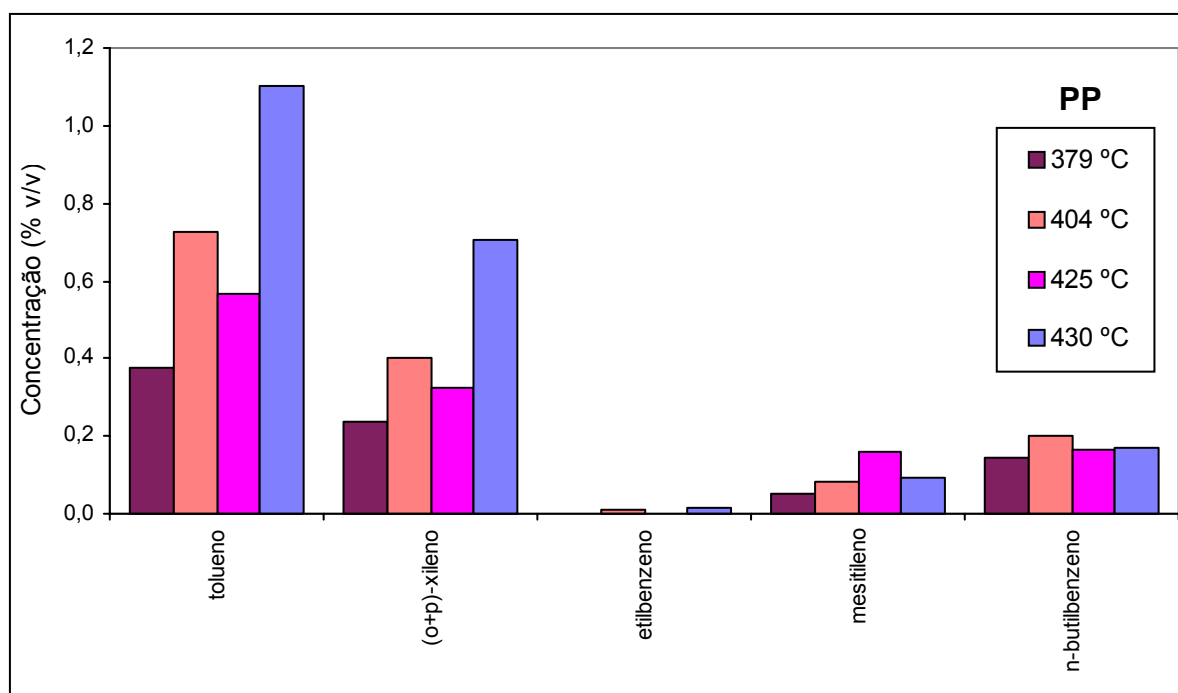


Figura 4.81. Efeito da temperatura na concentração dos compostos aromáticos presentes na fração líquida formada por pirólise de resíduos de PP. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

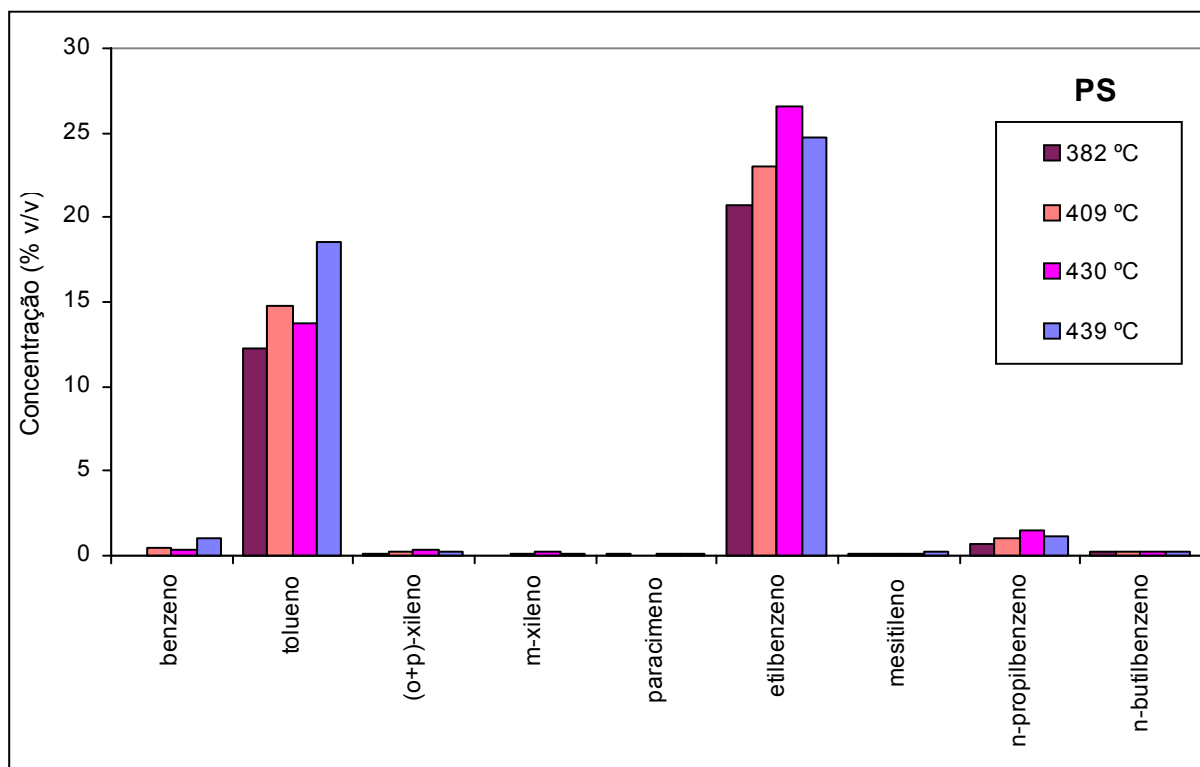


Figura 4.82. Efeito da temperatura na concentração dos compostos aromáticos presentes na fracção líquida formada por pirólise de resíduos de PS. Valores obtidos com uma pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Williams et al. [136,137] também analisaram em detalhe a composição química dos compostos líquidos obtidos durante a degradação térmica do PS a 500°C. No seu trabalho apenas fazem referência aos principais produtos obtidos, que foram estireno, benzeno, xileno, e tolueno, não se pronunciando sobre o efeito da temperatura na composição dos produtos.

A análise dos resultados experimentais indicou que a maximização dos produtos líquidos foi conseguida a temperaturas mais baixas, com a diminuição significativa dos compostos sólidos na pirólise de PS e dos compostos gasosos para todos os tipos de plástico testados. No entanto, a temperaturas inferiores a 400°C não foi obtida fracção líquida na pirólise de PE e na de PP o rendimento dos compostos sólidos foi elevado. Também se verificou, que para temperaturas inferiores a 423°C, a produção de compostos aromáticos na pirólise de PS parece ter sido favorecida, o que pode ser uma vantagem se o objectivo for a comercialização destes compostos. A utilização de temperaturas mais baixas também é mais favorável economicamente, pois implica custos operatórios menores. Assim, a temperatura seleccionada para os ensaios subsequentes foi 400 °C.

4.2.4. Efeito da composição dos resíduos plásticos

A análise dos resultados apresentados em 4.2. permitiu seleccionar os seguintes valores para os parâmetros experimentais: temperatura de reacção 400°C, tempo de reacção 30 minutos e pressão inicial de 0,41 MPa. Estas condições experimentais foram utilizadas no estudo do efeito da composição dos resíduos plásticos. Para este estudo foram seleccionados os três tipos de plásticos presentes em maior percentagem nos resíduos sólidos urbanos (PE, PP e PS). A composição das misturas usadas está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição das misturas de resíduos plásticos.

Composição das misturas	A	B	C	D	E	F	G
PP	100%	60%	33%	20%	0%	0%	20%
PE	0%	20%	33%	60%	100%	0%	20%
PS	0%	20%	33%	20%	0%	100%	60%

Seguidamente é analisado o efeito da composição dos resíduos plásticos no rendimento global, nos rendimentos dos produtos, na composição dos produtos gasosos e na composição dos produtos líquidos.

4.2.4.1. Rendimento dos produtos

Nas Figuras 4.83 a 4.85 é apresentado o efeito do teor de cada plástico estudado na mistura de resíduos plásticos, nos rendimentos dos produtos e no rendimento global. Tal como se pode observar na Tabela 4.1 quando a concentração de cada plástico é inferior a 33% (m/m) há que considerar separadamente o efeito de cada um dos restantes plásticos usado maioritariamente. Assim, por exemplo, para o teor de PE de 20% (m/m) foram estudadas duas misturas, uma em que é maioritária a concentração de PS (60% (m/m)) – mistura G e outra em que predomina o PP – mistura B. Situação idêntica verificou-se para a concentração de PE de 0% (m/m). Na mistura A foi utilizado exclusivamente PP, na mistura E apenas foi usado PE e na mistura F foi utilizado exclusivamente PS.

Pelos motivos apresentados e numa tentativa de conseguir uma melhor apresentação e compreensão dos resultados obtidos, cada gráfico da análise do teor de cada tipo de

plástico foi dividido em dois, A e B, para que possa ser analisado o efeito da predominância de diferentes tipos de plásticos sempre que a concentração do plástico em estudo seja inferior a 33% (m/m), única situação em que os dois gráficos diferem. Para teores superiores a este valor, os gráficos A e B sobrepõem-se.

Procedimento idêntico foi utilizado no efeito do teor de cada plástico na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos (Figuras 4.86 a 4.88) e na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos (Figuras 4.93 a 4.95).

Como se pode verificar nas Figuras 4.83 a 4.85, o rendimento global, em todos os ensaios independentemente do tipo de plástico usado, foi sempre superior a 82% (m/m) sendo os produtos líquidos os obtidos em maiores percentagens, com rendimentos superiores a 70% (m/m), uma vez que os rendimentos dos compostos gasosos e dos sólidos foram sempre inferiores a 10% (m/m) e a 16% (m/m) respectivamente.

Pela observação da Figura 4.83 pode-se verificar que o aumento do teor de PE de 33% (m/m) até 100% (m/m), provocou uma diminuição considerável nos rendimentos dos compostos gasosos e nos sólidos, principalmente nestes últimos, cujo valor diminuiu três vezes e meia. O rendimento global não sofreu alterações significativas com o aumento do teor de PE de 33% (m/m) para 100% (m/m). O rendimento dos compostos líquidos também não sofreu alterações significativas com o aumento do teor de PE de 33% (m/m) para 60% (m/m), mas quando só foi usado este plástico o seu valor aumentou 16,4%. Walendziewski [121], utilizando um reactor tubular com alimentação em contínuo, estudou a degradação do PEAD, utilizando temperaturas entre 420 e 440°C, um caudal de alimentação de 0,3 a 0,5 kg h⁻¹ e um tempo de reacção de 100 h. Este autor obteve cerca de 84,5% de hidrocarbonetos líquidos, 10,2% de hidrocarbonetos gasosos e 5,1% de resíduo sólido, o que corresponde a um valor maior de hidrocarbonetos gasosos (5,7%) e de resíduo sólido (3,0%) e a um valor ligeiramente inferior de hidrocarbonetos líquidos (87,0%) do que os obtidos neste trabalho. Ballice et al. [119] estudaram a pirólise de PEAD e PEBD entre 380°C e 490°C, obtendo cerca de 6,0 e 8,1% de compostos gasosos. Neste trabalho foi obtido para a pirólise de apenas PE 5,8% de compostos gasosos.

O rendimento global mais elevado e o maior rendimento de compostos líquidos foram obtidos no ensaio onde só foi usado PP, como se pode observar na Figura 4.83A e sobretudo na Figura 4.84, tendo-se obtido valores de 98% (m/m) e 90% (m/m), respectivamente. O aumento significativo destes valores ocorreu quando o teor de PP aumentou de 60% (m/m) para 100% (m/m). O aumento do teor de PP de 33% (m/m) para

100% (m/m) provocou uma diminuição de 56% no rendimento dos compostos gasosos, enquanto que o rendimento dos compostos sólidos decresceu cerca de três vezes e meia. Resultados semelhantes foram obtidos por Walendziewski [121] utilizando um reactor de fluxo contínuo, temperaturas entre 420 e 440°C e um tempo de reacção de 100h. Este autor obteve como produtos finais cerca de 96,7% de hidrocarbonetos líquidos, 1,1% de hidrocarbonetos gasosos e 3,9% de resíduo sólido e com base nos resultados obtidos na pirólise de PP, PEAD e PS concluiu que na pirólise de PP era obtido um maior rendimento da fracção líquida e um menor de gás e resíduo sólido.

O rendimento elevado de produtos líquidos na pirólise do PP pode, eventualmente, dever-se à formação de compostos intermediários cuja quebra de ligações não foi favorecida, o que originaria compostos gasosos. O facto do rendimento global ser o mais elevado também poderá ser explicado pela estrutura deste polímero que apresenta grupos metilo laterais em cada segundo átomo de carbono da sua cadeia polimérica, o que significa que metade dos átomos de carbonos que a constituem são terciários e logo mais reactivos. Em consequência desta alta reactividade o PP é degradado a uma velocidade mais rápida que o PE [49], tal como já tinha sido anteriormente justificado.

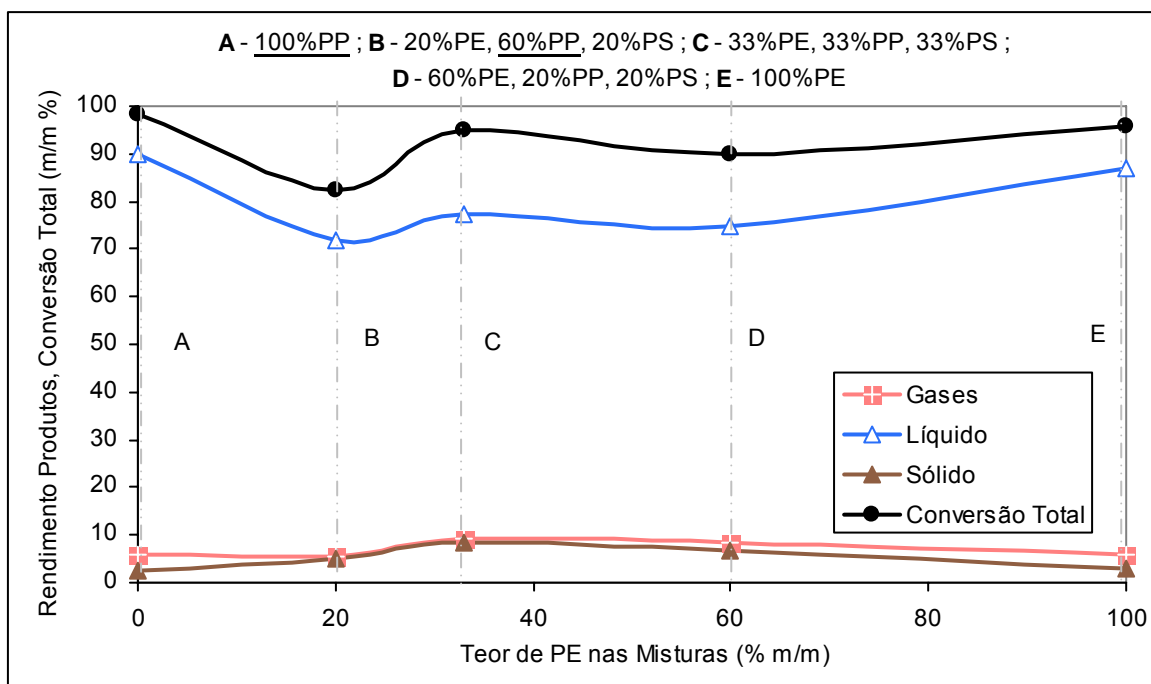


Figura 4.83A. Efeito do teor de PE na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PP para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

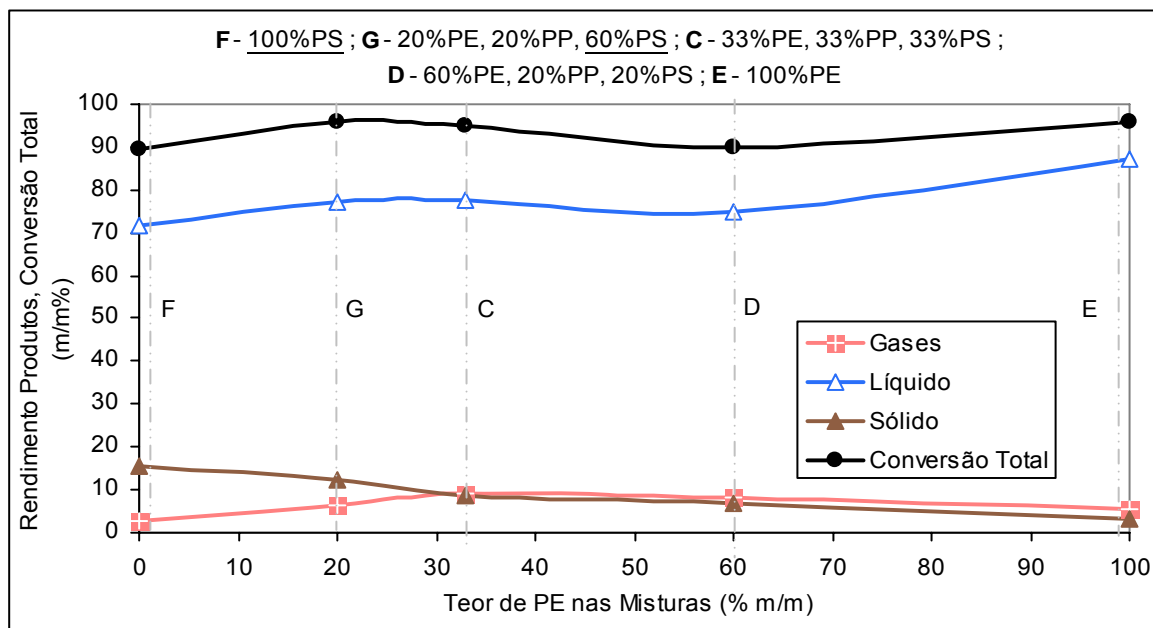


Figura 4.83B. Efeito do teor de PE na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PS para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

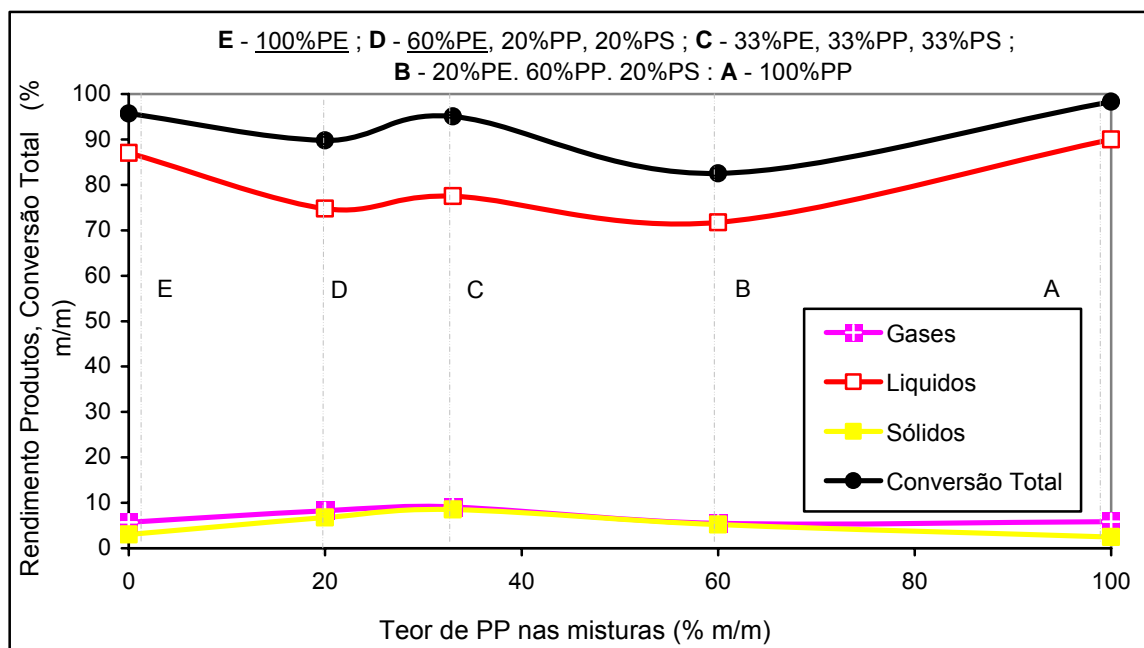


Figura 4.84A. Efeito do teor de PP na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PE para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

O maior rendimento dos compostos gasosos, foi obtido no ensaio com a mesma percentagem dos três tipos de plásticos.

Como está demonstrado na Figura 4.84B. os compostos sólidos só foram detectados em quantidades significativas nos ensaios em que o PS se encontrava presente, tendo o seu valor aumentado com o aumento do teor deste plástico na mistura. A presença destes compostos sólidos poderá dever-se à recombinação dos compostos aromáticos inicialmente formados, originando moléculas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), que serão sólidas à temperatura e pressão normais. Williams et. al. [136] analisaram em detalhe a composição dos líquidos produzidos por pirólise de PS e identificaram a presença de PAHs nos produtos da pirólise de PS.

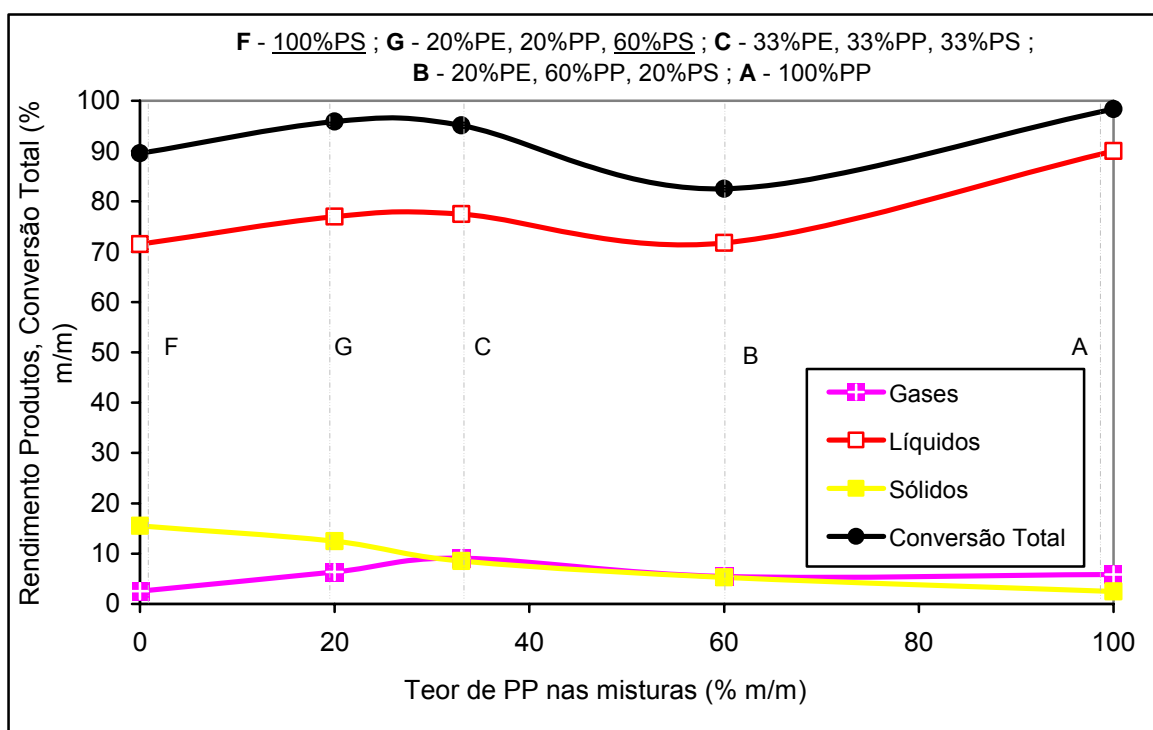


Figura 4.84B. Efeito do teor de PP na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PS para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Na Figura 4.85 pode observar-se com maior clareza o efeito da presença de PS no resíduo. Este plástico parece não ter favorecido a produção de compostos gasosos, uma vez que os menores rendimentos destes foram obtidos quando maiores teores de PS foram utilizados (60% (m/m) e 100% (m/m)). Este menor rendimento de compostos gasosos, talvez, possa

ser explicado pela estrutura aromática deste plástico, uma vez que os radicais intermediários gerados no curso da reacção da pirólise de PS podem ter ligações mais estáveis e logo com menor tendência a quebrarem-se para formarem compostos de baixa massa molecular que seriam gasosos em condições normais de pressão e temperatura. Walendziewski [121], também observou um menor rendimento de compostos gasosos na pirólise de PS do que nas dos outros dois tipos de plásticos (PP e PE). Este autor obteve cerca de 95,7% de hidrocarbonetos líquidos, 0,6% de hidrocarbonetos gasosos e 3,7% de resíduo sólido, quando utilizou este plástico separadamente. Ao testar duas misturas, uma com 70% de PP e 30% de PS e outra com 90% de PE e 10% de PS, verificou que a presença de maiores percentagens de PS favorecia a formação de resíduo sólido e diminuía o rendimento de gases obtidos [121]. Um estudo efectuado por Williams et al. [176] também confirmou a presença de maiores percentagens de resíduo sólido e de menores rendimentos de compostos gasosos na pirólise de PS, e de maiores concentrações de compostos líquidos na pirólise de PP.

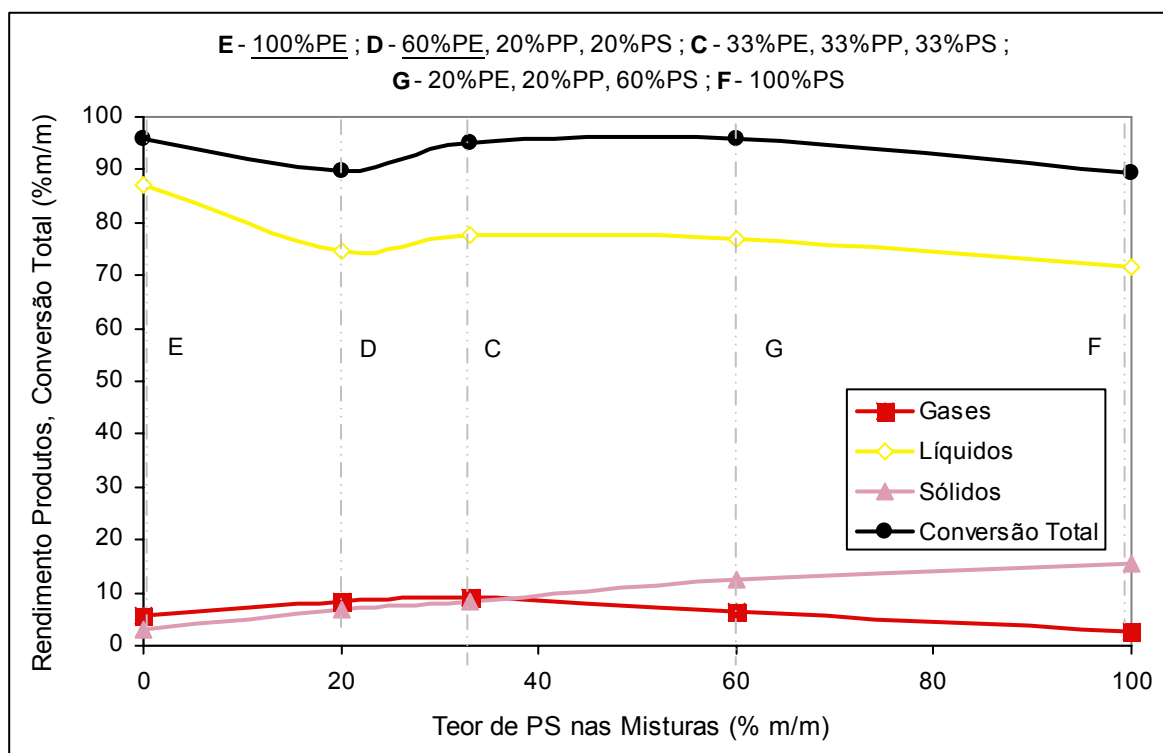


Figura 4.85A. Efeito do teor de PS na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PE para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

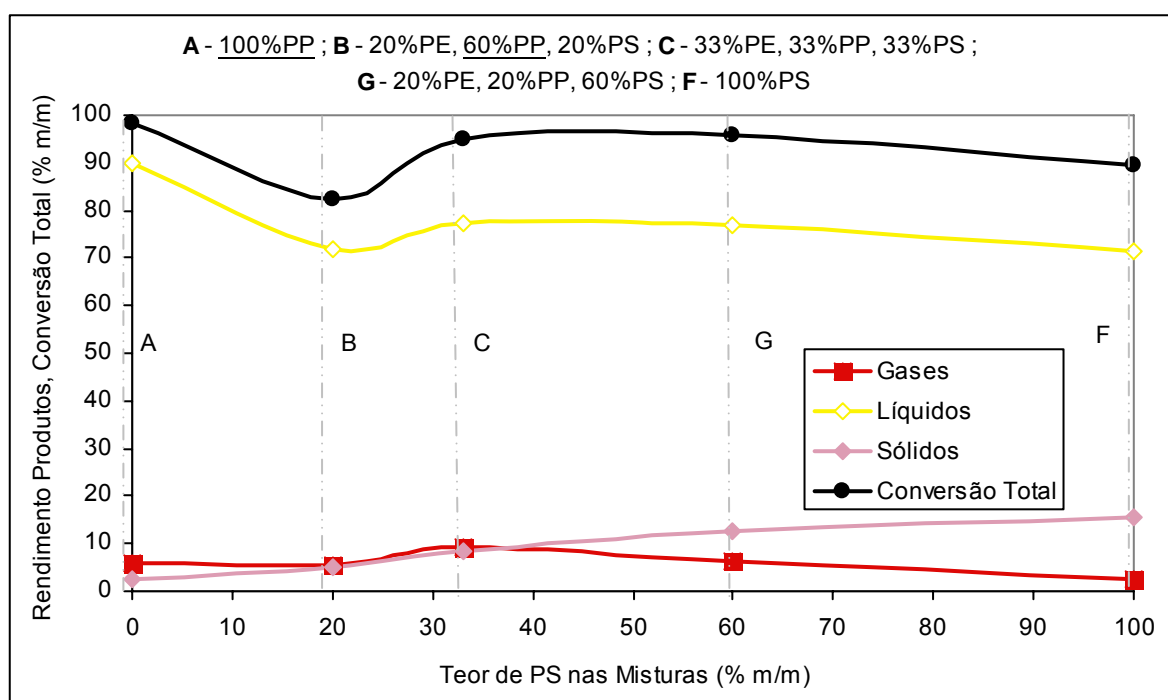


Figura 4.85B. Efeito do teor de PS na composição das misturas, na conversão total e no rendimento dos produtos. Predominância de PP para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

A comparação dos valores obtidos para a conversão total e rendimento dos produtos na pirólise de misturas de resíduos plásticos com os de outros autores foi difícil, uma vez que os processos disponíveis na literatura utilizaram outras tecnologias (processos contínuos), as misturas testadas continham outras composições e as condições de operação foram diferentes, nomeadamente temperaturas mais elevadas (600°C a 900°C). Poucos processos foram encontrados em que foram usadas misturas dos três tipos de plásticos. Um deles foi desenvolvido por Kaminsky et al. [47] que estudaram duas misturas, uma com 64% de PE/PP e 36% de PS e outra contendo quase na totalidade PP e PE (<1% de PS). No entanto, utilizaram um reactor contínuo de leito de areia fluidizado, temperaturas mais elevadas (entre 545 e 750°C) e tempos de residência dentro do reactor bastante menores (de 2,3 a 3s), sendo, provavelmente, por isso e pela diferentes percentagens de cada plástico na mistura, que os resultados por eles obtidos foram diferentes dos verificados neste trabalho. Assim, obtiveram à temperatura mais baixa um valor muito superior de compostos gasosos, cerca de 27% de gases. Outro dos estudos foi efectuado por Demirbaş [105, 106] que estudou a pirólise de uma mistura de igual percentagem de resíduos plásticos (PE, PP e PS) num reactor tubular descontínuo a 402°C. Obteve cerca de 12% de gases, 23% de líquidos e 65% de sólidos. Kim et al. [179] também estudaram a degradação

térmica de uma mistura com igual percentagem dos três tipos de plásticos a 425°C, utilizando um reactor semi descontínuo e um tempo de reacção de 2h. Estes autores obtiveram 20,3% de produtos gasosos, 56,3% de líquidos e 23,4% de resíduo sólido. Miskolczi et al. [182], também obtiveram um valor bastante elevado de resíduos sólidos (cerca de 44%), quando testaram uma mistura de 90% PEAD e 10% de PS a 430°C e à pressão atmosférica. Esta grande diferença, principalmente no rendimento de líquidos e sólidos relativamente aos obtidos neste trabalho, poderá dever-se ao diferente tipo de reactor utilizado e condições experimentais, nomeadamente pressão e tempo de reacção.

No entanto, Walendziewski [121], obteve resultados semelhantes aos deste trabalho, quando estudou duas misturas, uma com 70% de PP e 30% de PS e outra com 90% de PE e 10% de PS, num reactor tubular de alimentação contínua à pressão atmosférica e 420°C (primeira mistura) e a 480-500°C (segunda mistura). Este autor obteve, para a primeira mistura, 82,1% de produtos líquidos, 7,16% de produtos gasosos e 9,17% de resíduo sólido, para a segunda, 85,3% de produtos líquidos, 9,93% de produtos gasosos e 4,17% de resíduo sólido. Valores semelhantes a estes foram obtidos por Ramdoss e Tarrer [177], na liquefacção (em atmosfera de hidrogénio) de uma mistura de resíduos de PP e PE, num reactor descontínuo, usando temperaturas entre 475 e 525°C. Estes autores obtiveram valores de apenas 4 a 8% de resíduo sólido.

4.2.4.2. Composição dos compostos gasosos.

Como se pode verificar pelas Figuras 4.86 a 4.88 a composição da fracção gasosa é constituída, principalmente, por alcanos, uma vez que para todos os testes a produção de alkenos foi relativamente pequena, menor que 25% (v/v), à excepção dos ensaios em que maiores teores de PP foram usados, no quais a concentração de alkenos na fracção gasosa atingiu 42% (v/v). Assim, verificou-se que a produção de alkenos gasosos foi favorecida pela presença de PP, aumentando com o aumento da percentagem deste tipo de plástico na mistura, com a consequente diminuição no teor de alcanos gasosos.

O aumento do teor de alkenos gasosos na presença de PP, pode ser, talvez, explicada pela presença de grupos metilo laterais, o que poderá favorecer a estabilização dos radicais intermediários através da formação de ligações duplas entre dois átomos de carbono, em vez da adição de hidrogénio, como parece ter acontecido quando maiores percentagens de PE e de PS foram usadas.

A comparação destes resultados com valores da literatura não foi possível, uma vez que não se encontraram dados disponíveis referentes ao efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na distribuição relativa de alcanos e alcenos gasosos.

A Figura 4.89 ilustra o efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na composição dos hidrocarbonetos gasosos. A fracção gasosa é constituída, independentemente da mistura utilizada, por metano e por compostos desde C_2 a C_5 . Esta composição também foi verificada por outros autores [66, 71, 73, 121, 176, 187]. Para todos os ensaios os compostos com menor massa molecular, metano e etano, foram detectados em maiores concentrações. Este resultado poderá indicar que as reacções entre as pequenas espécies intermediárias resultantes da quebra de ligações não foram favorecidas. Uma vez formadas, estas espécies parecem ser estabilizadas pela adição de hidrogénio em vez de reagirem com espécies intermediárias similares, o que levaria à formação de moléculas com maior massa molecular. Esta tendência também foi verificada por Miskolczi et al. [187], quando estudaram uma mistura com 90% de PEAD e de 10% de PS.

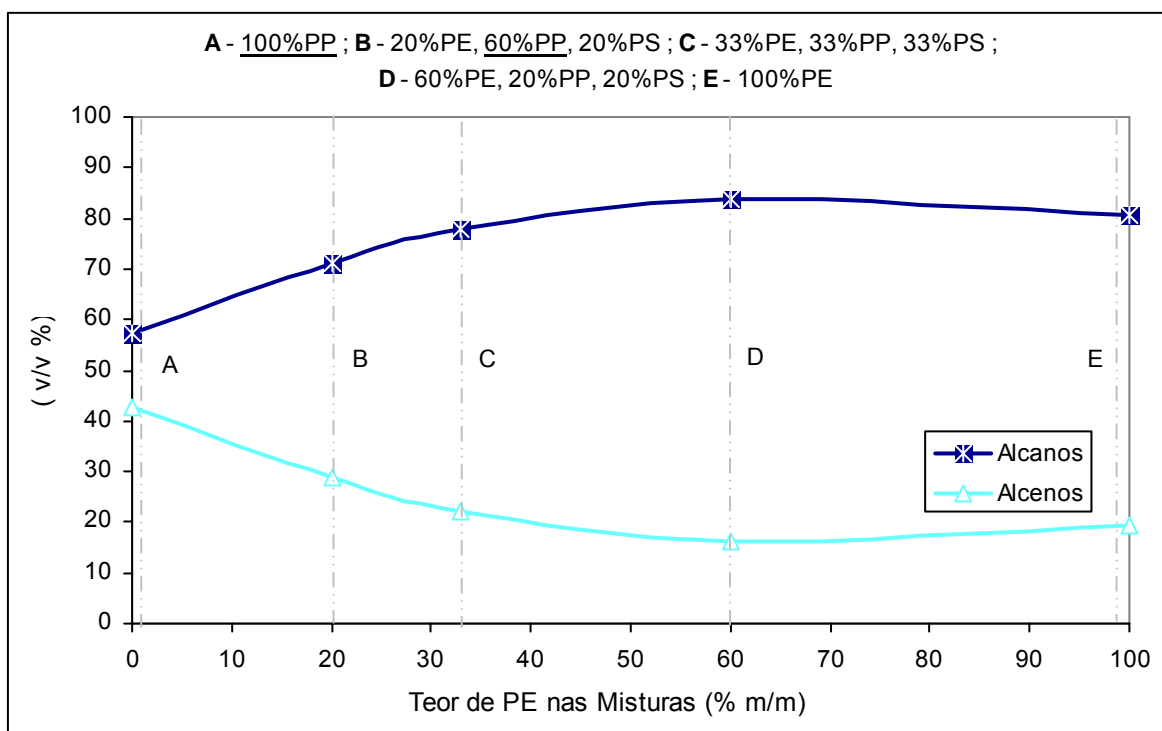


Figura 4.86A. Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PP para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

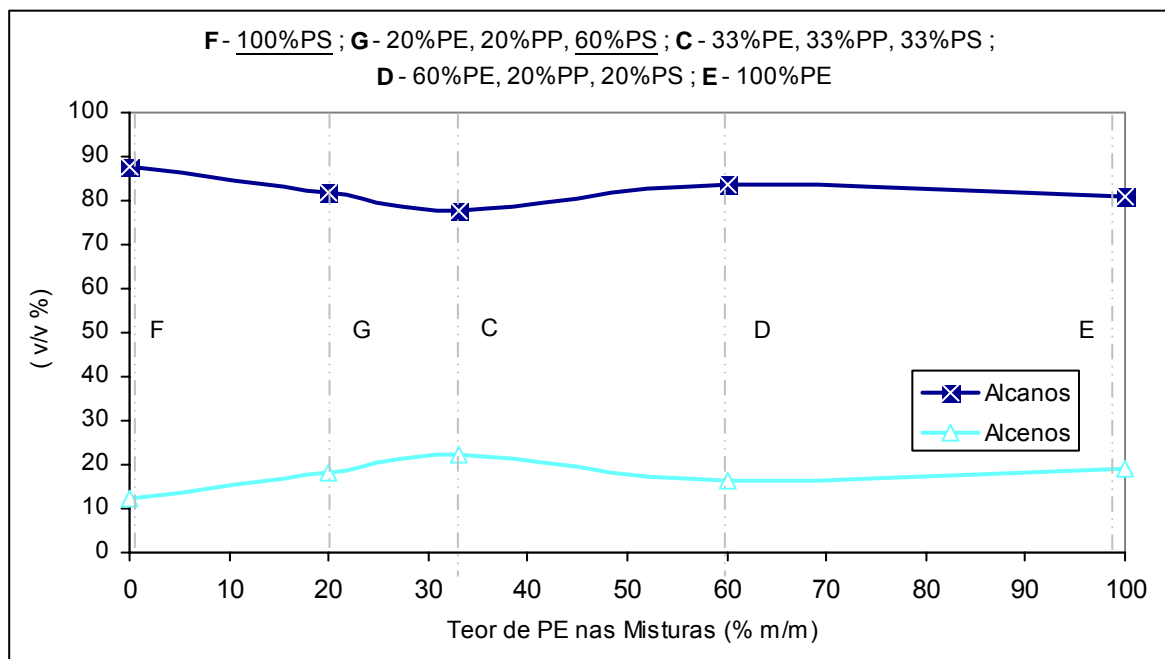


Figura 4.86B. Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PS para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

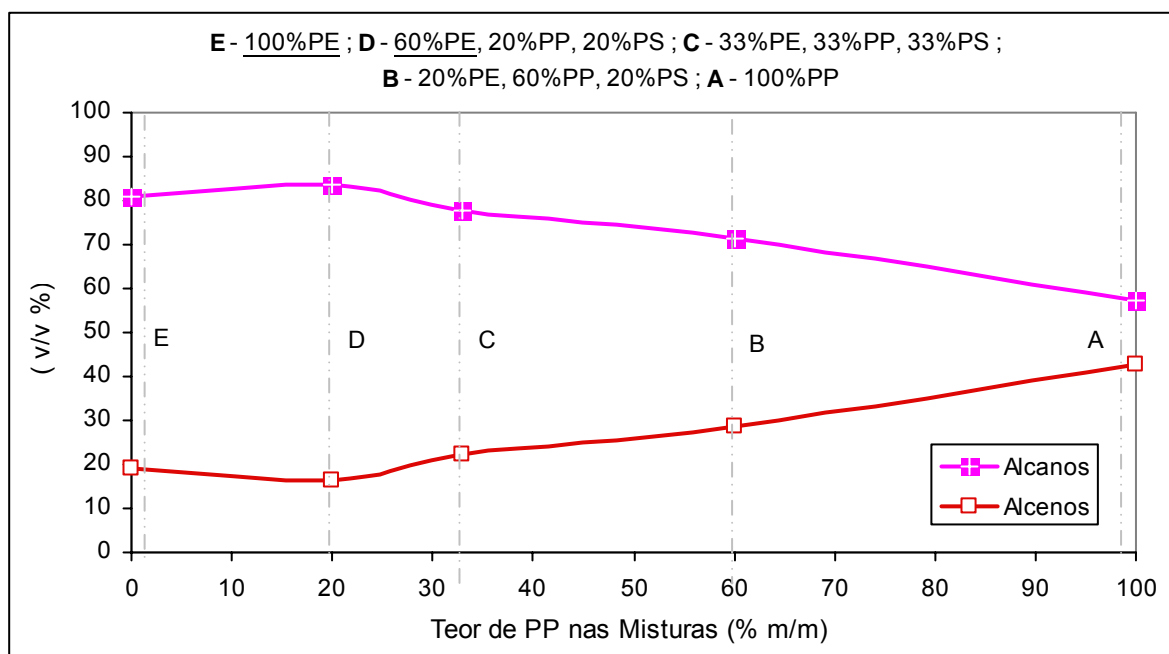


Figura 4.87A. Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PE para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

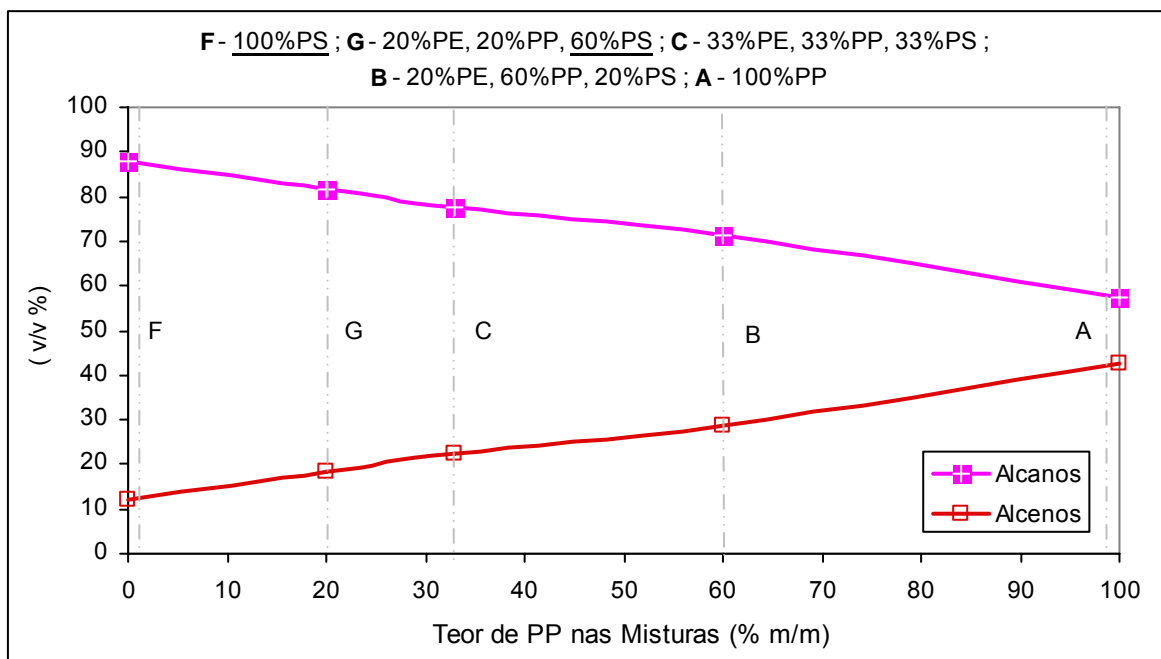


Figura 4.87B. Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PS para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

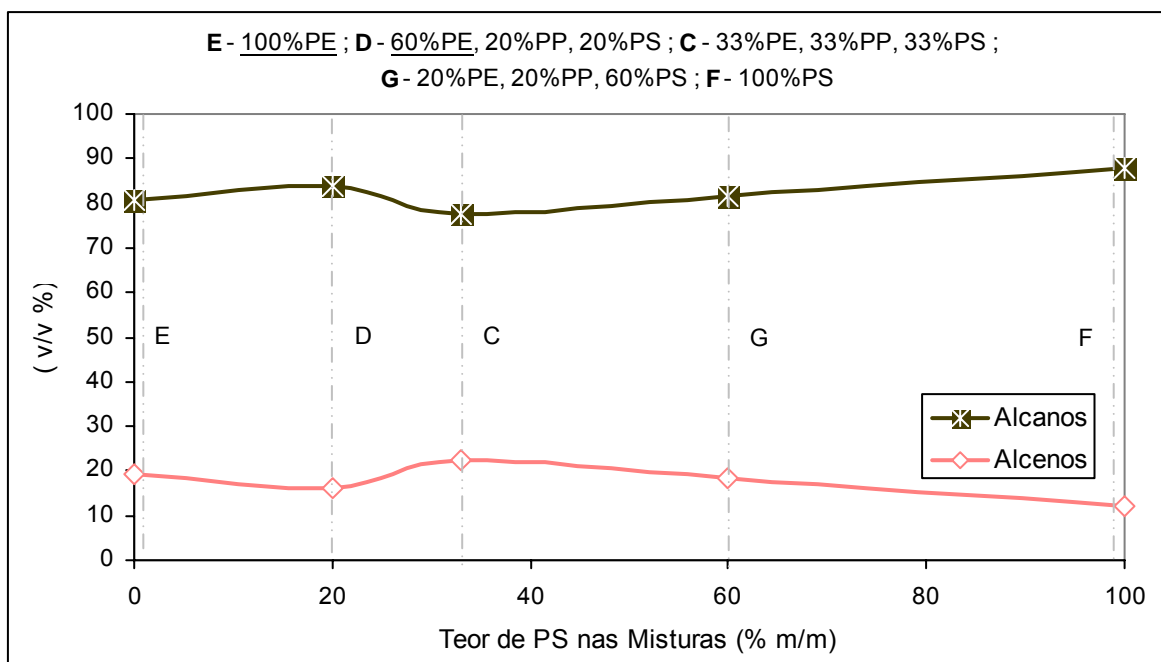


Figura 4.88A. Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PE para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

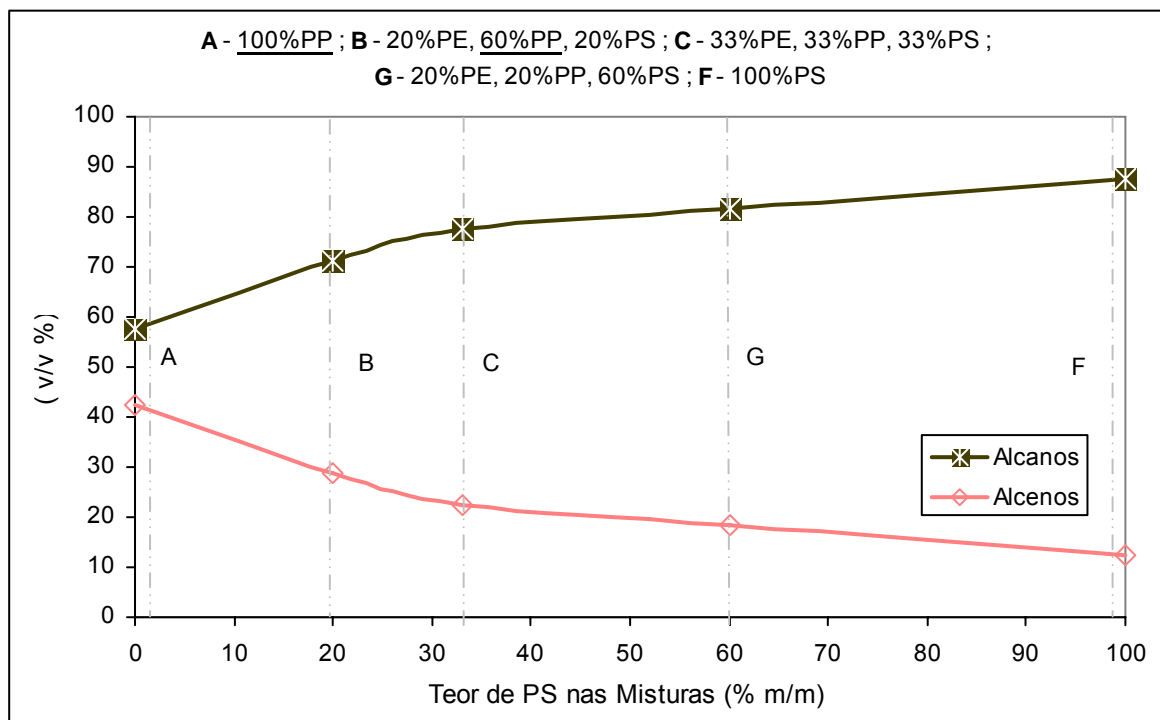


Figura 4.88B. Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos. Predominância de PP para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

As concentrações mais elevadas de metano foram obtidas em presença de maiores teores de PS, enquanto que maiores percentagens de PE aumentaram a concentração dos hidrocarbonetos gasosos mais pesados. O facto de misturas com maior teor de PS terem favorecido a formação de metano poderá, eventualmente, ser explicado pelo facto de a ligação do átomo de carbono ao anel aromático ser mais estável (a energia da ligação é maior) e logo mais difícil de ser quebrada, enquanto que a ligação dupla, sendo mais instável (a energia da ligação é menor) é mais provável de ser quebrada, havendo assim formação de metano. Relativamente ao PE, como a sua cadeia é linear, as ligações têm energia semelhante, sendo por isso mais provável que se formem primeiro compostos com massa molecular mais elevada, e após a sua subsequente quebra de ligações se forme o metano.

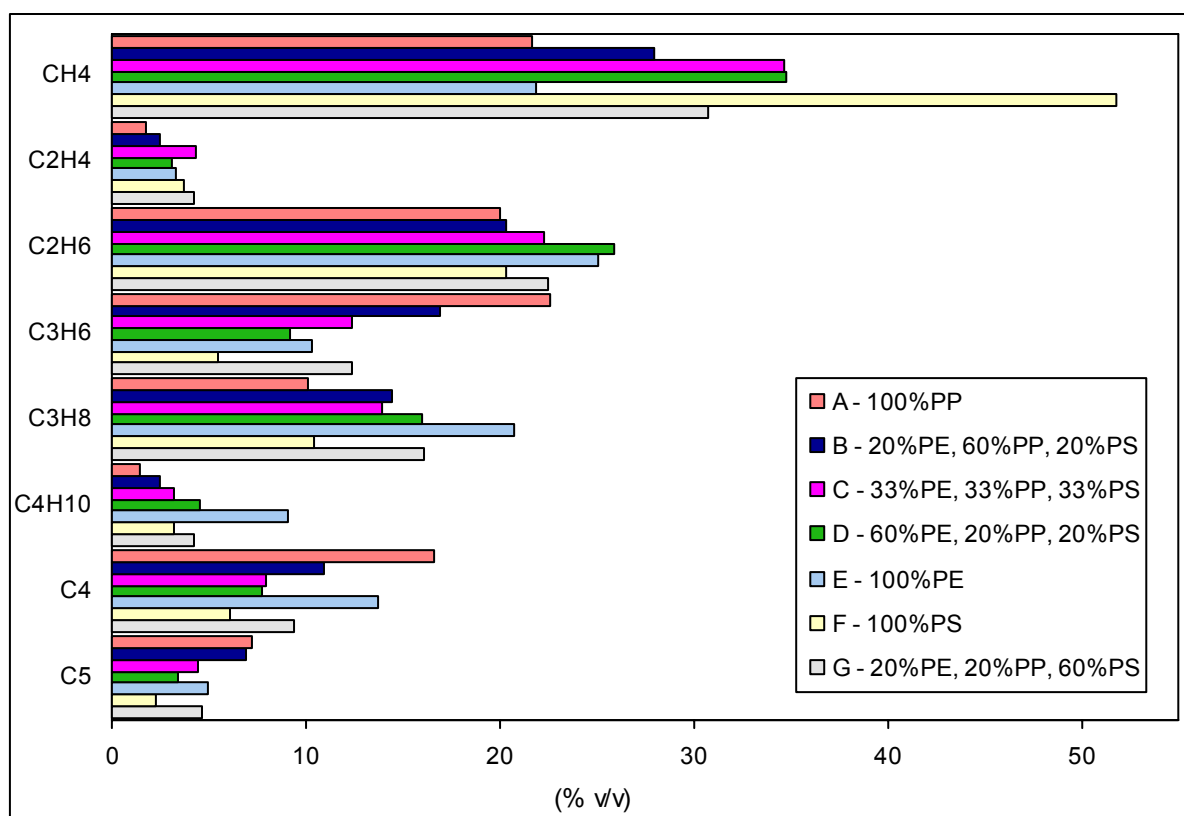


Figura 4.89. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na composição dos hidrocarbonetos gasosos. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Com o objectivo de comparar as características do gás produzido na pirólise dos resíduos plásticos com as do gás natural e gás de cidade e de identificar as suas possíveis utilizações, foram também determinados, o índice de Wobbe, o poder calorífico superior (PCS) e a massa volúmica. Como se pode verificar pela observação da Figura 4.90, o poder calorífico superior variou entre 64 e 88 MJ/m³, os valores mais elevados foram obtidos para os ensaios com maiores teores de PP e PE, o que está de acordo com a composição do gás. O valor mais baixo foi obtido para a mistura com igual percentagem dos três tipos de plástico. Também para esta mistura foi obtido o menor valor de massa volúmica. Os valores desta variaram entre 0,98 e 1,15 kg/m³.

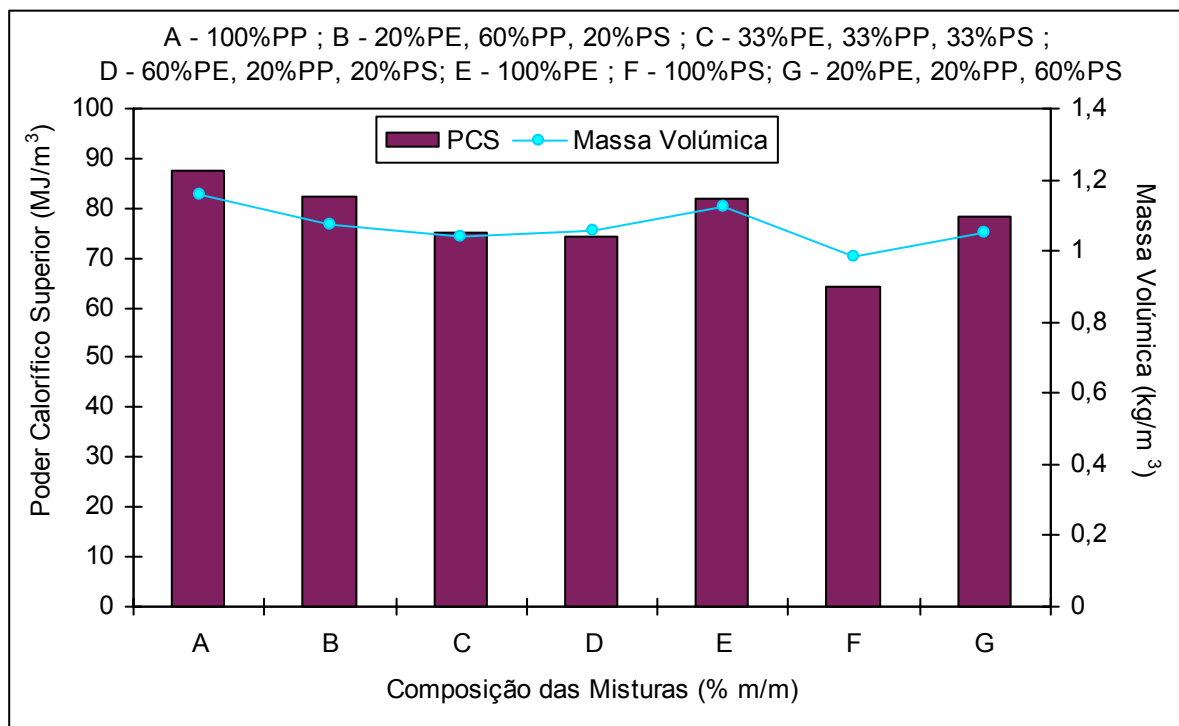


Figura 4.90. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos no Poder Calorífico Superior e Massa Volúmica dos compostos gasosos. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

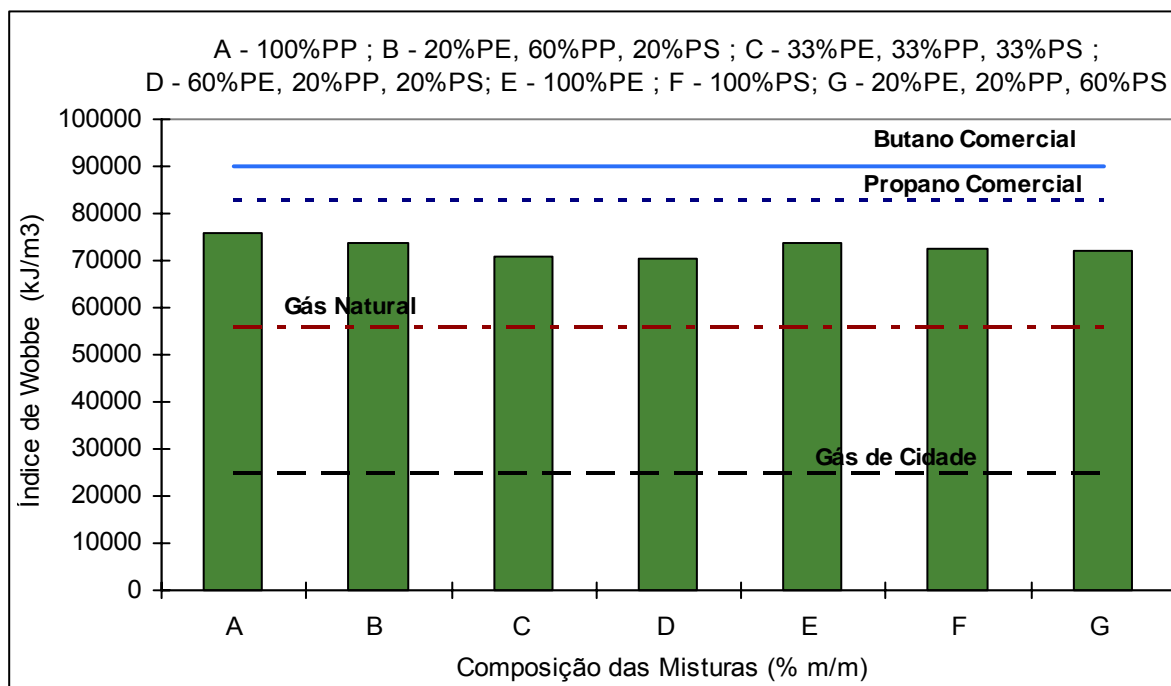


Figura 4.91. Comparação entre o Índice de Wobbe do gás obtido na pirólise de diferentes misturas de resíduos plásticos e dos combustíveis típicos. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Williams et al. [174] determinaram o poder calorífico dos compostos gasosos provenientes da degradação térmica de uma mistura composta por PEBD (31,25%), PEAD (31,25%), PP (7,29%), PS (13,5%), PVC (11,46%), PET (5,21%), obtendo um valor de 40 MJ/m³. Este valor é concordante com os valores obtidos neste trabalho, embora tenham sido utilizados sistemas e condições diferentes. Estes autores propuseram a utilização destes gases como combustível.

O valor do índice de Wobbe, obtido em todos os casos, foi próximo do valor do gás natural, como pode ser verificado na Figura 4.91, o que poderá significar que o gás produzido pode eventualmente substituir este gás.

4.2.4.3. Composição dos compostos líquidos.

Os compostos líquidos da pirólise foram destilados segundo as normas NP 1336 [195] e o método ASTM D86 [196] e as curvas de destilação obtidas são apresentadas na Figura 4.92. Para todos os ensaios, mais de 51% (v/v) dos compostos líquidos apresentaram um ponto de ebulição inferior a 270°C e todos começaram a destilar a uma temperatura superior a 28°C. Os compostos líquidos que começaram a destilar a uma temperatura mais elevada foram os obtidos na pirólise de 100% (m/m) de PS. Todas as curvas de destilação obtidas estão posicionadas entre as curvas típicas da gasolina e do gasóleo, o que pode traduzir uma semelhança entre a composição dos produtos líquidos da pirólise com a destes combustíveis. No entanto mais de 95% (v/v) destes combustíveis destilam a uma temperatura inferior a 270°C, enquanto que, apenas 51% (v/v) a 83% (v/v) dos compostos líquidos da pirólise destilaram abaixo desta temperatura, dependendo da composição das misturas utilizadas. Quando foram atingidas temperaturas acima dos 270°C os compostos líquidos restantes começaram a decompor-se libertando fumos negros o que impediu a continuação da destilação. O maior rendimento de resíduo (compostos que não destilaram até 270°C) foi obtido nos ensaios com maior teor de PE. Este resultado também foi verificado por Walendziewski [121] quando testou duas misturas, uma com 70% de PP e 30% de PS e outra com 90% de PE e 10% de PS. O autor observou que, na mistura contendo PE, a percentagem de líquido destilado foi bastante menor. Quando a mistura com 90% de PE e 10% de PS foi utilizada, a percentagem de compostos que destilaram até 270°C foi de aproximadamente 50% (v/v), valor semelhante ao obtido neste trabalho para a fracção líquida obtida por pirólise de 100% de PE. Quando testou a mistura com 70% de PP e 30% de PS, Walendziewski obteve 80% (v/v) de compostos que destilaram até 270°C, valor este, semelhante ao obtido neste trabalho para a mistura com 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS.

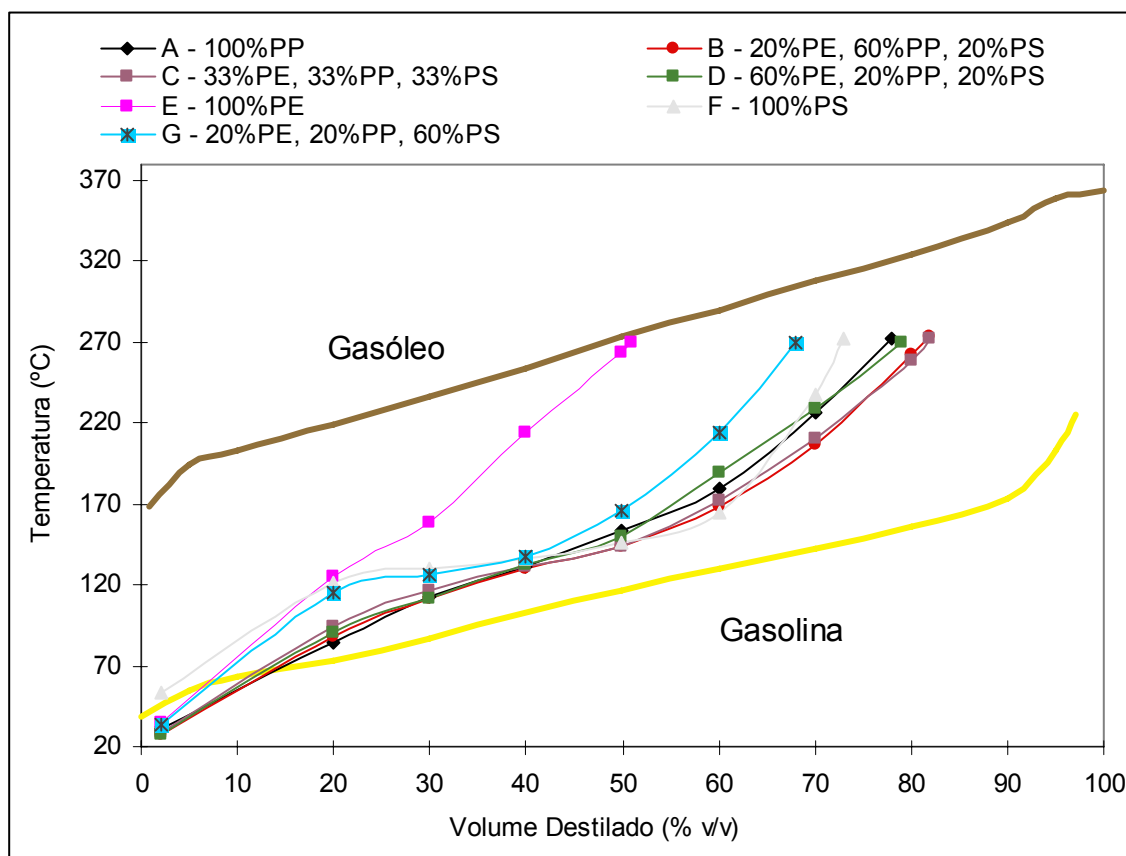


Figura 4.92. Efeito da composição das misturas na curva de destilação dos compostos líquidos. Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Nas Figuras 4.93 a 4.95 está apresentado o efeito da composição dos resíduos plásticos na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Estes resultados referem-se à fracção com ponto de ebulição inferior a 270°C. Pela interpretação destes resultados pode-se concluir que a composição da fracção líquida é altamente dependente do tipo de plástico utilizado.

Como se pode observar na Figura 4.93, quando o teor de PE na mistura aumentou, a concentração de alcanos e alcenos também aumentou, sendo a sua concentração muito superior à dos compostos aromáticos. A concentração de alcanos foi de 60% (v/v) e 73% (v/v) para os ensaios com 60% (m/m) e 100% (m/m) de PE respectivamente, enquanto que a concentração de compostos aromáticos presentes nestes ensaios foi de 26% (v/v) e 5% (v/v). A concentração de alcanos na fracção líquida foi aumentando progressivamente com o aumento do teor de PE presente, tendo esse aumento sido de 33% com o aumento do teor de PE na mistura de 20% (m/m) (60% (m/m) de PS) para 100%. Este aumento significativo

na concentração de alcanos poderá ser explicado pela natureza da estrutura do PE, a qual é constituída por uma cadeia linear de átomos de carbono. Os resultados obtidos revelaram que durante o processo de pirólise parece ter sido favorecida a estabilização dos radicais intermediários através da adição de hidrogénio. A concentração de alcenos triplicou o seu valor com o aumento do teor de PE na mistura de 33% (m/m) para 100% (m/m). O aumento que se observa na concentração de alcanos e alcenos é conseguido devido à diminuição da concentração de compostos aromáticos.

Esta elevada concentração de alcanos e alcenos na pirólise de PE, também foi observada por Ranzi et al. [87] que detectaram, nos produtos finais da pirólise deste tipo de plástico, elevadas percentagens de alcanos e alcenos com seis a dez átomos de carbono. Bockhorn et al. [85] também observaram concentrações elevadas de alcanos e alcenos lineares nos produtos da pirólise de PE, utilizando temperaturas entre 430°C e 480°C, para um tempo de reacção entre 6 minutos e 2h. Estes autores não detectaram hidrocarbonetos ramificados, cíclicos ou aromáticos. Balice et al. [119] estudaram a pirólise de PEAD e PEBD entre 380°C e 490°C verificando que o PE se decompunha num elevado número de n-alcanos e 1-alcenos.

Nos ensaios em que foram usados teores elevados de PP, a fracção líquida também era constituída maioritariamente por alcanos e alcenos. Na Figura 4.94 pode observar-se que a concentração de alcenos aumentou consideravelmente com o aumento do teor de PP nas misturas, enquanto que o aumento da concentração de alcanos foi mais ligeiro. Assim, com o aumento do teor de PP na mistura de 33% (m/m) para 100% (m/m), a concentração de alcenos aumentou 4 vezes e meia e a dos alcanos aumentou 24%. Por sua vez, a concentração de compostos aromáticos diminuiu. O aumento significativo de alcenos, facto que foi verificado também na composição dos gases, poderá ser explicado pela presença do grupo metilo na estrutura polimérica do PP, o que poderá favorecer a estabilização dos radicais intermediários através da formação de ligações duplas entre dois átomos de carbono, em vez da adição de hidrogénio, como parece ter acontecido quando maiores teores de PE foram utilizados.

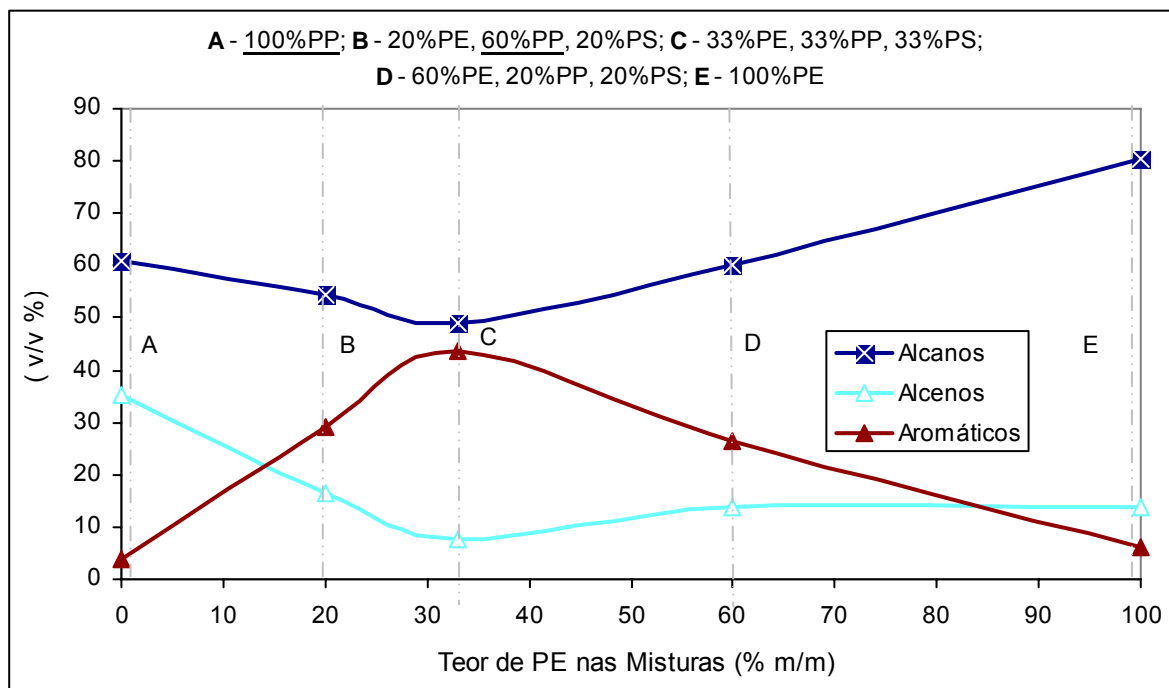


Figura 4.93A. Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PP para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

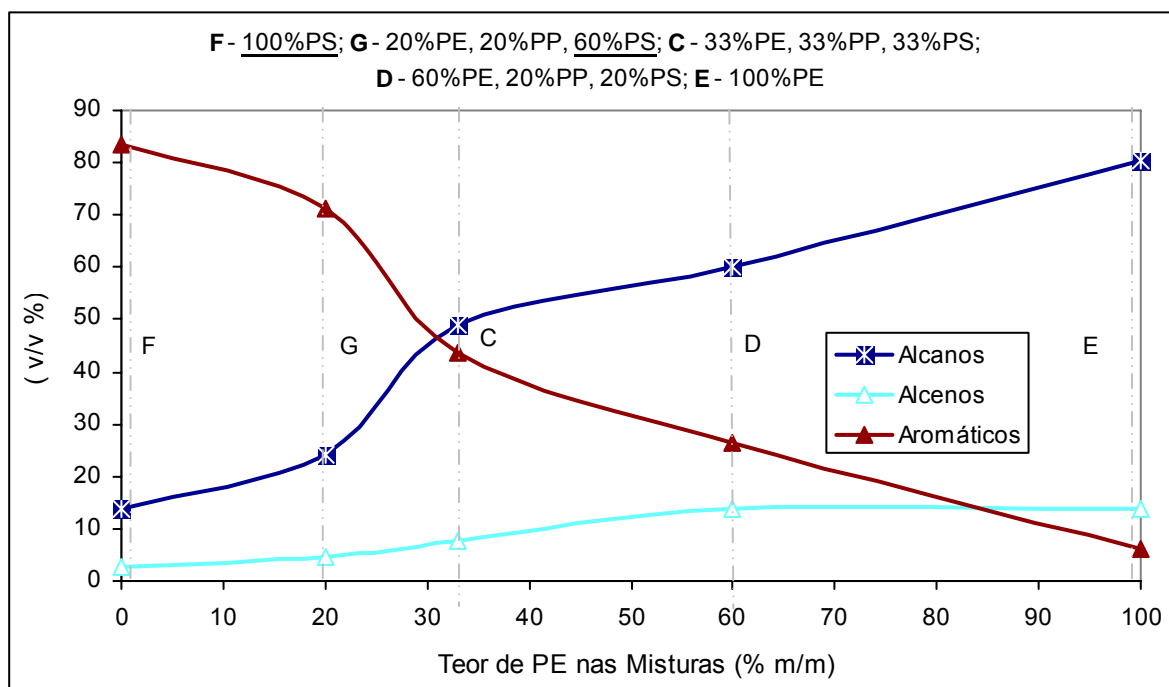


Figura 4.93B. Efeito do teor de PE nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PS para teores de PE inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

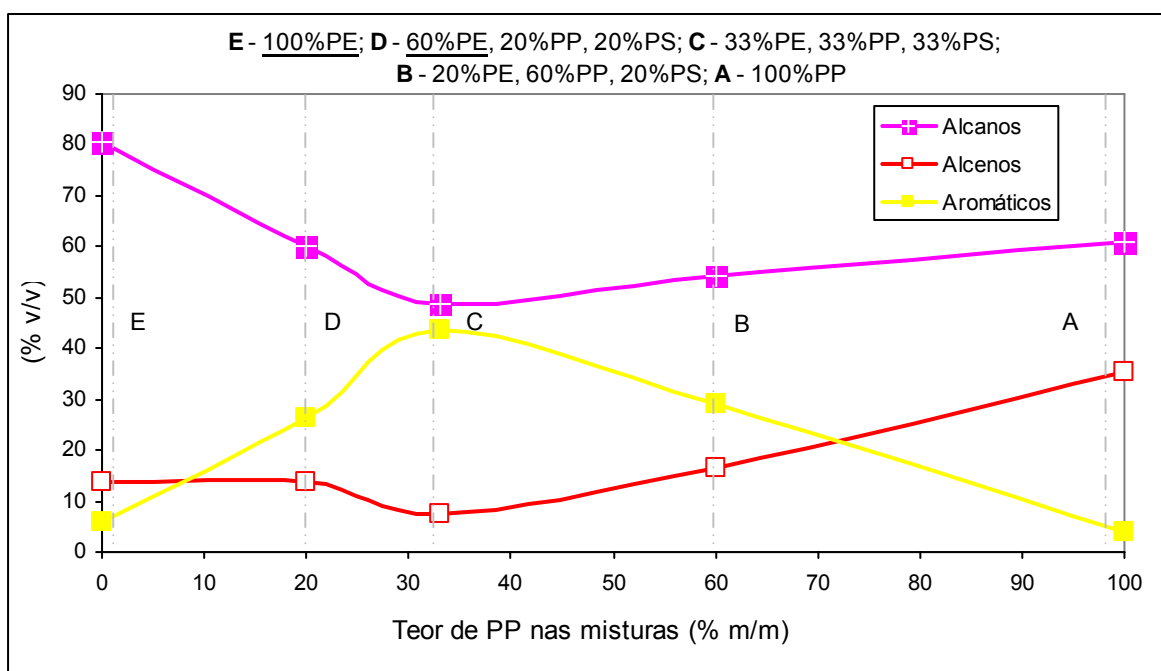


Figura 4.94A. Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PE para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reação de 30 minutos.

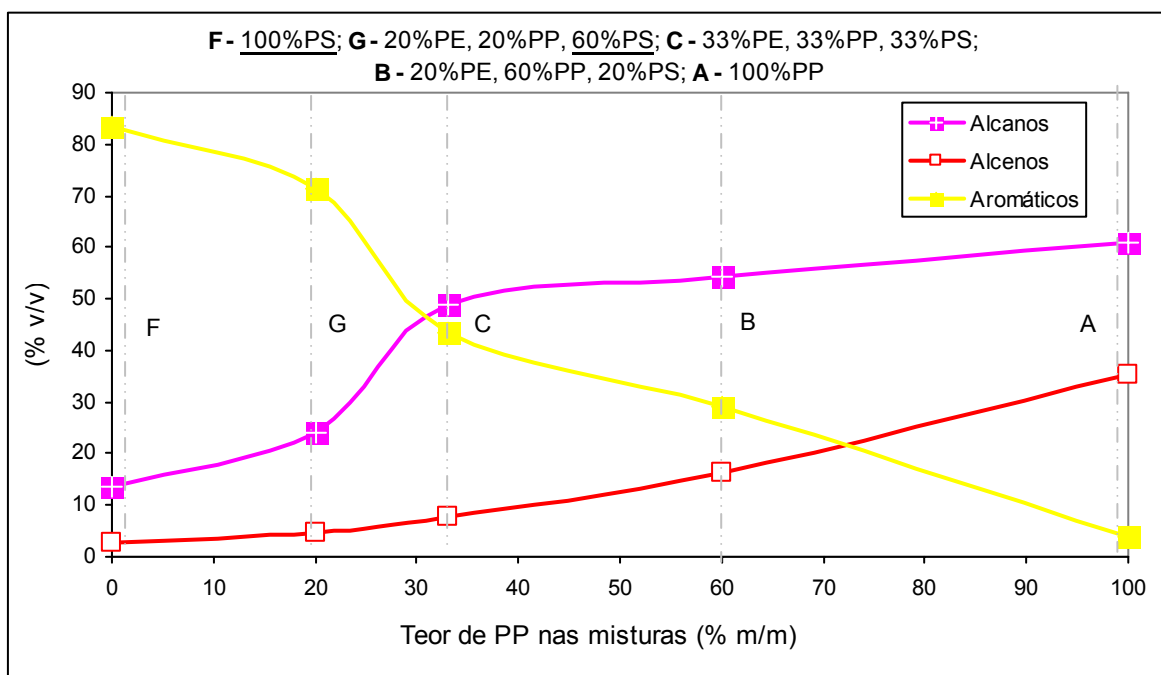


Figura 4.94B. Efeito do teor de PP nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PS para teores de PP inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reação de 30 minutos.

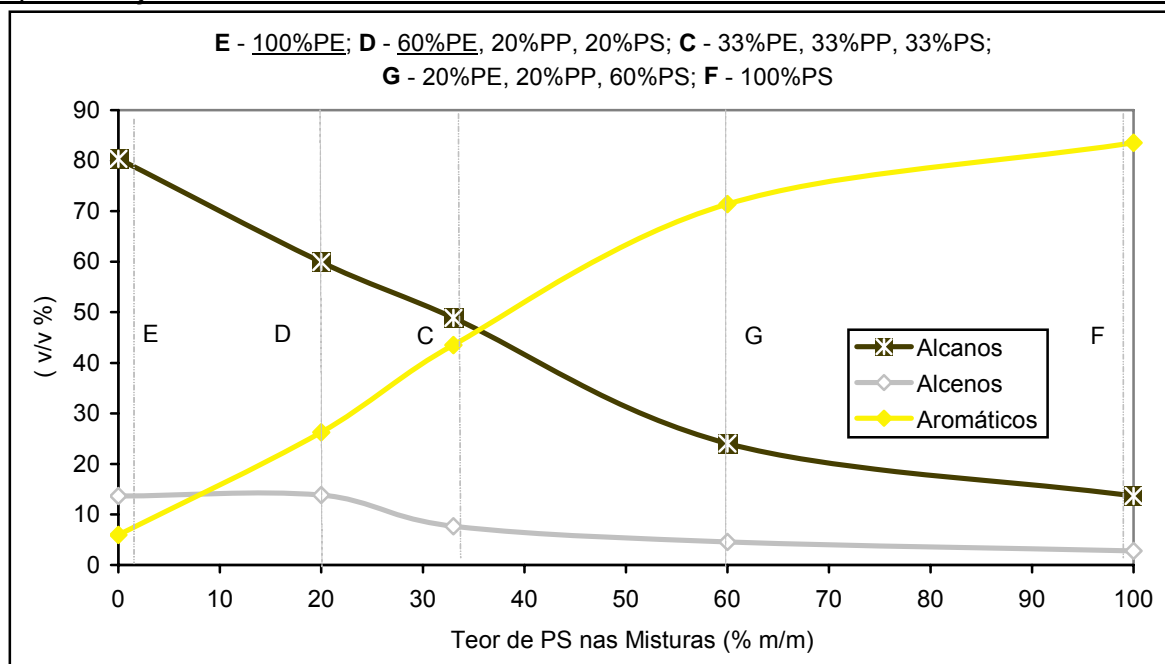


Figura 4.95A. Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PE para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

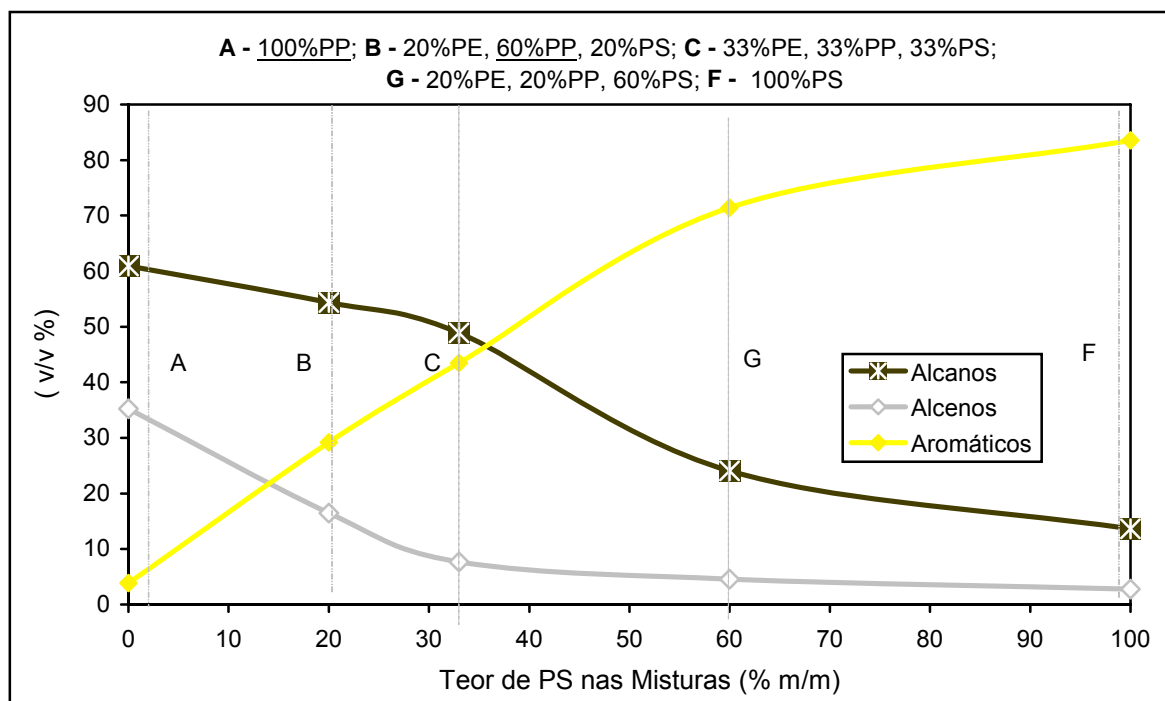


Figura 4.95B. Efeito do teor de PS nas misturas, na distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos. Predominância de PP para teores de PS inferiores a 33% (m/m). Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Como se pode observar na Figura 4.95, misturas com maiores teores de PS, conduziram a concentrações de compostos aromáticos mais elevadas. O valor mais elevado de compostos aromáticos, 83,6% (v/v), foi obtido para o ensaio com 100% (m/m) de PS, enquanto que, neste ensaio, foram detectadas as concentrações mais baixas de alcanos e de alcenos. Estes resultados foram concordantes com a estrutura aromática do PS, uma vez que a quebra das ligações do anel aromático presente na cadeia polimérica deste plástico parece não ter sido favorecida, o que está de acordo com a estabilidade química do anel aromático e com a elevada energia das ligações. Walendziewski [121], utilizando um reator tubular com alimentação em contínuo, temperaturas entre 420 e 440°C, e um tempo de reacção de 100 h, verificou que as fracções líquidas produzidas durante a pirólise de três misturas de resíduos plásticos, a primeira com a mesma percentagem de PP e PE, outra com 70% de PP e 30% de PS e outra com 90% de PE e 10% de PS, eram constituídas, maioritariamente por alcanos e alcenos com cinco a vinte cinco átomos de carbono. Este autor também detectou a presença de compostos aromáticos, nomeadamente, benzeno, estireno e seus derivados, quando o PS estava presente nas misturas, mesmo em baixa concentração (10% de PS).

A fracção líquida foi constituída, independentemente da mistura utilizada, por compostos com cinco a vinte átomos de carbono. Esta composição também foi verificada por outros autores, independentemente das condições experimentais utilizadas [104, 121, 195, 187], embora alguns destes tenham detectado compostos ainda mais pesados apresentando até vinte e cinco átomos de carbono (em concentrações muito baixas).

A Figura 4.96 mostra que a fracção de alcanos é constituída por uma mistura complexa de compostos contendo desde 5 a 20 átomos de carbono. Foram detectados principalmente alcanos lineares, nomeadamente n-pentano e n-hexano. Para a maioria dos ensaios a concentração de alcanos diminuiu com o aumento dos número de átomos de carbono que os constituíam. As condições experimentais usadas parecem ter favorecido a quebra das ligações químicas, com a consequente formação de moléculas mais pequenas estáveis, pois estas foram encontradas em concentração elevada na fracção líquida. A presença de maiores percentagens de PP parece ter favorecido a formação de n-pentano, uma vez que este foi detectado, em concentrações mais elevadas na pirólise de misturas com maiores teores de PP. A elevada produção de n-pentano sugere a quebra da ligação C-C no segundo monómero, o que está de acordo com as energias de ligação, uma vez que a energia da ligação $\text{RHC}(\text{CH}_3)\text{--CHR}$ é menor do que a da ligação $\text{H}_3\text{C--R}$ [199, 200]. Quando foram usadas maiores percentagens de PE, a concentração de alcanos mais pesados (mais de quinze átomos de carbono) aumentou.

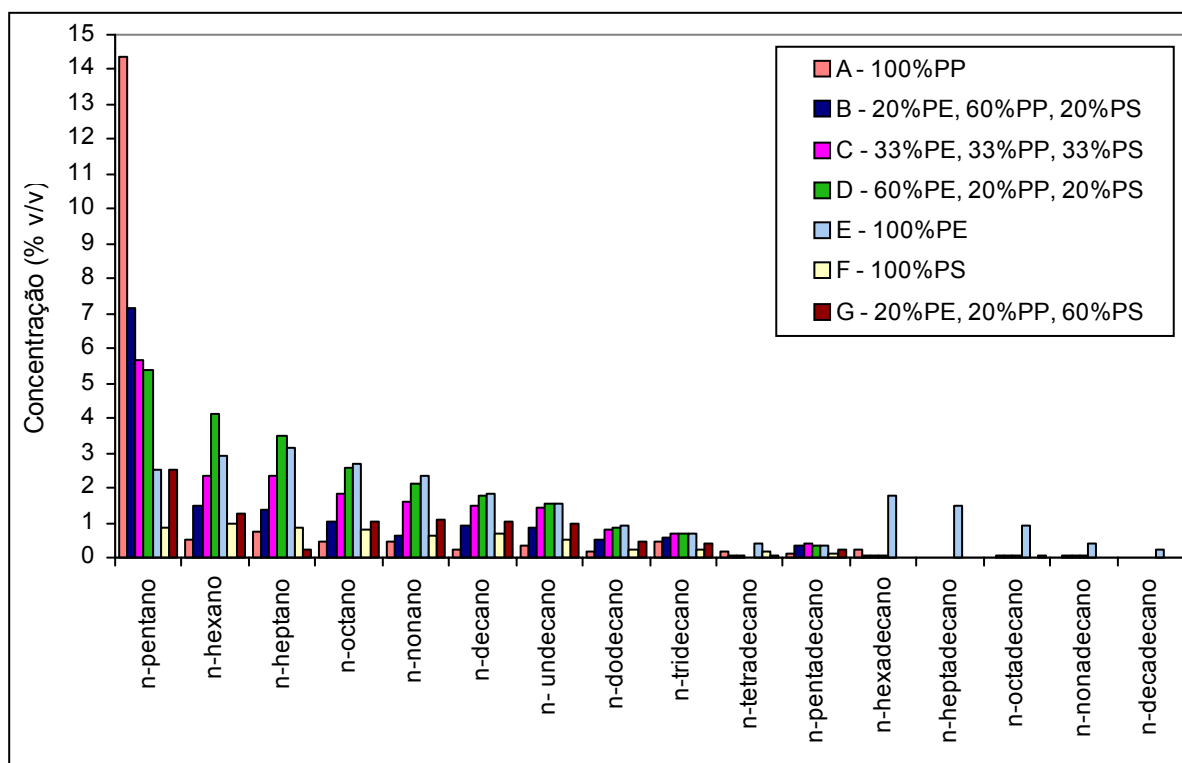


Figura 4.96. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos alcanos lineares. Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

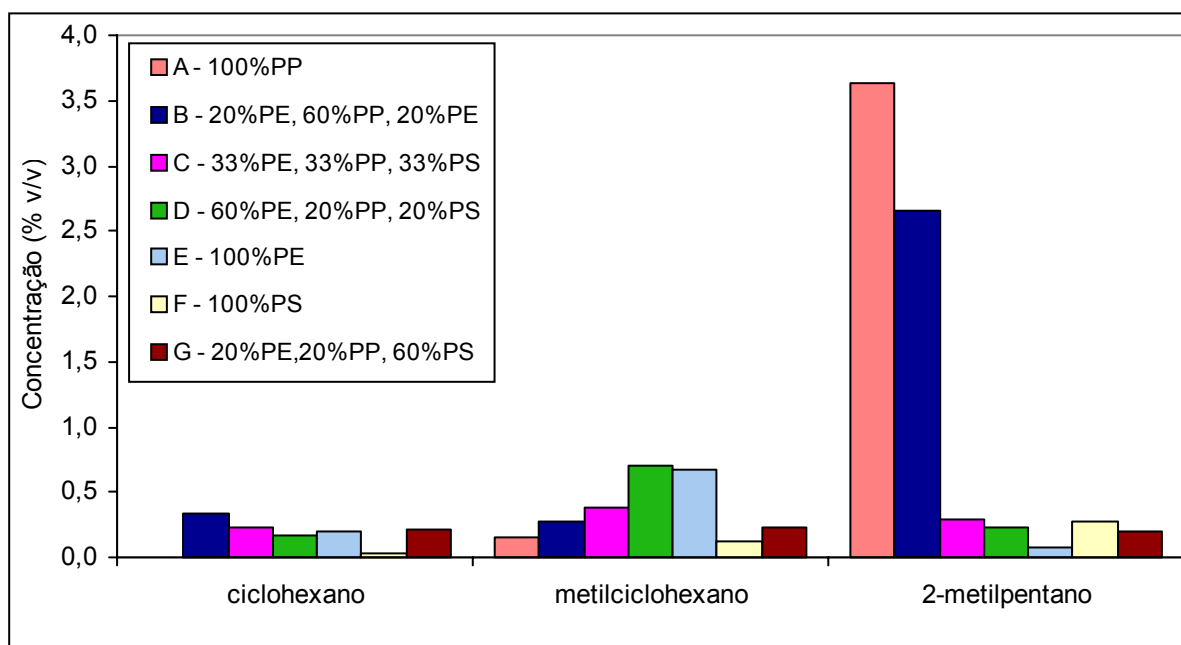


Figura 4.97. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos alcanos cíclicos e ramificados. Valores obtidos à temperatura de 400°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

A presença de cicloalcanos, alquilcicloalcanos e alcanos ramificados não foi detectada em concentrações significativas, o que pode significar que o rearranjo de espécies intermediárias formadas após a primeira quebra da estrutura, não foi favorecido. No entanto, como se pode ver na Figura 4.97 a presença de PP favoreceu a presença de um destes compostos, o 2-metilpentano.

Em relação aos alcenos lineares, foram detectados compostos contendo de 5 a 16 átomos de carbono mas vários destes compostos formaram-se em concentrações muito baixas, Figura 4.98. Tal como se observou relativamente aos alcanos, o PP favoreceu a formação de alcenos lineares com menor massa molecular (1-hexeno). A mais alta concentração deste composto foi obtida para o ensaio com 100% (m/m) de PP. Estes resultados mostraram, mais uma vez, que a quebra de ligações da estrutura polimérica com a formação de pequenos radicais intermediários, foi provavelmente mais favorável do que a produção de radicais com uma cadeia longa de átomos de carbonos.

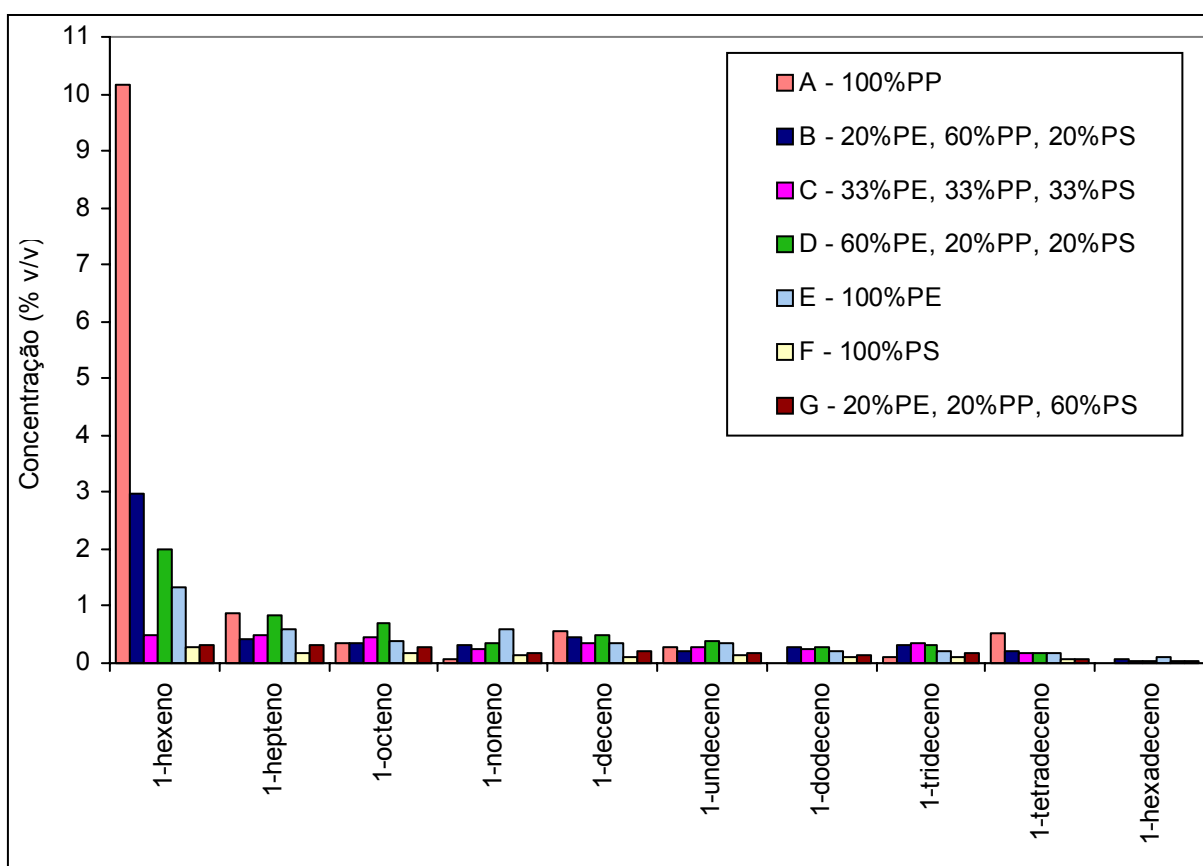


Figura 4.98. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos alcenos lineares. Valores obtidos à temperatura de 430°C, pressão de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Como se pode ver na Figura 4.99 vários compostos aromáticos foram detectados, mas em concentrações normalmente baixas. A excepção verificou-se quando o PS se encontrava na mistura, sobretudo em percentagens elevadas. Os resultados obtidos podem ser, provavelmente, justificados pela estrutura deste polímero, uma vez que esta é constituída por anéis aromáticos, o que favorece a formação de compostos aromáticos quando a sua cadeia polimérica é quebrada. Os compostos aromáticos detectados em maior concentração foram o etilbenzeno e o tolueno.

Nos ensaios com maior teor de PS a concentração de etilbenzeno e de tolueno subiu consideravelmente, tendo atingido os valores de 23,0% (v/v) e 14,8% (v/v) respectivamente no ensaio com 100% (m/m) deste tipo de plástico. Também só neste ensaio se detectaram concentrações significativas de n-butilbenzeno e n-propilbenzeno. A presença do monómero estireno não foi detectada, o que pode significar que este, na eventualidade de se ter formado num primeiro passo, reagiu para formar outros compostos. No entanto, na maior parte dos trabalhos publicados relativos à degradação térmica do PS, o produto final obtido em maior concentração foi o monómero estireno [34, 50, 105, 106, 126-133, 170]. Esta diferença de resultados poderá dever-se ao menor tempo de residência utilizado nestes estudos, uma vez que, segundo Schröder e Ebert [134] o estireno é um produto primário formado quase instantaneamente e cuja concentração diminui com o aumento do tempo de degradação, dando origem a produtos finais estáveis (tolueno, etilbenzeno, etc), cuja concentração aumenta com o tempo de reacção. A conversão do estireno em etilbenzeno foi observada por Carniti et al. [135], quando estudaram a pirólise de PS a 360, 380, 400 e 420°C, utilizando um reactor de forma tubular em vácuo. Estes autores apresentaram a variação da razão estireno/etilbenzeno com o tempo de reacção a diversas temperaturas, verificando uma diminuição desta razão com o aumento destes dois parâmetros. Este facto sugere que o estireno poderá ter sido inicialmente formado, convertendo-se em seguida em etilbenzeno. O facto deste composto não ter sido detectado nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, poderá dever-se ao uso de tempos de reacção elevados, o deverá ter possibilitado a conversão do estireno em etilbenzeno.

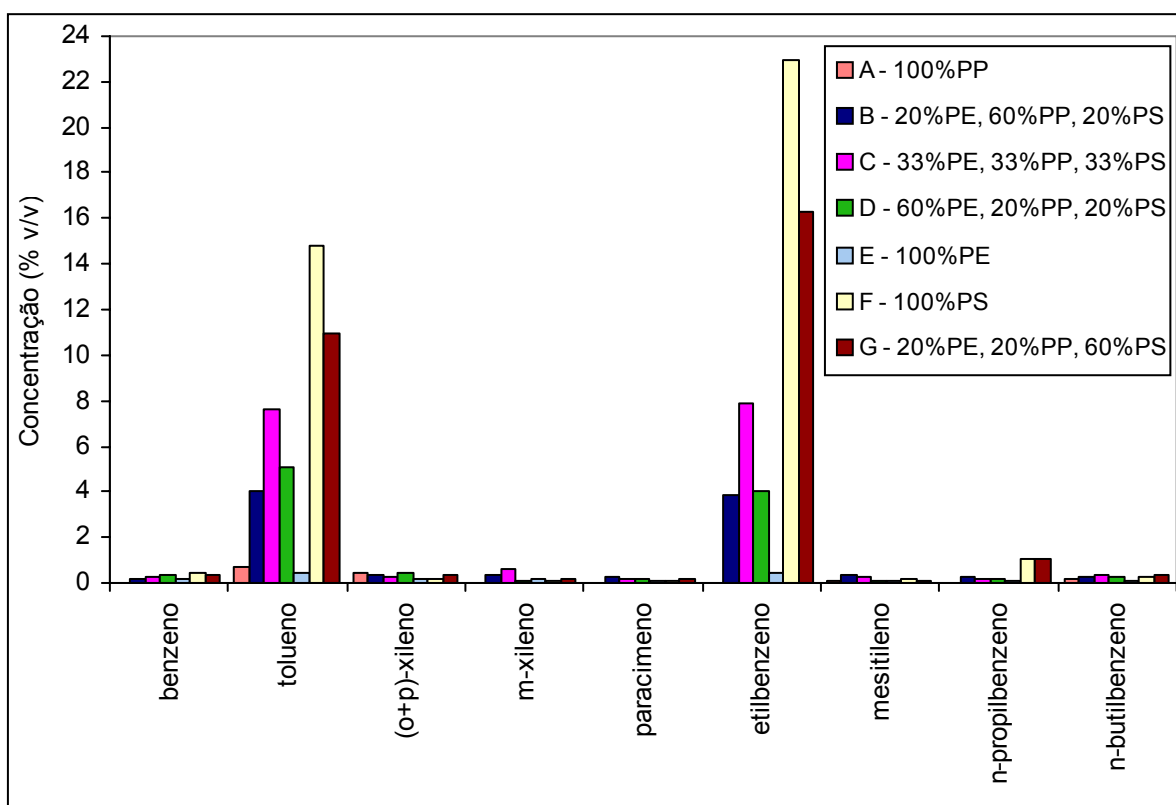


Figura 4.99. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos na concentração dos compostos aromáticos.

O facto do benzeno se encontrar presente em tão baixas concentrações poderá dever-se à elevada energia da ligação (2) apresentada na Figura 4.100. As ligações (1), (3), terão, provavelmente, a mesma probabilidade de serem quebradas, uma vez que os grupos vizinhos são semelhantes. Assim, as elevadas concentrações de tolueno e etilbenzeno podem dever-se à quebra das ligação (1) e (3), respectivamente. Assim, a ordem de probabilidade de ocorrer quebra das ligações representadas na Figura 4.100 é: ligação (2) < ligações (1) e (3) [199]. Este facto poderá explicar a muito baixa concentração de moléculas de benzeno e a elevada concentração de moléculas de etilbenzeno e tolueno produzidas. O facto da concentração de etilbenzeno ter sido mais elevada que a de tolueno poderá dever-se à possibilidade do primeiro ter sido formado através de uma reacção secundária do monómero estireno. O molécula do estireno apresenta na sua estrutura um anel aromático e uma ligação dupla, apresentando a ligação dupla, de modo geral, maior reactividade [200]. Assim, a hidrogenação da ligação dupla apresenta maior probabilidade de ocorrer, possibilitando a formação de etilbenzeno.

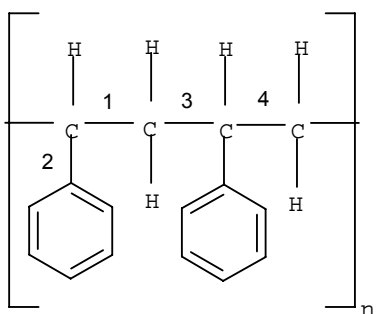


Figura 4.100. Possível quebra de ligações na estrutura do PS.

A presença de m-xileno, essencialmente quando foi usado 100% (m/m) de PS, mostra que é possível que após a fragmentação da estrutura do polímero, tenham ocorrido alguns rearranjos, de modo a formar-se a molécula do m-xileno [201]. O possível processo de formação é mostrado na Figura 4.101.

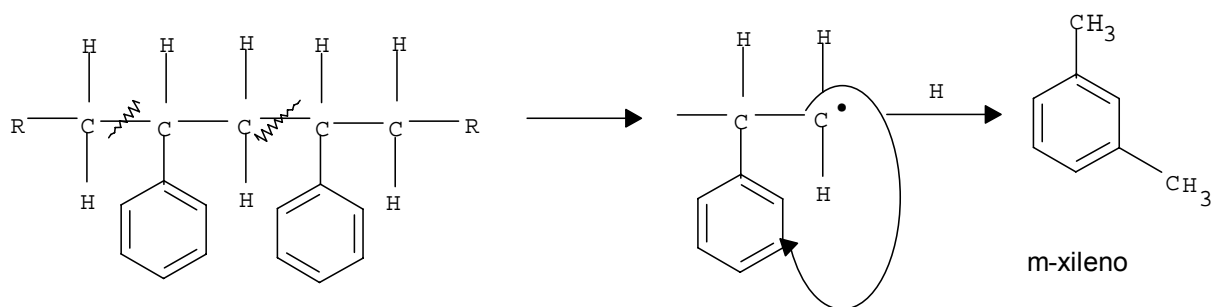


Figura 4.101. Possível processo de formação de m-xileno a partir da quebra da estrutura do PS [201].

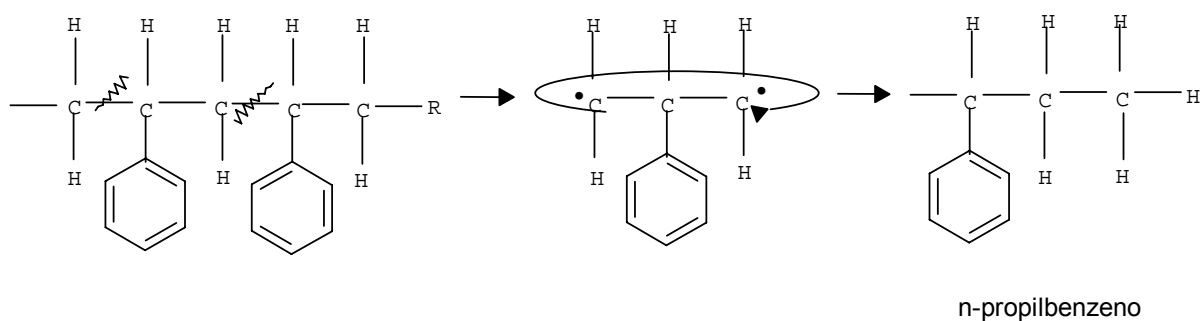


Figura 4.102. Possível processo de formação de n-propilbenzeno a partir da quebra da estrutura do PS [201].

A presença de mesitileno, apesar de em pequenas concentrações, também mostra uma possível migração de um ou dois grupos metilo para o anel aromático, o que explicaria a formação deste composto [201].

A formação de n-propilbenzeno e de n-butilbenzeno também pode dever-se a um processo de migração de um ou dois grupos metilo, mas neste caso, para a cadeia alifática. Este possível processo está representado na Figura 4.102.

A presença de alguns compostos aromáticos, mas em muito baixa concentração, quando o PS não está presente, poderá indicar que nestes casos a estabilização dos radicais intermediários iniciais é provavelmente feita através da formação de cicloalcanos ou cicloalcenos, os quais pela perda de hidrogénio poderiam ser convertidos em anéis aromáticos. No entanto, a probabilidade destas reacções ocorrerem deve ser muito baixa, devido à baixa concentração de compostos aromáticos obtidos na ausência de PS.

4.2.4.4. Análise de possíveis interacções entre os componentes da mistura

Não existe muita informação relativa à possível presença de interacções e efeitos sinérgicos durante a degradação de misturas de resíduos plásticos, sendo, em alguns casos, os resultados e conclusões destes estudos contraditórios [49]. Com o objectivo de tentar verificar se essas interacções ocorreram na pirólise das misturas de PE, PP, e PS estudadas, foram sistematizados os resultados obtidos na pirólise de cada um dos tipos de plásticos estudados separadamente e misturados.

Na Tabela 4.2 e 4.3 são comparados os valores dos rendimentos dos produtos e da conversão total, obtidos experimentalmente para todas as misturas estudadas, com o valor esperado calculado através dos resultados obtidos individualmente para cada tipo de plástico. O valor esperado foi calculado através da média ponderada dos resultados obtidos para cada tipo de plástico usado separadamente.

Em relação ao rendimento dos compostos gasosos e sólidos, o valor obtido para as diferentes misturas foi sempre maior do que o esperado. Situação oposta foi verificada relativamente aos produtos líquidos, pois os seus rendimentos obtidos na pirólise das misturas são menores que o esperado. Estes resultados poderão ser justificados pela presença do PS nas misturas, cuja pirólise produz maiores percentagens de compostos sólidos, notando-se assim, uma possível sobreposição da degradação térmica deste tipo de plástico relativamente à do PE e PP. Estes resultados também foram verificados por

Williams e Williams [176] quando estudaram a influência da presença de PS na pirólise de PEAD, PEBD, PP, PVC e PET, utilizando um reactor de leito fixo a 700°C durante 1 h. Estes autores observaram uma clara interacção dos vários tipos de plástico com o PS, com produção de maiores percentagens de fracção gasosa com a presença deste polímero. Segundo estes autores este aumento no rendimento da fracção gasosa deverá dever-se à presença do PS nas misturas. No caso da fracção líquida, verificaram esta interacção, apenas no caso das misturas de PEBD, de PEAD e de PVC com PS, com uma produção de compostos líquidos bastante menor que o esperado. O resíduo sólido foi superior ao esperado para as misturas de PEBD/PS, PVC/PS e de PET/PS, e menor para as restantes misturas testadas. Esta maior produção de compostos gasosos devido à presença do PS nas misturas também foi verificada por Koo et al. [198], ao estudarem duas misturas de PEAD e PS, com razões de 1:1 e 1:4.

Em relação à conversão total, os valores experimentais são semelhantes aos esperados, com excepção da mistura com 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS, em que o valor obtido é muito inferior.

Tabela 4.2. Comparação entre os valores dos rendimentos dos compostos gasosos e dos compostos sólidos, obtidos experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.

Composição das Misturas	Rendimento dos Compostos Gasosos			Rendimento dos Compostos Sólidos		
	Valor Experimental (% m/m)	Valor Esperado (% m/m)	Desvio (%)	Valor Experimental (% m/m)	Valor Esperado (% m/m)	Desvio (%)
33% PE, PP, PS	9,1	4,6	+49,0	8,5	6,9	+18,5
60% PE	8,3	5,1	+38,8	6,8	5,4	+20,0
60% PP	5,5	5,1	+6,5	5,3	5,2	+1,9
60% PS	6,4	3,8	+40,1	12,5	10,4	+16,8

Como se pode verificar na Tabela 4.4, na composição dos gases, parece não ter havido interacções significativas, uma vez que as concentrações de alcanos e alcenos obtidas para as mistura são aproximadamente iguais às médias ponderadas das concentrações obtidas pelos três plásticos usados individualmente, com excepção da mistura com 60% (m/m) de

PE em que a concentração de alcenos foi bastante menor do que o valor esperado. Os valores esperados apresentados na Tabela 4.4 foram determinados pelo processo já descrito anteriormente.

Tabela 4.3. Comparação entre os valores dos rendimentos dos compostos líquidos e a conversão total, obtidos experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.

Composição das Misturas	Rendimento dos Compostos Líquidos			Conversão total		
	Valor Experimental (% m/m)	Valor Esperado (% m/m)	Desvio (%)	Valor Experimental (% m/m)	Valor Esperado (% m/m)	Desvio (%)
33% PE, PP, PS	77,5	82,0	-5,8	95,1	93,6	+1,6
60% PE	74,8	84,5	-13,0	89,8	95,0	-5,8
60% PP	71,8	85,7	-19,4	82,5	96,04	-19,4
60% PS	77,0	78,3	-1,7	95,9	92,5	+1,6

Tabela 4.4. Comparação entre a distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos obtida experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.

Composição das Misturas	Alcanos			Alcenos		
	Valor Experimental (% m/m)	Valor Esperado (% m/m)	Desvio (%)	Valor Experimental (% m/m)	Valor Esperado (% m/m)	Desvio (%)
33% PE, PP, PS	77,7	74,5	+4,1	22,3	24,5	-9,9
60% PE	83,8	77,4	+7,6	16,2	22,6	-39,5
60% PP	71,2	68,2	+4,2	28,8	31,9	-10,8
60% PS	81,6	80,2	+1,7	18,4	19,8	-7,6

Tabela 4.5. Comparação entre a distribuição relativa dos hidrocarbonetos líquidos obtida experimentalmente por pirólise de misturas plásticas com os valores teóricos esperados.

Composição das Misturas	Alcanos			Alcenos			Aromáticos		
	Valor Exper. (% m/m)	Valor Esp. (% m/m)	Desvio (%)	Valor Exper. (% m/m)	Valor Esp. (% m/m)	Desvio (%)	Valor Exper. (% m/m)	Valor Esp. (% m/m)	Desvio (%)
33% PE, PP, PS	48,9	51,1	-4,5	7,6	17,1	-125,0	43,5	30,8	+29,2
60% PE	59,9	63,2	-5,5	13,8	15,8	-14,5	26,24	21,1	+19,6
60% PP	54,3	55,4	-2,0	16,5	24,4	-47,9	29,2	20,2	+30,82
60% PS	24,1	36,5	-51,5	4,5	11,4	-153,3	71,4	52,1	+27,0

Relativamente à composição dos produtos líquidos, com pode ser observado na Tabela 4.5, verificou-se que a concentração de alcanos na mistura foi aproximadamente igual à média obtida para cada plástico separadamente. No entanto a concentração de compostos aromáticos na mistura foi muito superior e a dos alcenos muito inferior ao valor calculado pela média ponderada dos resultados obtidos para cada tipo de plástico usado individualmente, o que poderá indicar que os compostos líquidos primários formados por degradação de cada polímero individual podem, eventualmente, reagir com os compostos dos outros plásticos presentes na mistura, o que poderá resultar em alterações significativas na distribuição dos compostos constituintes da fracção líquida. Este facto poderá indicar que os compostos aromáticos apresentaram maior estabilidade que os compostos insaturados [199]. As reacções entre os compostos aromáticos e os compostos insaturados serão, provavelmente, reacções de substituição, formando-se, eventualmente, alquilbenzenos, (compostos com um anel aromático e uma cadeia lateral alifática), uma vez que, devido à grande estabilidade do anel aromático, as reacções de adição, com a consequente quebra nas ligações do anel aromático, não serão favorecidas [200]. Na mistura com 60% (m/m) de PS também se verificou uma diminuição da concentração de alcanos em relação ao esperado, o que poderá, talvez, dever-se a reacções secundárias dos compostos aromáticos primários com os compostos insaturados e saturados, formados a partir da degradação térmica dos outros plásticos presentes na mistura. Estas reacções parecem ter sido favorecidas relativamente à estabilização de radicais, quer por formação de ligações duplas entre dois átomos de carbono quer por adição de hidrogénio. Assim o efeito da presença de PS na mistura parece sobrepor-se ao da presença de outros plásticos, pois o aumento do teor de PS na mistura aumentou significativamente a concentração de compostos aromáticos na fracção líquida. Esta possível interacção também foi verificada por Williams e Williams [176] quando compararam os resultados obtidos por pirólise de uma

mistura de PEAD, PEBD, PP, PS, PVC e PET com os obtidos por pirólise de cada um destes tipos de plásticos separadamente e verificaram que a concentração de compostos aromáticos presentes na fracção líquida era muito superior ao valor calculado através dos valores obtidos para cada tipo de plástico separadamente.

Wong e Broadbelt [104] compararam os resultados obtidos na pirólise de uma mistura com igual percentagem de PP e PS, com os obtidos na pirólise de cada um individualmente. Estes autores utilizaram um reactor descontínuo e temperaturas de 350°C e 420°C e observaram que a concentração de compostos aromáticos nos produtos finais provinha apenas da degradação do PS, uma vez que este valor foi semelhante para a mistura e para o PS usado separadamente. Estes autores, após um estudo dos parâmetros cinéticos da degradação térmica da mistura e dos plásticos em separado, sugeriram que a conversão total do PS se mantém inalterada com a presença do PP, no entanto, a degradação do PP na mistura parecia ter sido retardada. Este resultado seria consistente com o facto dos radicais terciários do PS serem mais estáveis do que os do PP e logo a reacção de iniciação por remoção de hidrogénio pelos radicais do poliestireno se tornar predominante [104].

Resultados semelhantes foram observados por Bockhorn et al. [175] quando estudaram a influência da presença de PS na degradação do PE, tendo verificado que quanto maior era a percentagem de PS na mistura maior concentração de insaturados era detectada, sendo esta acompanhada pela formação de maiores quantidades de compostos hidrogenados a partir do PS. Segundo estes autores, os resultados obtidos poderiam indicar que a transferência de hidrogénio do PE para o PS apresenta uma probabilidade de ocorrer elevada [175].

A concentração de etilbenzeno e de tolueno obtida por pirólise de misturas contendo PS, também foi maior do que o esperado enquanto que as de 1-hexeno e 1-hepteno foram menores. Eventualmente, esta situação poderá dever-se, ao facto das reacções secundárias dos compostos aromáticos primários com os compostos insaturados terem sido favorecidas, relativamente à estabilização destes últimos por formação de ligações duplas entre dois átomos de carbono, como já foi referido anteriormente.

4.2.5. Efeito do aumento de escala

Os resultados obtidos utilizando a autoclave com 1 dm³ de capacidade mostraram que variando a composição das misturas de resíduos plásticos utilizadas é possível obter produtos específicos, melhorando as suas propriedades e natureza.

O processo de pirólise de resíduos plásticos também foi testado em reactores com diferentes capacidades e dimensões, com o objectivo de estudar o efeito das características dos reactores utilizados no rendimento e composição dos produtos.

As condições experimentais utilizadas neste estudo foram, temperatura de 400°C, tempo de reacção de 30 minutos e uma pressão inicial de 0,41 MPa, condições estas escolhidas pelas razões já referidas no capítulo 4.2. As misturas de resíduos plásticos utilizadas foram as apresentadas na Tabela 4.1. O trabalho experimental foi realizado em três autoclaves cilíndricas com diferentes capacidades e dimensões. Na Tabela 4.6. estão descritas as características das autoclaves.

Tabela 4.1. Características das autoclaves utilizadas no estudo do efeito do aumento de escala na pirólise de resíduos plásticos

Autoclave	Volume (L)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Razão altura/diâmetro
A	0,16	5,0	6,3	0,8
B	1,00	16,8	9,5	1,8
C	5,00	38,5	14,0	2,8

4.2.5.1. Rendimento dos produtos

Na Figura 4.103, apresentam-se a conversão total e os rendimentos dos produtos obtidos para a mistura estudada nas três autoclaves testadas. O efeito do aumento de escala no rendimento dos produtos e na conversão total, foi diverso consoante a mistura testada. Não foram observadas alterações significativas na conversão total e no rendimento dos produtos, quando foram usados diferentes reactores para pirolisar misturas com a mesma composição.

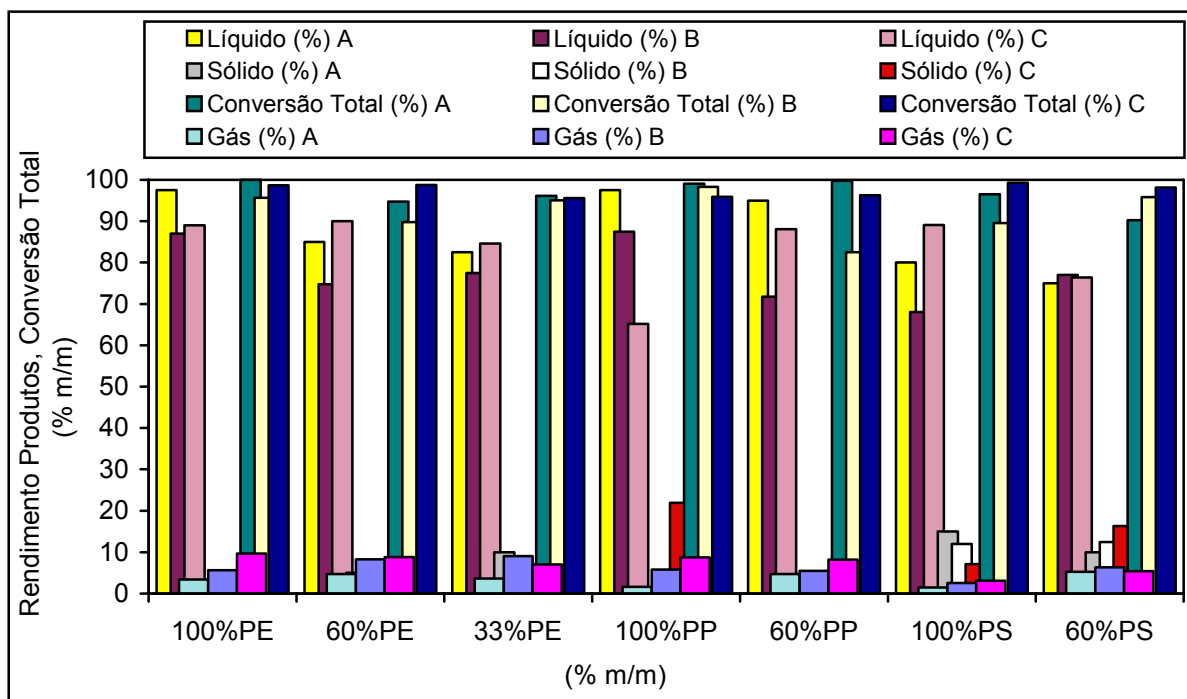


Figura 4.103. Efeito das características do reactor na conversão total e no rendimento dos produtos. A, B, C reactores com diferentes características (ver Tabela 4.6). Valores obtidos a 400°C, tempo de reacção de 30 minutos e pressão inicial de 0,41 MPa.

No entanto, verificou-se que quando foi utilizada a autoclave de maior volume o rendimento de compostos gasosos aumentou, excepto quando a mistura de igual percentagem dos três tipos de plástico e a mistura com 60% de PS, 20% de PP e 20% de PE foram utilizadas. Nestes dois casos o efeito do aumento de escala no rendimento dos compostos gasosos não foi claro. Quando foram utilizadas maiores percentagens de PP, verificou-se uma diminuição significativa no rendimento dos compostos líquidos com o aumento do volume do reactor utilizado.

Quando só foi utilizado o PP, a fracção sólida só foi detectada quando a autoclave de maior capacidade foi utilizada, sendo o seu valor de cerca de 21,9% (m/m). Estes resultados poderão dever-se a uma transferência de calor menos eficiente, uma vez que, por razões técnicas de manuseamento da autoclave, o plástico não se encontrava colocado directamente no interior da autoclave, mas sim num recipiente de vidro situado no interior desta. A presença deste recipiente poderá, no caso em se utilizou apenas PP ter dificultado a transferência de calor e logo, nas condições experimentais utilizadas a energia fornecida não ter sido suficiente para quebrar as ligações dos compostos mais pesados. Esta maior formação de compostos sólidos quando a autoclave de maior capacidade foi utilizada, só se verificou em dois casos, no referido anteriormente e na mistura com 60% de PS, 20% de PE

e 20% de PP. Tendência oposta foi observada na mistura com igual percentagem dos três tipos de plásticos e quando apenas foi utilizado PS. Esta variação nos resultados parecem demonstrar que a composição da mistura de resíduos plásticos usada parece ser mais importante do que as dimensões do reactor usado.

Mais importante que a capacidade e dimensões do reactor parece ser a razão entre o volume do reactor e a quantidade de mistura utilizada. Esta razão tem de ser à volta de 10, para garantir a obtenção de produtos líquidos. A diminuição do volume disponível no interior da autoclave poderá dificultar a transferência de calor e de massa, não permitindo a expansão dos vapores que se vão formando durante a pirólise.

4.2.5.2. Composição dos compostos gasosos.

Os resultados apresentados na Figura 4.104 mostram, mais uma vez, que o efeito das características do reactor na composição dos produtos gasosos obtidos, variaram com a composição da mistura utilizada. Nas misturas com 60% de PS, 20% de PP e 20% de PE e quando apenas PS foi utilizado, verificou-se um aumento no teor de alcenos gasosos, com a consequente diminuição nos alcanos. Nos outros casos o efeito do aumento de escala não foi muito claro.

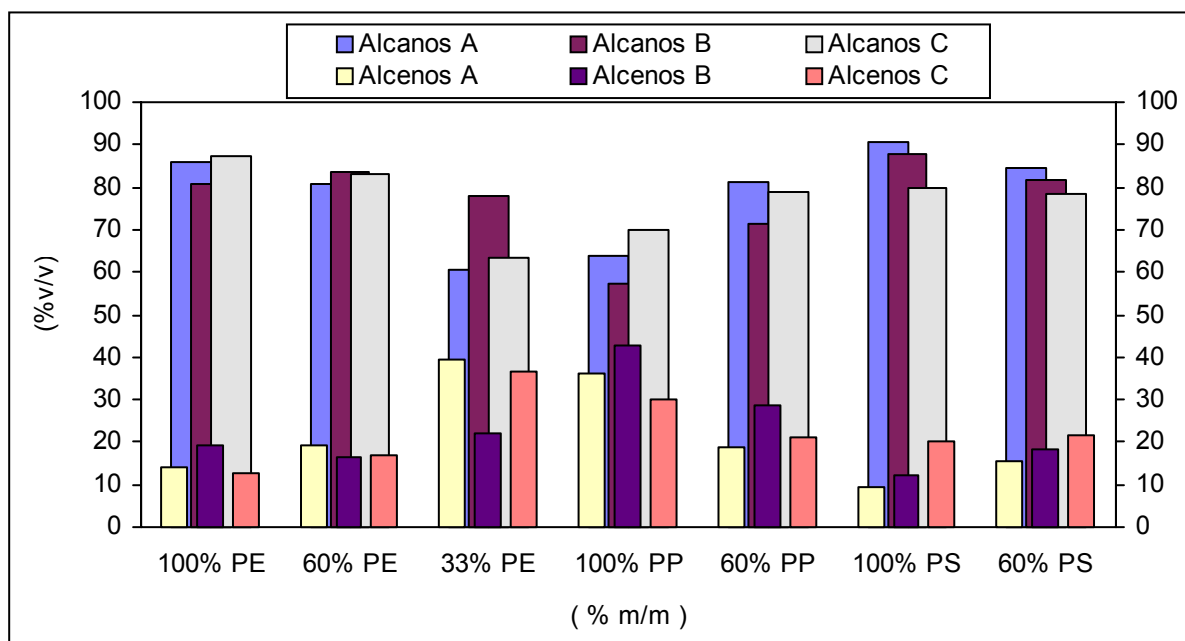


Figura 4.104. Efeito das características do reactor e da composição das misturas de resíduos plásticos na distribuição relativa de alcanos e alcenos gasosos. Valores obtidos a 400°C, tempo de reacção de 30 minutos e pressão inicial de 0,41 MPa.

Para todos os ensaios efectuados, a fracção gasosa foi constituída por metano, etano, etileno, propano, propeno, butano, buteno e compostos com cinco átomos de carbono. Uma vez que o efeito do aumento de escala na formação destes compostos não foi clara, optou-se por apresentar estes resultados em anexo (Anexo I).

4.2.5.3. Composição dos compostos líquidos.

Relativamente à distribuição relativa dos compostos líquidos, mais uma vez se verificou que o efeito das características do reactor depende da composição das misturas utilizadas. No entanto, observou-se, com todas as misturas testadas (excepto para 100% PP e 100% de PE), um aumento na concentração de compostos aromáticos com o aumento do volume da autoclave utilizada (Figura 4.105). Esse aumento foi mais significativo quando foram utilizadas maiores percentagens de PS, tendo a concentração destes compostos aumentado 31,3% quando a mistura com 60% de PS foi utilizada. Quando apenas PS foi testado este aumento foi de 19,3%. Também com estas misturas foi verificada, com o aumento da capacidade da autoclave, uma diminuição na concentração de alcanos de 49,3% e 38% respectivamente para as mistura com 60% de PS e 100% PS. Nas misturas com maior percentagem de PP, verificou-se um aumento na concentração de alcanos com o aumento da capacidade da autoclave utilizada. Quando foram utilizadas maiores percentagens de PE, o efeito do aumento de capacidade do reactor, não foi claro, apenas se verificando o aumento na concentração de compostos aromáticos e a diminuição na dos alcenos, na mistura com 60% deste plástico. Nos ensaios em que foi utilizada a mistura com igual percentagem dos três tipos de plástico, observou-se um aumento na concentração de alcenos e compostos aromáticos, de 47,8% e 6,7% respectivamente. Este aumento foi acompanhado pela diminuição de 10% na concentração de alcanos.

Em todos os ensaios realizados, a fracção de alcenos era, predominantemente, constituída por 1-hexeno e 1-hepteno, atingindo estes compostos o maior valor quando maiores percentagens de PP são usadas. A fracção de aromáticos era constituída, principalmente, por tolueno e etilbenzeno, sendo o valor mais elevado obtido para maiores percentagens de PS. Relativamente aos alcanos, foi produzida uma mistura complexa contendo compostos constituídos por dois a 20 átomos de carbono, contendo, principalmente, pentano, hexano e heptano.

Tal como verificado para a fracção gasosa, o efeito do aumento de escala na formação destes compostos não foi clara, optando-se por apresentar estes resultados em anexo (Anexo I). No entanto, de um modo geral, o aumento da capacidade do reactor diminuiu a formação de compostos de menor peso molecular (ponto de ebulição menor que 270°C), pois especialmente quando a autoclave de menor volume (0,16 L) foi utilizada a percentagem de compostos que destilaram até 270°C foi bastante mais elevada.

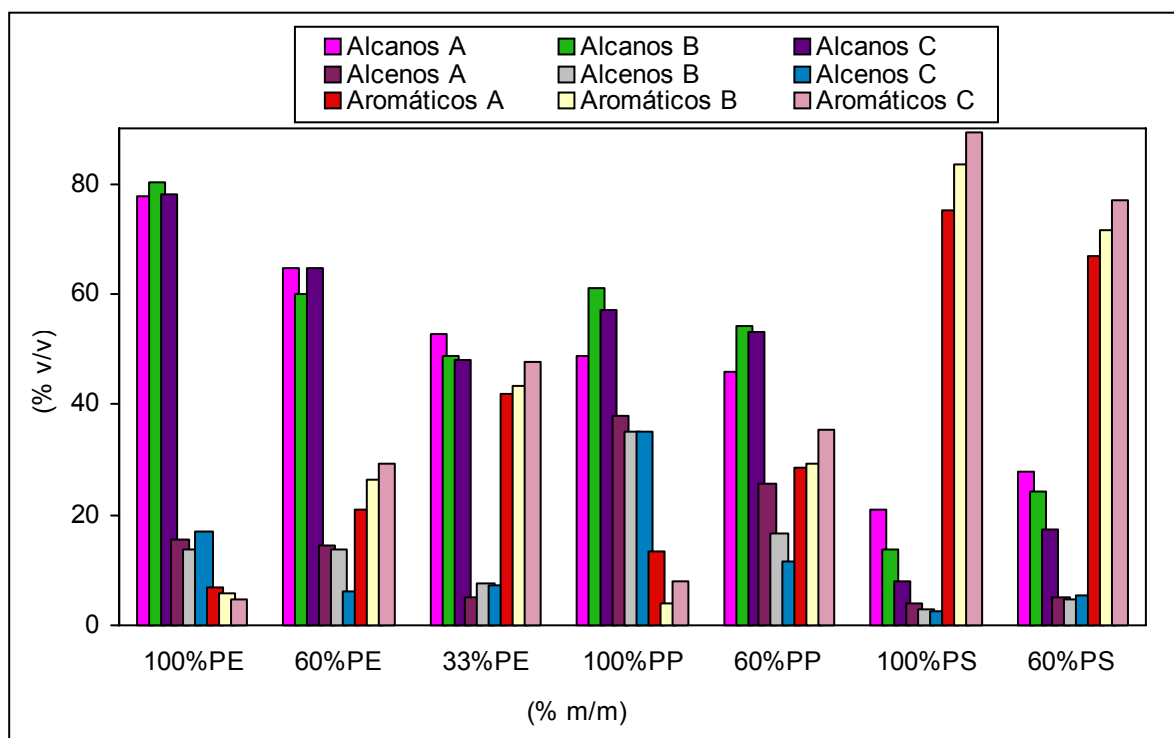


Figura 4.105. Efeito das características do reactor na distribuição relativa dos compostos líquidos. Valores obtidos a 400°C, tempo de reacção de 30 minutos e pressão inicial de 0,41 MPa.

Os resultados obtidos no estudo do efeito das características da autoclave utilizada no rendimento e composição dos produtos parecem indicar que, para o processo de pirólise de resíduos plásticos, mais importante do que as características do reactor é a composição das misturas de resíduos utilizadas. Provavelmente o efeito da composição das misturas sobrepôs-se ao da influência das características do reactor, não tendo sido possível obter uma justificação cientificamente fundamentada para esta situação.

4.3. Estudo cinético do processo

4.3.1. Introdução

As condições experimentais utilizadas, nomeadamente temperatura e tempos de reacção dependeram do tipo de plástico a estudar e tiveram por base estudos anteriormente efectuados (descritos no capítulo 4.2) e valores presentes na literatura. Foram utilizadas temperaturas mais baixas na pirólise de PS e PP do que na de PE, uma vez que, metade dos carbonos presentes na cadeia destes dois tipos de plásticos são carbonos terciários, e por isso, em consequência da sua elevada reactividade apresentam uma velocidade de degradação térmica mais elevada do que o PE. Estudos anteriormente efectuados indicaram que, provavelmente, a velocidade das reacções que ocorrem durante a pirólise é elevada, o que poderá significar que este processo tem uma cinética rápida, por isso foram utilizados tempos de reacção muito baixos. Também foram utilizados tempos de reacção mais elevados para se poder verificar a que tempo de reacção foi atingido o ponto de estabilização no rendimento dos produtos e na sua composição. A pressão inicial de ensaio foi sempre 0,41 MPa, pelas razões anteriormente descritas. As condições experimentais utilizadas encontram-se apresentadas na Tabela 4.7. Os produtos obtidos dividiram-se em três fracções principais, líquida (dividida em líquido leve e líquido pesado), sólida e gasosa em condições normais de pressão e temperatura. Ao longo do trabalho estas definições vão ser mantidas. Esta divisão foi feita com base na solubilidade dos produtos nos solventes utilizados, uma vez que os compostos presentes na fracção líquida destilada são solúveis em diclorometano. Assim, o líquido leve é a fracção de compostos solúveis em diclorometano e o líquido pesado é constituído pelos compostos solúveis em tetrahidrofurano (THF). A fracção não solúvel nestes solventes é designada por sólido. Foi proposto um esquema reaccional para cada tipo de plástico estudado e para uma mistura equitativa destes três tipos de plásticos, com o objectivo de interpretar os diversos resultados experimentais obtidos na pirólise de resíduos plásticos. Os resultados experimentais foram ajustados aos obtidos através de um modelo cinético utilizando o programa Micromath® Scientist® para Windows™. As constantes de velocidade das reacções elementares de primeira ordem foram calculadas através da resolução de equações diferenciais de 1ª ordem utilizando o método de Runge-kutta baseado no teorema de Taylor. As iterações de ajuste numérico foram efectuadas utilizando-se o método de Stineman, minimizando o somatório do quadrado dos desvios.

No desenvolvimento dos esquemas reaccionais foram assumidos os seguintes pressupostos:

- 1) todas as reacções são de primeira ordem;
- 2) todas as reacções são irreversíveis;
- 3) não existem resistências à transferência de massa;
- 4) a dependência das constantes de velocidade da temperatura são descritas pela equação de Arrhenius.

Tabela 4.7. Condições experimentais utilizadas nos estudos cinéticos da pirólise de PE, PP, PS e de uma mistura contendo igual percentagem destes três tipos de plásticos

Tipo de Plástico	Parâmetro Experimental	Valores
PE	Temperatura Reacção (°C)	400 - 470
	Tempo de reacção (s)	13 - 910
PP	Temperatura Reacção (°C)	380 - 440
	Tempo de reacção (s)	8 - 1200
PS	Temperatura Reacção (°C)	350 - 420
	Tempo de reacção (s)	13 - 904
Mistura PE, PP e PS	Temperatura Reacção (°C)	380 - 420
	Tempo de reacção (s)	17 - 724

A composição da fracção líquida e da fracção gasosa foi analisada. Na fracção gasosa foi detectado metano e compostos contendo até cinco átomos de carbono. Estes foram agrupados em alcanos e alcenos.

Na fracção líquida, os compostos identificados foram agrupados em alcanos, alcenos e aromáticos. No grupo dos alcanos foram quantificados compostos desde cinco a trinta átomos de carbono e nos alcenos compostos com seis a vinte e dois átomos de carbono. Os compostos aromáticos quantificados foram estireno, metilestireno, benzeno, tolueno, etilbenzeno, cumeno, o-xileno, n-propilbenzeno, n-butilbenzeno, n-hexilbenzeno, n-octilbenzeno e n-decilbenzeno. Assim, sempre que são utilizadas designações de alcanos, alcenos e compostos aromáticos referem-se sempre a estes compostos. A identificação e quantificação de compostos de peso molecular mais elevado não pode ser realizada, uma

vez que, por apresentarem um ponto de ebulição muito elevado, a sua identificação por GC/MS e quantificação por GC não foi possível. Estes compostos poderiam ter sido identificados por cromatografia líquida associada à espectrometria de massa (LC/MS) e quantificados por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC), mas esta técnica não se encontrava disponível no laboratório onde foi executado este trabalho. O envio das amostras para outro laboratório para serem analisadas também não foi possível devido ao seu elevado número e também à sua complexidade (número muito elevado de compostos de difícil separação e identificação por cromatografia).

4.3.2. Polietileno

4.3.2.1. Modelação cinética

A cinética da pirólise de PE é muito complexa devido à formação de inúmeros compostos. O esquema reaccional proposto para a pirólise deste plástico está representado na Figura 4.106 e envolve uma combinação de reacções que ocorrem em série e em paralelo. É assumido que o PE dá origem à formação de um sólido (P1), gás (G), líquido leve (L) e líquido pesado (H). A fracção designada por sólido poderá compreender um polímero de menor massa molecular que o inicialmente usado e moléculas de cadeia longa. Esta fracção foi detectada em tempos de reacção muito curtos e as suas maiores percentagens foram obtidas a temperaturas mais baixas, o que poderá indicar que nestas condições, a energia fornecida ao sistema apenas foi suficiente para provocar o “cracking” de algumas das ligações da cadeia polimérica.

Foram testados outros esquemas reaccionais, alguns deles presentes na literatura [177], mas nenhum se ajustou aos resultados experimentais obtidos neste trabalho. O esquema reaccional proposto, neste estudo, para a pirólise de PE, que melhor se ajustou aos resultados experimentais obtidos é apresentado na Figura 4.106. Este esquema reaccional envolve uma combinação de reacções em série e em paralelo e difere do referido na literatura pela inclusão de um passo adicional de formação intermédia de um polímero de menor peso molecular resultante da degradação inicial do PE ($P \rightarrow P1$).

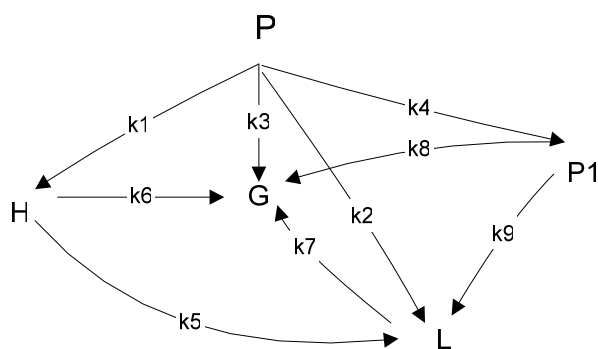


Figura 4.106. Esquema reaccional da pirólise de PE.

Baseado no esquema reaccional proposto, foi desenvolvido um modelo cinético. O modelo é descrito pelas seguintes equações diferenciais, considerando o reagente P e todos produtos obtidos.

$$dP/dt = -k_1P - k_2P - k_3P - k_4P \quad (4.1)$$

$$dP1/dt = k_4P - k_8P1 - k_9P1 \quad (4.2)$$

$$dH/dt = k_1P - k_6H - k_5H \quad (4.3)$$

$$dL/dt = k_2P + k_5H + k_9P1 - k_7L \quad (4.4)$$

$$dG/dt = k_3P + k_6H + k_7L + k_8P1 \quad (4.5)$$

onde P, P1, G, L, H, são, respectivamente, PE, sólido, gás, líquido leve e líquido pesado.

Os parâmetros cinéticos estimados envolvem nove constantes de velocidade, que foram determinadas a quatro temperaturas diferentes. Na Tabela 4.8. estão apresentados os valores das constantes de velocidade determinadas pelo modelo.

Devido a não terem sido encontradas publicações que apresentem valores para constantes de velocidade das possíveis reacções de pirólise de PE, não foi possível a comparação destes valores com os obtidos por outros autores.

Tabela 4.8. Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir do PE.

Constante de velocidade (s^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)			
	400	420	450	470
k1	0,0275	0,1006	0,0293	0,0332
k2	0,0021	0,0604	0,2315	0,4488
k3	$5E^{-05}$	0,0003	0,0000	0,0000
k4	0,0777	0,1199	0,0693	0,1678
k5	0,0037	0,0212	0,0603	0,1050
k6	0,0000	0,0008	0,0176	0,0000
k7	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003
k8	0,0002	0,0010	0,0012	0,0077
k9	0,0035	0,0140	0,0236	0,0619

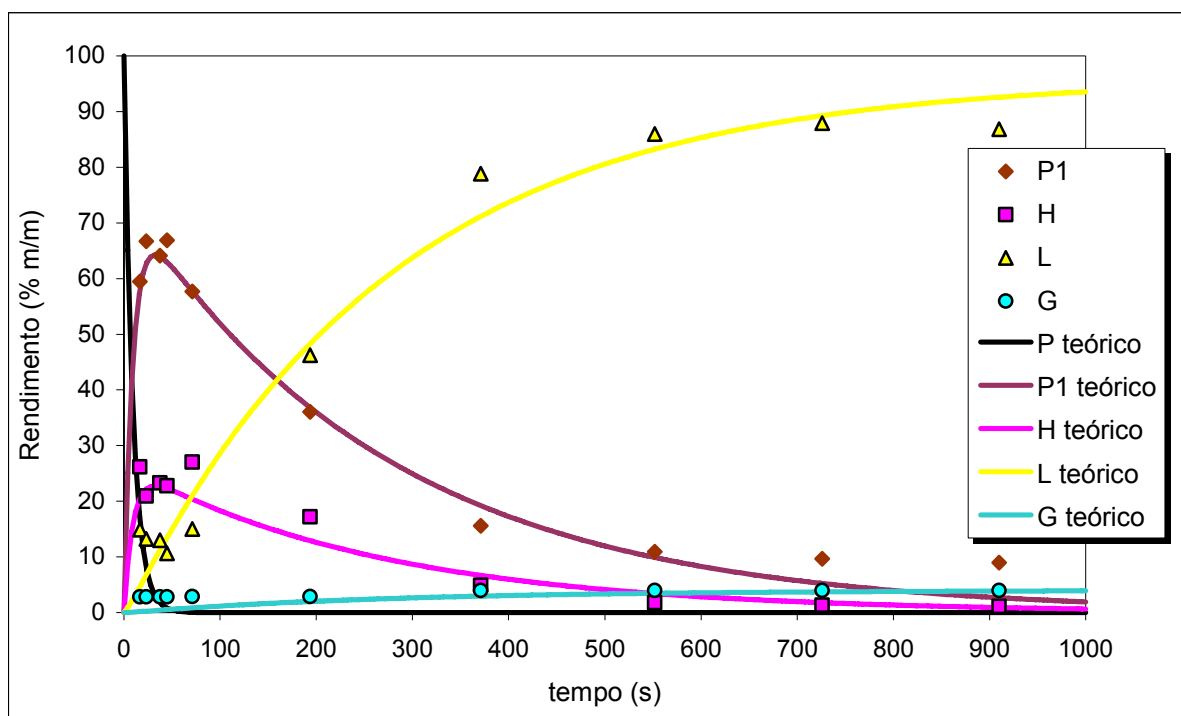


Figura 4.107. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de $400^{\circ}C$ e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.

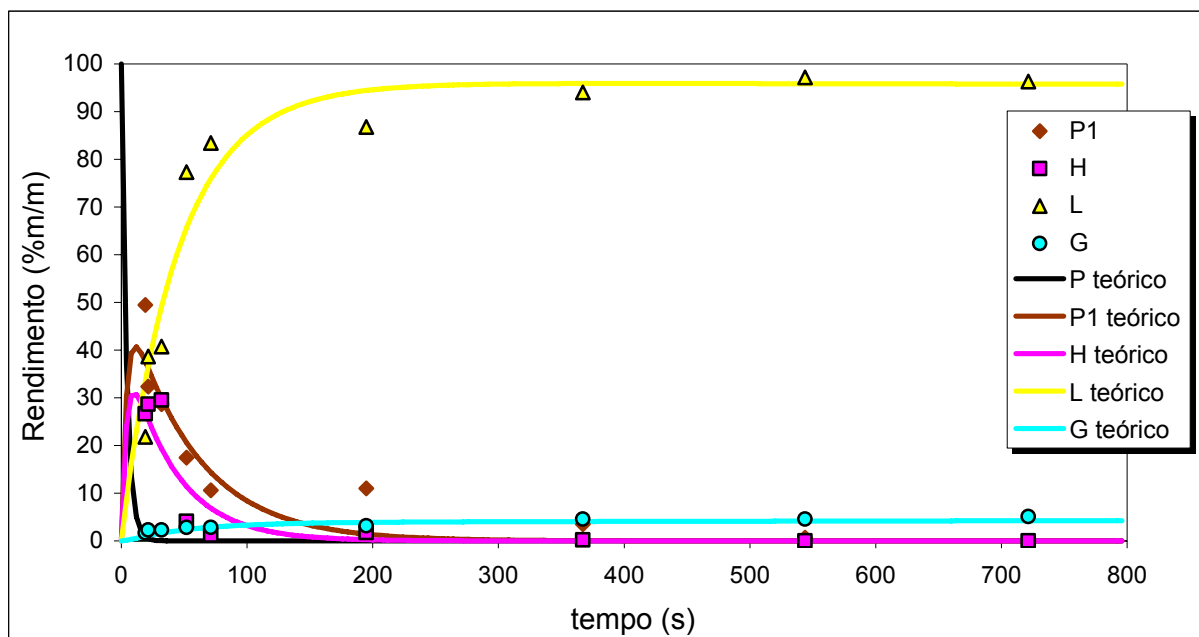


Figura 4.108. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.

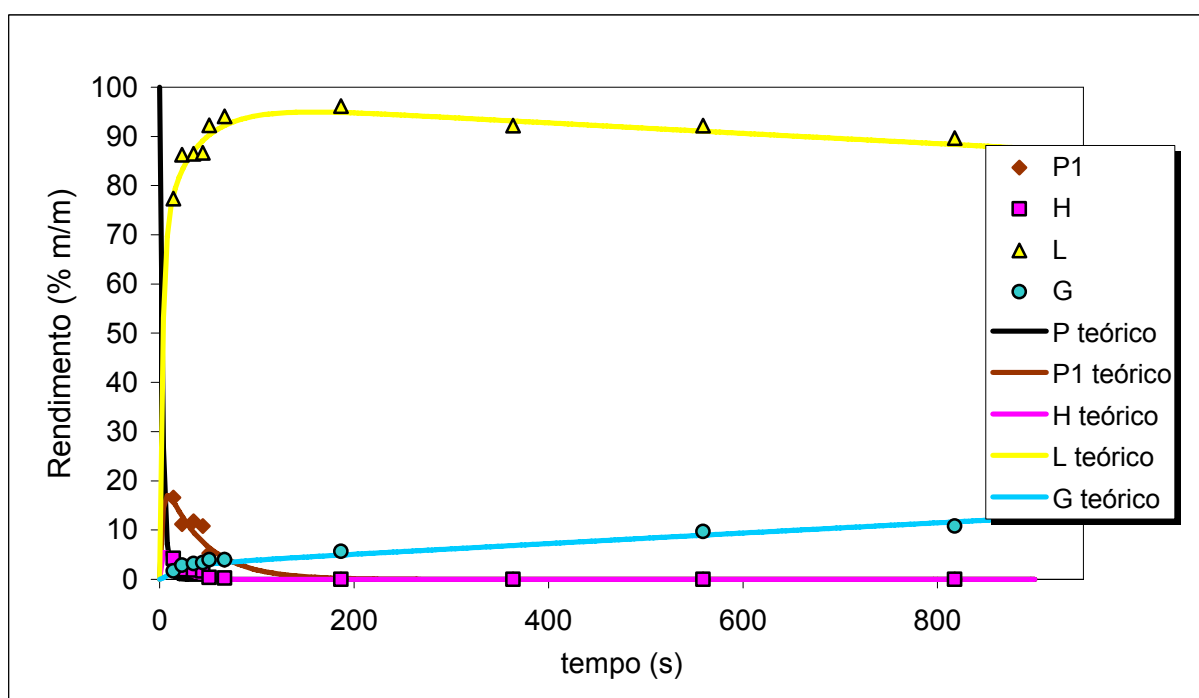


Figura 4.109. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de 450°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.

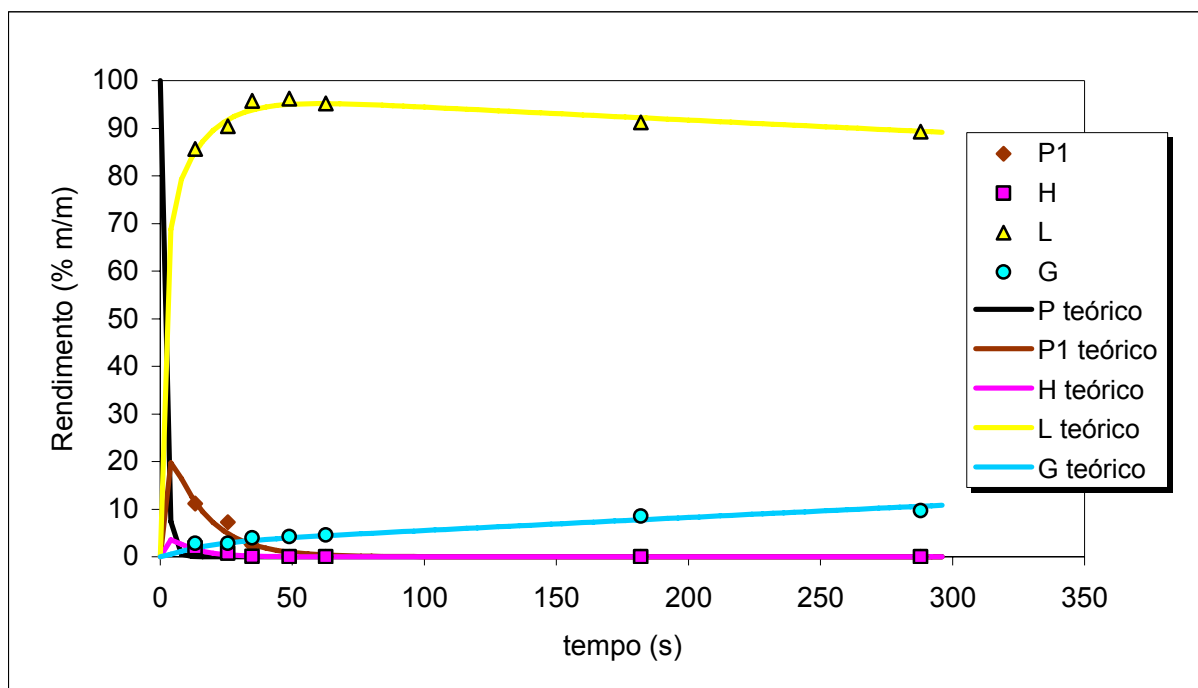


Figura 4.110. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PE. Condições experimentais: temperatura de 470°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo.

Nas Figuras 4.107 a 4.110 são comparados os resultados experimentais com os obtidos através do modelo cinético. Verificou-se que os resultados obtidos pelo modelo se ajustam satisfatoriamente aos resultados experimentais, permitindo explicar os diversos resultados obtidos na pirólise de PE.

Como se pode ver na Figura 4.110 a 470°C a gama de tempos de reacção testada foi menor do que nas outras temperaturas utilizadas, em consequência de não ter sido possível manter esta temperatura durante um período de tempo superior devido a limitações na temperatura máxima de operação do forno.

Após o cálculo das constantes de velocidade, verificou-se que alguns dos passos propostos no esquema reaccional apresentado na Figura 4.106 parecem não ter ocorrido, uma vez que o valor das constantes de velocidade destas reacções foi zero para algumas das temperatura testadas. Assim na Figura 4.111 são apresentados os esquemas modificados para as diferentes temperaturas, aos quais foram retirados esses passos. Pela observação destes esquemas verifica-se que a origem dos compostos gasosos parece ter variado com a temperatura, isto é, a 400°C estes compostos parecem ter sido formados por conversão directa do PE e por conversão do produto sólido inicialmente formado. A 420°C, estes

compostos, provavelmente, passaram também a ser formados através da quebra de ligações do líquido pesado. Às duas temperaturas mais elevadas testadas, a fracção gasosa parece ter deixado de ter origem na conversão directa do polímero inicial, passando, a 470°C, a ter origem apenas na quebra de ligações dos compostos sólidos e do líquido leve.

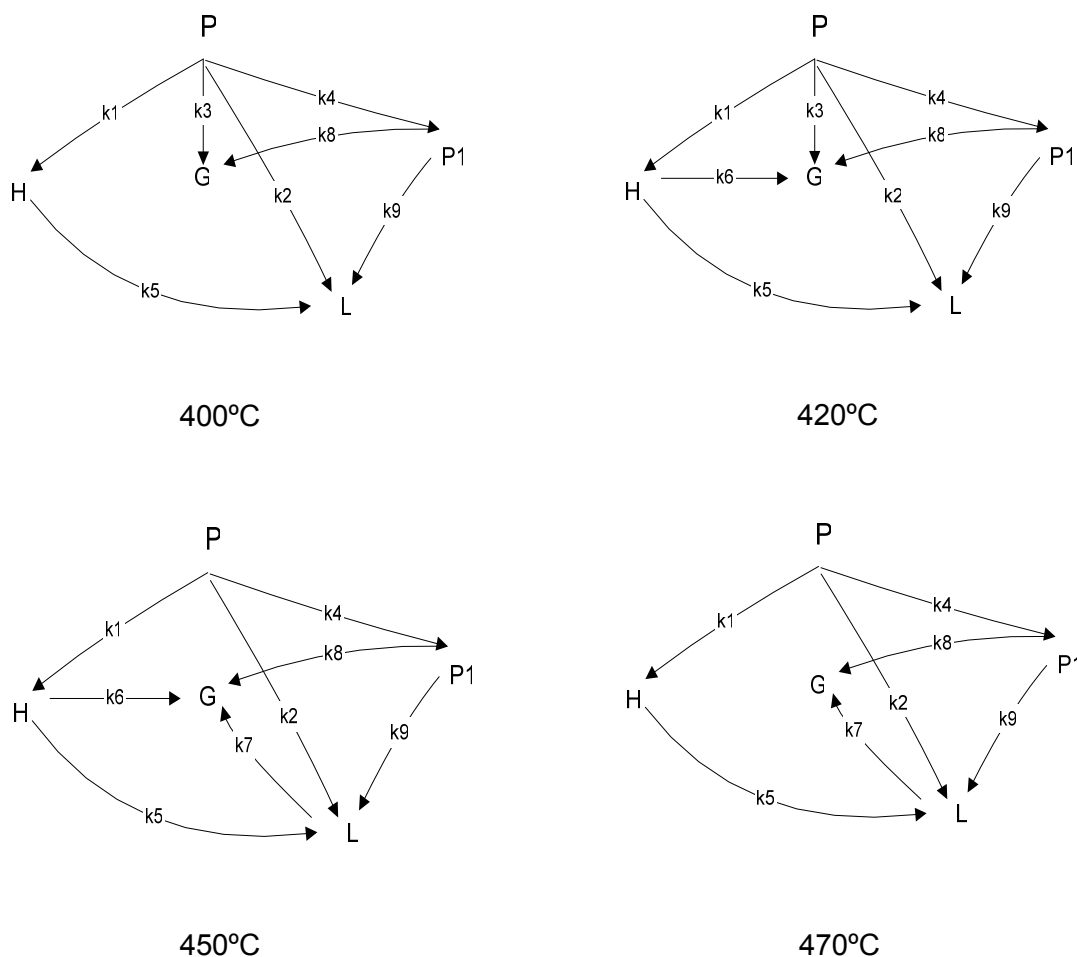


Figura 4.111. Esquema reaccional da pirólise de PE a 400, 420, 450 e 470°C

A partir dos resultados experimentais pôde-se verificar a formação de líquido leve na pirólise de PE aumentou de 14,9 para 85,7% quando a temperatura aumentou de 400°C para 470°C, enquanto que a formação do líquido pesado e do sólido diminui de 26,2 para 1,9% e de 59,5 para 11,1% respectivamente, para a mesma gama de temperatura. Estes resultados poderão dever-se a ter sido fornecida ao sistema, com o aumento da temperatura, mais energia que poderá ter sido usada na quebra de um maior número de ligações da cadeia polimérica, ou na quebra das ligações dos compostos mais pesados (presentes na fracção sólida e na de líquido pesado) formando-se compostos mais leves (líquido leve e

compostos gasosos). Para todas as temperaturas testadas o rendimento de líquido leve e de gases aumentou com o tempo de reacção enquanto a de líquido pesado e o sólido diminuiu. No entanto, quando foram usadas temperaturas mais elevadas (450 e 470°C), o rendimento de líquidos leves diminuiu para tempos de reacção mais elevados. Como se pode verificar na Figura 4.109 e 4.110, para a temperatura de 450°C o rendimento de líquido leve diminuiu 4,2% (m/m) para tempos de reacção maiores que 186s e para a temperatura de 470°C diminuiu 6,2 % (m/m) para tempos de reacção superiores a 62,7s. Esta diminuição, poderá dever-se à conversão do líquido leve em gás, uma vez que as percentagens dos outros produtos se mantiveram constantes. O tempo de reacção para o qual a máxima conversão em líquido leve foi obtida diminuiu com o aumento da temperatura. A temperaturas mais elevadas, o valor máximo para o rendimento do líquido leve foi atingido em tempos de reacção muito curtos, sendo o rendimento destes compostos de 77% (m/m) para um tempo de reacção de 14s e para uma temperatura de 450°C. Para um tempo de reacção de 13s e para a temperatura mais elevada usada (470°C) o rendimento obtido foi de 85,7% (m/m). À medida que o tempo de reacção aumentou, maior percentagem de plástico sofreu quebra das suas ligações formando líquido leve e compostos gasosos até ser atingido o ponto de estabilização. O rendimento dos compostos gasosos aumentou, quase linearmente, com o tempo de reacção para todas as temperaturas testadas.

Por outro lado, os rendimentos de líquido pesado e de produto sólido diminuíram com o aumento do tempo de reacção. Esta diminuição, deveu-se, provavelmente, à conversão do polímero de menor massa molecular inicialmente formado e do líquido pesado em líquido leve. Isto é, à medida que o tempo de reacção aumentou, a probabilidade de ocorrer a quebra das ligações C-C destes compostos de elevada massa molecular foi superior, o que originou moléculas mais leves em maior quantidade.

Para temperaturas mais baixas, o rendimento de sólido e de líquido pesado foi mais elevada, o que está de acordo com o valor mais elevado das constantes de velocidade de formação destes compostos a partir do PE. Como se pode verificar na Tabela 4.8. as constantes de velocidade das reacções de formação do composto P1 e do líquido pesado a partir do polímero inicial foram, a 400°C e a 420°C, mais elevadas do que as obtidas para a formação dos outros produtos considerados. Isto poderá indicar que, abaixo dos 450°C, a energia fornecida ao sistema não foi suficiente para garantir que a quebra das ligações carbono-carbono das moléculas mais pesadas, inicialmente formadas, ocorresse em maior quantidade. Para temperaturas mais elevadas, a fracção de líquido pesado formada foi bastante baixa, mesmo para tempos de reacção curtos. Estes baixos valores poderão indicar que a conversão directa do polímero em líquido leve foi favorecida em relação à

formação de um intermediário (líquido pesado) que por quebra da suas ligações daria origem a compostos mais leves. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores calculados para as constantes cinéticas, uma vez que, para temperaturas mais baixas (400 e 420°C) o valor de k_2 é inferior ao de k_1 , mas para temperaturas mais elevadas, esta ordem inverte-se, tornando-se k_1 menor que k_2 , como se pode verificar na Tabela 4.8. Também, a 400°C, a constante de velocidade da conversão do líquido pesado em líquido leve (k_5) foi mais elevada do que a da conversão directa do PE em líquido leve (k_2), mas a temperaturas elevadas esta ordem inverteu-se. Este facto poderá indicar que a produção de líquido leve, a temperaturas elevadas, ocorreu, principalmente, a partir da quebra directa da cadeia polimérica do PE, em vez de ter sido o produto de uma reacção secundária de quebra das ligações C-C das moléculas presentes no líquido pesado.

A formação de gases directamente a partir da quebra da cadeia polimérica do PE não parece ter sido favorecida, uma vez que a constante de velocidade de formação dos compostos gasosos a partir do PE é muito baixa, sendo zero quando foram utilizadas temperaturas mais elevadas. No entanto, a velocidade de formação dos compostos gasosos a partir da fracção sólida (polímero não convertido, polímero de menor massa molecular inicialmente formado e moléculas de cadeia longa), foi mais elevada do que a partir do líquido leve e do líquido pesado (k_8 maior que k_6 e k_7), excepto para a temperatura de 450°C, em que a conversão do líquido pesado em gás parece ter sido favorecida (k_6 maior que k_8). Estes resultados, provavelmente, indicam que a quebra das ligações do polímero de menor massa molecular inicialmente formado pode ter ocorrido na parte terminal da cadeia polimérica. Esta hipótese também foi apresentada por Ramdoss et al. [177]. A formação de compostos gasosos a partir do líquido leve só ocorreu a temperaturas elevadas e mesmo a essas temperaturas o valor da constante de velocidade (k_7) é muito baixa. A formação de compostos gasosos durante a pirólise de PE parece não ter sido favorecida, principalmente a baixas temperaturas (400 e 420°C), uma vez que o valor das constantes de velocidade de formação desta fracção foi baixa, não havendo mesmo formação de gases a partir, quer do líquido leve, quer do líquido pesado (k_6 e k_7 igual a zero). Mesmo a temperaturas mais elevadas o rendimento da fracção gasosa foi sempre inferior a 10% (m/m).

Experimentalmente verificou-se que com o aumento da temperatura a formação de líquidos leves teve lugar a tempos de reacção menores. A temperaturas mais elevadas foi obtido um rendimento bastante alto de líquido leve a um tempo de reacção muito baixo, sendo o rendimento de líquido leve de 85,7% (m/m) ao fim de 13,2s para a temperatura mais elevada. Estes resultados parecem indicar que à medida que o tempo de reacção aumentou

uma maior percentagem de plástico sofreu uma quebra das suas ligações para formar líquido leve e gases até ser atingido o ponto de equilíbrio. No entanto, como se pode observar nas Figuras 4.109 e 4.110, o rendimento de líquidos leves diminuiu 4,2% e 6,2% (m/m) a partir dos 186,6s e 62,7s, respectivamente nos ensaios a 450°C e 470°C. Isto poderá indicar que a partir deste tempo de reacção a quebra das ligações das moléculas mais leves foi mais favorecida dando origem a moléculas ainda menores que são gases a condições PTN. Quanto maior foi a temperatura mais a quebra destas ligações parece ter sido favorecida.

Com o objectivo de calcular a energia de activação e o factor pré-exponencial, foi representada a dependência das constantes cinéticas com a temperatura, assumindo que esta segue a equação de Arrhenius. Segundo esta equação, a energia de activação (E_a) e o factor pré-exponencial (A) são obtidos por regressão linear de $\ln k$ em função de $1/T$. O declive desta recta é $-E_a/R$, e a intercepção do eixo das ordenadas corresponde ao logaritmo de A . Assim, determinando matematicamente o declive da recta é possível obter o valor da energia de activação, do mesmo modo o factor pré-exponencial pode ser calculado por intercepção com o eixo das ordenadas.

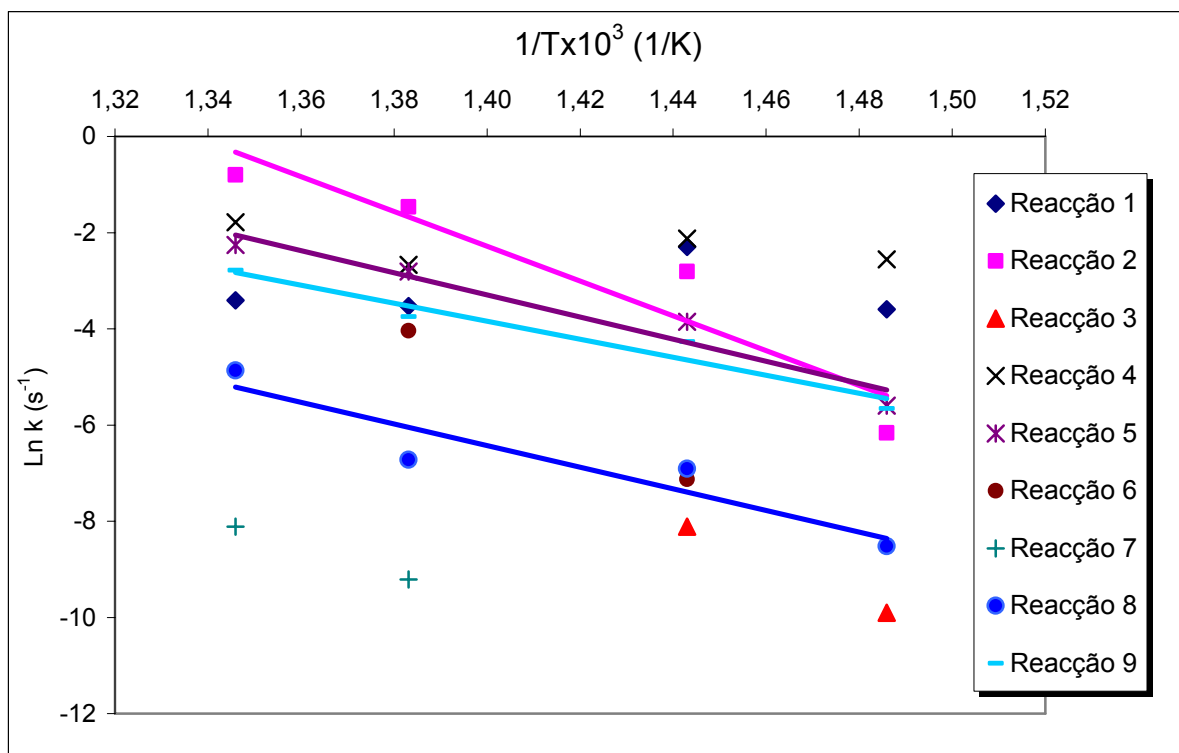


Figura 4.112. Representação de Arrhenius para a pirólise de PE.

Na Figura 4.112. é apresentado o gráfico da equação de Arrhenius para a pirólise de PE. De acordo com a equação de Arrhenius, $k(T)$ aumenta com a temperatura, isto é, a reacção química ocorre mais rapidamente com o aumento da temperatura.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4.6)$$

No entanto, como pode ser observado na Figura 4.112, Existiram passos para os quais não foi possível determinar E_a e A , devido a só existirem dois valores de k (reacções 3, 6 e 7) e algumas constantes de velocidade aparentam não exibir uma dependência linear com a temperatura (reacções 1 e 4). Este facto ocorre, normalmente, quando os processos químicos envolvem a formação de produtos intermediários excitados energeticamente que provocam colisões com as moléculas vizinhas de modo a serem estabilizados. Assim a reacção cuja velocidade está a ser medida não é um só passo elementar mas contém diversos passos intermédios diferentes. Vários autores também verificaram que a degradação térmica do PE não seguia, rigorosamente uma cinética de primeira ordem [85, 86]. Como definido por Laidler [202], quando a dependência da temperatura de algumas reacções não segue a equação de Arrhenius, isto é, não é obtida uma recta quando é representado o $\ln k$ em função de $1/T$, é ainda possível definir a energia de activação como:

$$k = AT^m e^{-E_0/RT} \quad (4.7)$$

Onde A , E_0 e m são constantes independentes da temperatura. Neste caso é conveniente definir a energia de activação experimental (E_a) pela equação:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (4.8)$$

Esta equação permite o tratamento de sistemas com energias de activação altamente dependentes da temperatura. É uma forma mais geral da equação de Arrhenius que significa que se o $\ln(k)$ for representado em função de $1/T$, o declive em qualquer ponto é igual a E_a/R , logo E_a é definida pelo declive multiplicado por $(-R)$. Esta definição pode ser aplicada independentemente do gráfico da equação de Arrhenius ser ou não linear. Se não for linear, a energia de activação varia com a temperatura.

A equação (4.8) é equivalente a

$$\frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (4.9)$$

uma vez que $d(1/T) = -dT/T^2$. Esta definição leva a uma relação simples entre E_a e a temperatura para uma reacção que obedeça à equação (4.7). Na forma logarítmica esta equação passa a ser representada pela equação (4.10)

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E_0}{RT} \quad (4.10)$$

E a diferenciação desta dá origem à equação (4.11)

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + mRT}{RT^2} \quad (4.11)$$

A comparação com as equações (4.7) e (4.11) resulta em

$$E_a = E_0 + mRT \quad (4.12)$$

Substituindo a equação (4.12) na (4.6) e substituindo na (4.7), é obtida a equação (4.13)

$$A = A_0 T^m e^m \quad (4.13)$$

E_0 é a energia de activação hipotética no zero absoluto. Esta análise mostra que se o factor pré-exponencial for dependente da temperatura, a energia de activação também o é. Isto significa que se a representação gráfica de $\ln(k)$ em função de $1/T$ não for linear, a energia de activação e o factor pré-exponencial são dependentes da temperatura [202].

A energia de activação e o factor pré-exponencial foram calculados para os passos em que estes dois parâmetros não são dependentes da temperatura. Os seus valores estão apresentados na Tabela 4.9. Foram obtidos valores entre 185 e 301,2 kJmol⁻¹ para E_a e entre 5,8E⁹ s⁻¹ e 1,1E²¹ s⁻¹ para o factor pré-exponencial. Todos os valores apresentados foram determinados com coeficientes de correlação iguais ou superiores a 0,9.

A combinação das equações 4.10 e 4.12 não foi utilizada para a determinações dos valores de E_a dependentes da temperaturas (reacções 1 e 4) devido à escassez de valores de constantes cinéticas calculadas, a qual não permite a realização de uma regressão não linear aceitável. Não foi possível testar mais temperaturas uma vez que, trabalho efectuado anteriormente [201] demonstrou que abaixo dos 400°C a conversão do PE em compostos líquidos foi bastante baixa e a temperaturas superiores a 470°C não foram detectadas alterações significativas na distribuição dos produtos e na conversão total. Pela análise do valor das energias de activação pode-se verificar que o valor mais baixo obtido corresponde à da reacção de formação do líquido leve a partir da fracção sólida. Esta situação parece indicar, mais uma vez, que a formação desta fracção a partir da fracção sólida foi favorecida, relativamente à conversão directa do PE em líquido leve, uma vez que para esta reacção o valor da energia de activação foi bastante mais elevado.

Tabela 4.9. Parâmetros cinéticos para a pirólise de PE.

Passo da Reacção	Factor pré-exponencial (s^{-1})	Energia de Activação ($kJ\ mol^{-1}$)
1	a	a
2	1,1E+21	301,2
3	a	a
4	a	a
5	3,6E+12	191,3
6	a	a
7	a	a
8	5,4E+10	185,0
9	5,8E+09	156,4

^a Dependência da temperatura não linear.

Na literatura, os parâmetros cinéticos da degradação térmica do PE, foram calculados, maioritariamente, utilizando análise termogravimétrica e a equação de Arrhenius. Os valores encontrados situam-se dentro da gama dos determinados neste estudo, embora os métodos de cálculo e os resultados experimentais utilizados neste trabalho, tenham sido diferentes. Vários autores, encontraram valores para a energia de activação e para os factores pré-exponenciais da degradação térmica global do PE entre 160 e 320 $kJmol^{-1}$ e entre 10^{11} e $10^{21}\ s^{-1}$ respectivamente, utilizando estudos termogravimétricos [85]. Westerhout, usando quer o modelo de primeira ordem quer o modelo de dissociação aleatória da cadeia (RCD) obteve valores para a E_a da ordem de 200 $kJmol^{-1}$ e factores pré-exponenciais de cerca de

10^{13} s^{-1} [57]. Zhiming et al. [85] obteve valores semelhantes, cerca de $201,5 \text{ kJmol}^{-1}$ para a E_a e de $7,78 \text{ E}^{11} \text{ s}^{-1}$, para o factor pré-exponencial para a degradação do PE em condições dinâmicas. Valores entre 200 e $238,9 \text{ kJmol}^{-1}$ para a E_a foram determinados por Conesa et al. [58] quer para condições dinâmicas, quer para isotérmicas. Bockhorn et al. [97] encontrou valores de $262,1 \text{ kJmol}^{-1}$ para a decomposição do PE usando um sistema TG/MS (termogravimetria associada a um espectrómetro de massa).

4.3.2.2. Estudo cinético da composição dos produtos

A composição dos produtos gasosos foi determinada e estes foram agrupados em alcanos, alcenos. A variação desta composição com o tempo de reacção nas diversas temperaturas testadas está apresentada nas Figuras 4.113 e 4.114. Na fracção gasosa, foram detectados alcanos e alcenos desde metano até compostos com cinco átomos de carbono. Para todas as temperaturas testadas o teor de alcanos gasosos diminuiu com o tempo de reacção até 70s, excepto para 450°C onde esta diminuição ocorreu até um tempo de reacção de 50s. Para tempos de reacção mais elevados esta tendência inverteu-se. Também foi observado o aumento da distribuição relativa dos alcanos gasosos e a diminuição da dos alcenos com o aumento da temperatura. Estes resultados parecem indicar que a produção de alcanos gasosos foi favorecida a temperaturas mais elevadas e tempos de reacção maiores.

Relativamente à composição dos produtos líquidos (fracção de líquidos leves e de líquidos pesados), foi detectada uma mistura complexa de alcanos, alcenos e compostos aromáticos, cuja composição está apresentada nas Figuras 4.115 a 4.117. A fracção de alcanos apresentou compostos com cinco a trinta átomos de carbono e o número de átomos de carbono dos alcenos variou entre seis a vinte e dois. A fracção de aromáticos era constituída principalmente por o-xileno, etilbenzeno, octilbenzeno e decilbenzeno, mas em concentrações muito baixas aumentando, no entanto, o seu valor com o aumento do tempo e da temperatura de reacção. A concentração de alcanos foi sempre superior à de alcenos, para todas as temperaturas e tempos de reacção testados.

Como se pode observar nas Figuras 4.115 a 4.117, para a temperatura mais elevada testada (470°C) as concentrações dos três grupos (alcanos, alcenos e compostos aromáticos) aumentaram com o aumento do tempo de reacção. As concentrações de alcanos e de compostos aromáticos aumentaram até ao tempo de reacção de 300s. A concentração de alcenos também aumentou, mas começou a decrescer após 60s, de tempo de reacção, diminuindo 28,4% até aos 288s.

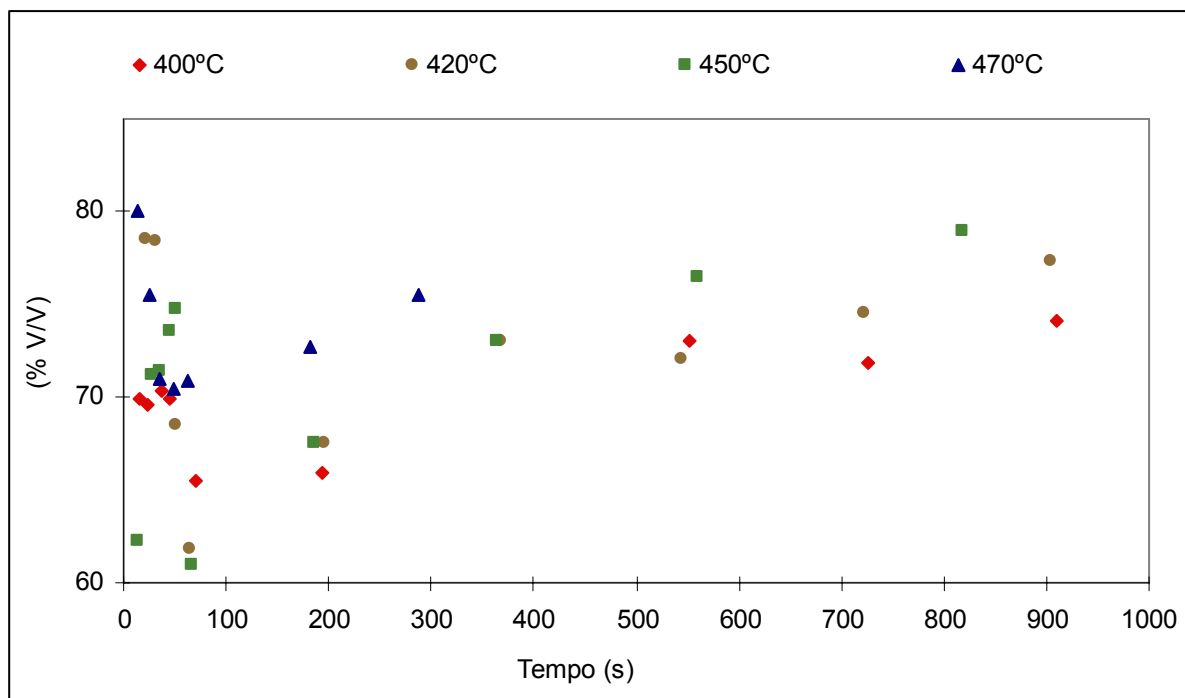


Figura 4.113. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de PE.

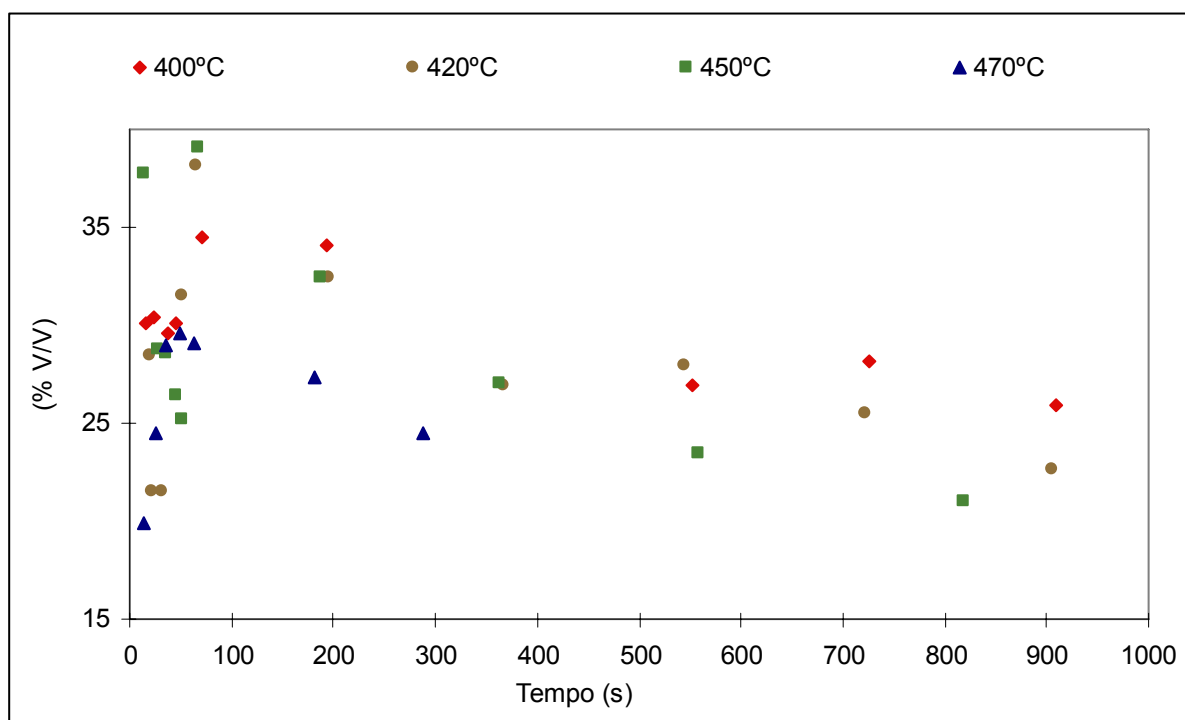


Figura 4.114. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alkenos gasosos formados na pirólise de PE.

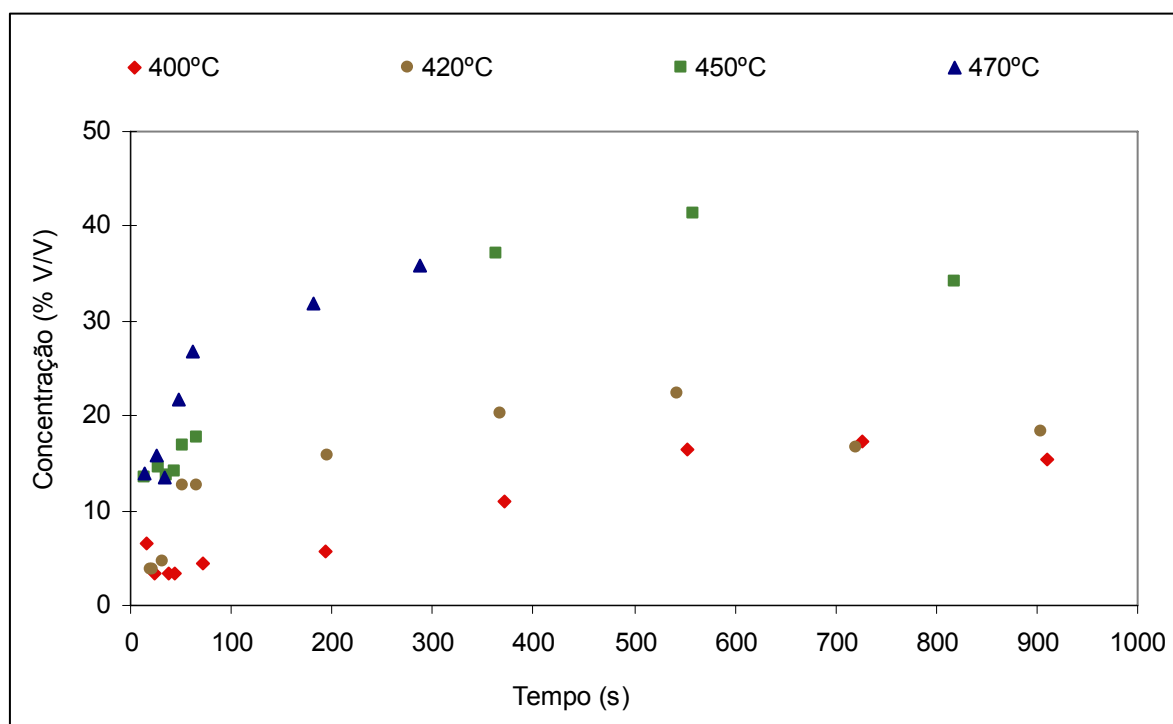


Figura 4.115. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de PE.

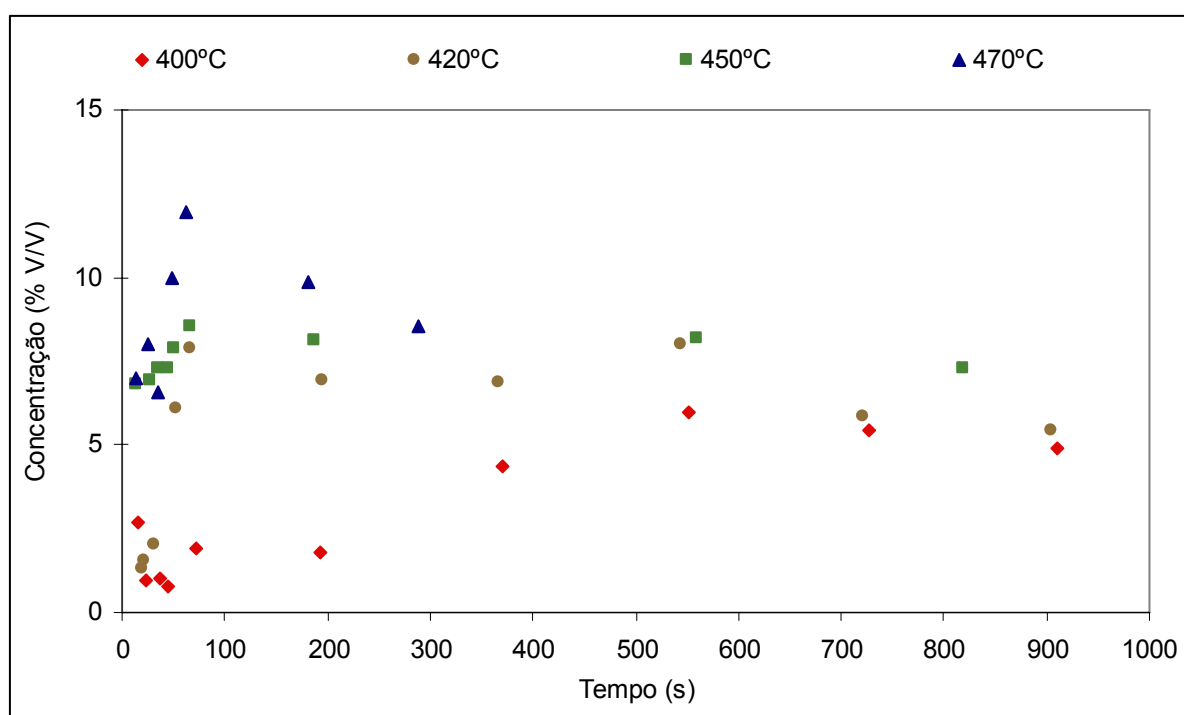


Figura 4.116. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcenos líquidos formados na pirólise de PE.

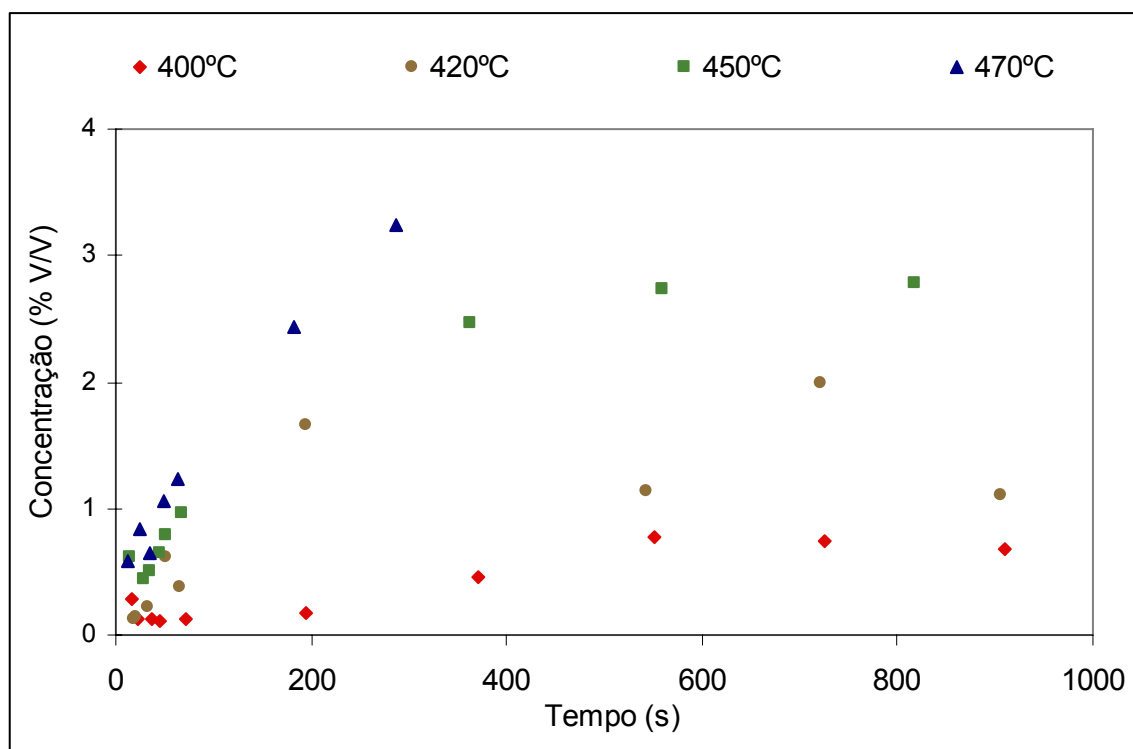


Figura 4.117. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos líquidos formados na pirólise de PE.

Quando as temperaturas de 420°C e 450°C foram usadas, a concentração de todos os grupos de compostos aumentou até ser atingido um valor constante. A 420°C, os valores obtidos em condições de equilíbrio foram de cerca de 21% (v/v) de alcanos, 7% (v/v) de alcenos e 2,7% (v/v) de aromáticos; para a temperatura de 450°C foram de 40% (v/v) de alcanos, 8% (v/v) de alcenos e 1,5% (v/v) de compostos aromáticos. Para a temperatura mais baixa testada (400°C) a concentração de alcanos também aumentou até o ponto de estabilização ser atingido (16% (v/v)), excepto para os primeiros 71s em que a concentração destes compostos diminuiu. A concentração de alcenos e de compostos aromáticos aumentou até ao tempo de reacção de 552s e 371s respectivamente. Para tempos de reacção maiores a concentração de alcenos e de aromáticos diminuiu 18,5% e 28,4%, respectivamente.

De uma forma global foi observado um acréscimo na concentração dos três grupos de compostos (alcenos, alcanos e aromáticos) com o aumento da temperatura, para toda a gama de tempos de reacção estudados. O aumento da concentração de alcenos com a temperatura foi explicado por Bockhorn et al. [97] pela velocidade inicial de formação de alcenos ser bastante elevada para maiores graus de decomposição, os quais são mais altos a elevadas temperaturas.

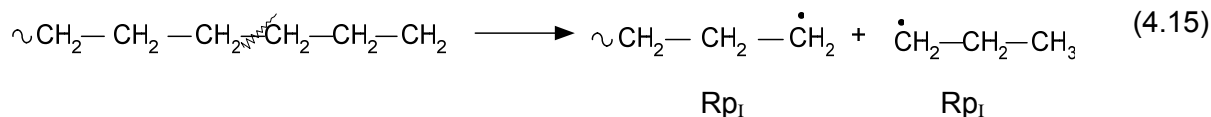
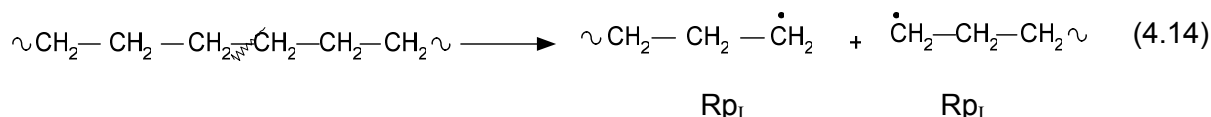
Pela análise dos resultados obtidos para cada composto presente na fracção líquida, verificou-se que a formação inicial de compostos líquidos mais pesados cujas ligações ao serem, posteriormente quebradas dariam origem a moléculas mais leves não parece ter sido favorecida nas condições experimentais utilizadas, uma vez que os compostos presentes em percentagens mais elevadas foram os que apresentaram menos de dezassete átomos de carbono. Assim, com o aumento do tempo de reacção parecem ter-se formado compostos mais leves (líquidos) a partir directamente da quebra das ligações das cadeias poliméricas inicialmente formadas (com menor massa molecular que o polímero inicial). Estes resultados estão de acordo com os mecanismos propostos para a degradação térmica do PE [74, 85, 95, 96], uma vez que a energia das ligações carbono-carbono da cadeia polimérica do PE apresentam a mesma energia, podendo, assim a quebra destas ocorrer aleatoriamente em qualquer ponto da cadeia ou nas suas extremidades. Como se pode ver na Figura 4.118 a reacção de iniciação envolve a quebra da cadeia polimérica, em qualquer ponto (4.14) ou nas extremidades (4.15), com formação de dois radicais primários (R_{PI}) [85]. A reacção (4.15) parece ter sido favorecida a temperaturas e tempos de reacção mais baixos, uma vez que foram detectados rendimentos elevados de compostos sólidos, que, como já foi referido, poderão ser constituídos por polímero que não reagiu, por polímero de menor massa molecular que o inicialmente usado e moléculas de cadeia longa, tendo sido, no entanto, também observados, embora em menor concentração compostos de baixa massa molecular (compostos gasosos e líquido leve). Os radicais primários formados na reacção de iniciação podem sofrer uma quebra de ligações na posição β , dando origem a um novo radical primário (R_{PII}) e a um alceno (4.16) [85]. Pode-se também formar um radical secundário (R_{SI}) através de uma transferência intramolecular do hidrogénio no radical primário (4.17) [85]. O radical secundário pode sofrer uma cisão- β formando-se um novo radical primário (R_{PII}) e um alceno (4.18) ou um fragmento polimérico insaturado no fim da cadeia (4.19) [85]. Outra das reacções possíveis é a transferencia intermolecular de hidrogénio entre o radical primário e um fragmento da cadeia polimérica, formando-se um alceno e um novo radical secundário (4.20) [85]. Esta reacção parece ser predominante para todas as condições experimentais utilizadas, uma vez que a concentração de alcanos foi sempre superior à de alcenos. A reacção de terminação (4.21) poderá ocorrer por transferência de hidrogénio de um dos radicais para outro com formação de um alceno e de um alceno [203]. Assim, segundo este mecanismo, a formação de alcanos e alcenos poderá ocorrer, maioritariamente, por quebra da cadeia polimérica ou de fragmentos desta inicialmente formados. Este pressuposto explica o facto de à medida que o tempo de reacção aumenta, se verificar um aumento equivalente nos compostos presentes na fracção líquida da pirólise de PE e de não se verificar a formação maioritária de apenas alguns

compostos. Esta tendência foi observada para todas as temperaturas, no entanto, verificou-se que quanto maior a temperatura mais rapidamente se atingia um valor aproximadamente constante para quase todos os compostos identificados. No entanto, a concentração de alcenos, quer gasosos, quer líquidos, diminuiu para tempos de reacção mais elevados, o que poderá indicar que estes podem ter sido convertidos em alcanos. A conversão de alcanos em alcenos, apresenta baixa probabilidade de ocorrer devido aos alcanos serem muito pouco reactivos (muito estáveis), uma vez que as ligações C-C e C-H são fortes e, consequentemente, difíceis de serem quebradas [203]. Ao contrário do que acontece com os alcanos, nos alcenos a ligação dupla é muito mais reactiva do que as cadeias saturadas dos alcanos. Devido a esta reactividade, a ligação dupla constitui um ponto vulnerável da cadeia, sendo por isso possível sofrer uma adição de hidrogénio dando origem a um alcano. Este facto poderá explicar a presença de maior concentração de alcanos nas fracções gasosa e líquida obtida por pirólise de PE, uma vez que, estes parecem ter sido formados por quebra da cadeia polimérica e por conversão dos alcenos (reacção menos provável), enquanto que os alcenos, provavelmente, terão apenas origem na conversão directa do PE.

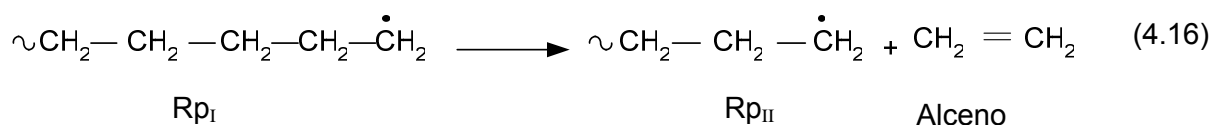
Também foram detectados, na fracção líquida, compostos aromáticos, mas em baixas concentrações (menores que 3,3 %(v/v)). A formação destes compostos poderá ter origem em reacções de ciclização e desidrogenação [203]. No entanto, estas reacções apresentam uma baixa probabilidade de ocorrer. Os compostos aromáticos presentes em maiores percentagens foram o etilbenzeno, octilbenzeno e o decilbenzeno. As possíveis reacções de formação destes compostos na pirólise de PE estão apresentadas na Figura 4.119. Nestas reacções primeiro ocorreu a ciclização com formação do ciclohexano, que por desidrogenação deu origem à formação do anel benzénico, que posteriormente através de uma reacção de substituição deu origem à formação de etilbenzeno, octilbenzeno e decilbenzeno [203].

A composição detalhada das fracções de líquido leve e de líquido pesado e da fracção gasosa e a sua variação com a temperatura e tempo de reacção estão apresentadas no Anexo II.

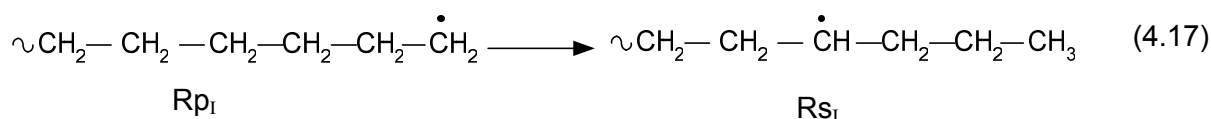
Iniciação:



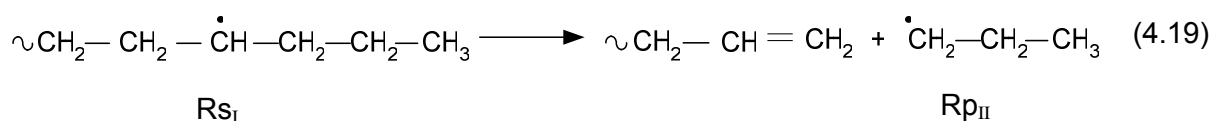
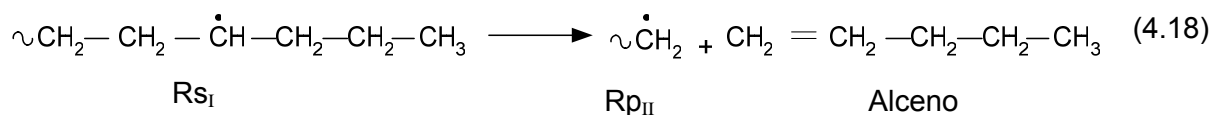
Cisão-β:



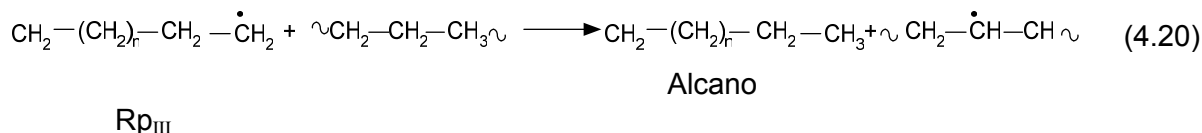
Transferência intramolecular de Hidrogénio:



Cisão-β:



Transferência intermolecular de Hidrogénio:



Terminação:

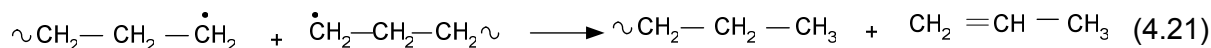


Figura 4.118. Mecanismo de degradação térmica do PE.

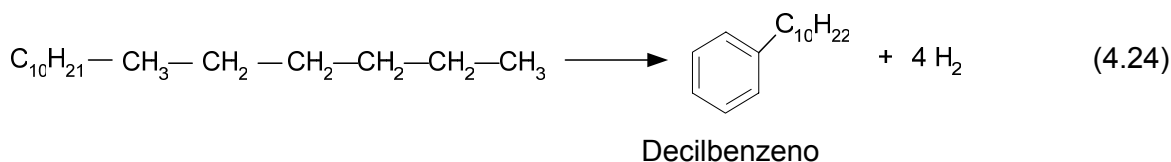
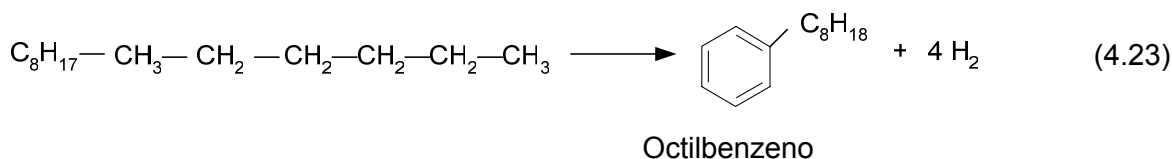
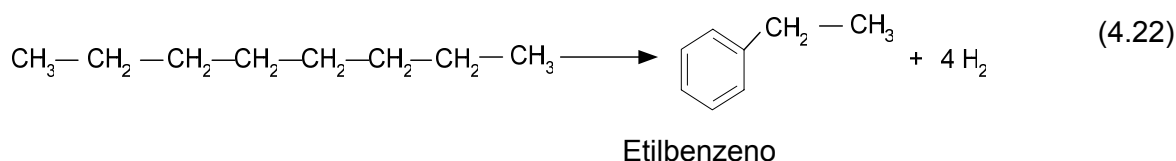


Figura 4. 119. Reacções de formação dos compostos aromáticos na pirólise de PE.

A energia de activação e o factor pré-exponencial para a conversão directa do PE em alcanos e alcenos gasosos e alcanos, alcenos e aromáticos líquidos foi determinada. Estes valores foram calculados por regressão linear dos valores obtidos para os primeiros tempos de reacção, para cada uma das temperaturas testadas, obtendo-se assim o valor das constantes de velocidade. Representando graficamente o logaritmo destes valores ($\ln k$) em função do inverso de $1/T$ obteve-se uma recta cujo declive é igual a E_a a dividir pela constante dos gases perfeitos (R). Assim multiplicando o declive da recta pelo valor da constante R obteve-se a energia de activação. O factor pré-exponencial foi obtido pela ordenada na origem da recta. Os valores obtidos estão representados na Tabela 4.10.

Na literatura é escassa a informação relativa aos parâmetros cinéticos para a formação de alcanos e alcenos. Ballice [64] apresentou valores para a energia de activação da formação de 1-alcenos e n-alcanos na pirólise de PEAD e PEBD num reactor de leito fixo em atmosfera inerte e entre 370 e 490°C. Estes autores usaram um modelo matemático (combinação do modelo de “Coats-Redfern” e de “Chen-Nuttall”) no cálculo dos parâmetros cinéticos. Os valores por eles obtidos para a energia de activação da formação de 1-alcenos a partir de PEAD e PEBD foram 118,7 e 124,7 kJmol⁻¹, respectivamente [64]. Neste trabalho o valor de E_a obtido para a conversão directa de PE em alcenos líquidos foi de 121,5 kJmol⁻¹, valor semelhante ao descrito na literatura. Para os alcanos líquidos, o valor obtido neste trabalho foi de 98.1 kJmol⁻¹. Um valor bastante inferior foi obtido por Ballice et al. [64]. Estes autores apresentaram valores de E_a de 35,6 kJmol⁻¹ e 41,6 kJmol⁻¹ para o PEBD e PEAD, respectivamente. Para a conversão de PE em compostos aromáticos não foi encontrado nenhum valor de E_a na literatura.

Tabela 4.10. Parâmetros cinéticos para a conversão directa de PE em alcanos, alkenos e aromáticos.

Reacção	Factor Pré-exponencial (s ⁻¹)	Energia de Activação (kJ mol ⁻¹)
PE em alcanos gasosos	1,43 E ⁻⁰⁷	88,9
PE em alkenos gasosos	1,76 E ⁻⁰⁷	87,8
PE em alcanos líquidos	1,07 E ⁺⁰⁶	98,1
PE em alkenos líquidos	1,84 E ⁺⁰⁸	121,5
PE em aromáticos líquidos	2,55 E ⁺⁰⁸	141,1

Os diferentes valores obtidos por vários autores, podem ser, provavelmente, justificados pela utilização de diferentes tipos de PE, podendo conter, alguns deles, impurezas, especialmente aditivos (adicionados ao plástico para prevenir a sua degradação a longo prazo), uma vez que estas podem influenciar significativamente as reacções da pirólise de PE e a sua velocidade. Devido aos diferentes graus de ramificação das moléculas de polímero envolvidas na reacção, as reacções de iniciação da degradação podem variar. Os grupos laterais ao longo da cadeia ou as impurezas inseridas na sua estrutura, resultam em pontos fracos, onde a probabilidade de ocorrer quebra dessas ligações é maior relativamente à quebra das ligações C–C da cadeia, que normalmente têm lugar nas reacções de iniciação. Como consequência, a distribuição dos produtos destas reacções também pode variar [71].

4.3.3. Polipropileno

4.3.3.1. Modelação cinética

Metade dos átomos de carbono que constituem a cadeia polimérica do PP são carbonos terciários, pelo que a degradação do PP ocorreu a temperaturas mais baixas que as observadas para o PE (Tabela 4.7). O esquema reaccional proposto para a pirólise deste plástico está representado na Figura 4.120. É assumido que o plástico dá origem à formação de sólido (P1), gás (G), líquido leve (L) e líquido pesado (H). Esta divisão foi feita, tal como para o PE, com base na solubilidade dos produtos nos solventes utilizados, uma vez que os compostos presentes na fracção líquida destilada são solúveis em diclorometano. A fracção não solúvel nestes solventes é designada por sólido e poderá ser

constituída pelo polímero que não reagiu, por um polímero de menor massa molecular que o inicialmente usado e por moléculas de cadeia longa, uma vez que, tal como para o PE, esta fracção foi detectada em tempos de reacção muito curtos e a temperaturas mais baixas.

Foram testados outros esquemas reaccionais presentes na literatura [177], mas apenas o apresentado na Figura 4.120, desenvolvido neste trabalho, se ajustou aos resultados experimentais. O esquema reaccional proposto para a pirólise de PP, que melhor traduz os resultados experimentais obtidos é apresentado na Figura 4.120.

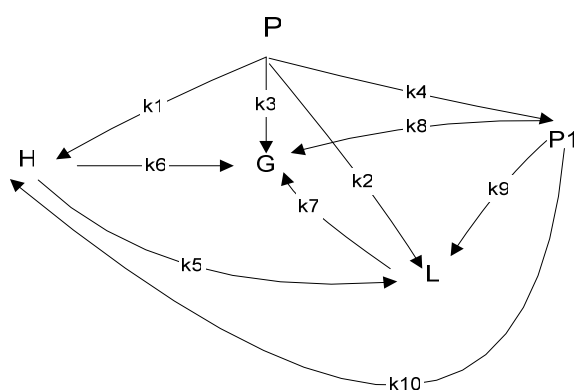


Figura 4.120. Esquema reaccional da pirólise de PP.

$$dP/dt = -k_1P - k_2P - k_3P - k_4P \quad (4.25)$$

$$dP1/dt = k_4P - k_8P1 - k_9P1 - k_{10}P1 \quad (4.26)$$

$$dH/dt = k_1P - k_6H - k_5H + k_{10}P1 \quad (4.27)$$

$$dL/dt = k_2P + k_5H + k_9P1 - k_7L \quad (4.28)$$

$$dG/dt = k_3P + k_6H + k_7L + k_8P1 \quad (4.29)$$

Baseado no esquema reaccional proposto, foi desenvolvido um modelo cinético. Foram estimadas dez constantes de velocidade, que foram determinados a quatro temperaturas diferentes, 380°C, 400°C, 420°C e 440°C. Estes parâmetros foram calculados, tal como para o PE, através da resolução do sistema de equações diferenciais (4.25) a (4.29). A aplicação do modelo para a temperatura de 440°C conduziu ao pior ajuste aos resultados experimentais observado, o que se poderá justificar através de uma alteração significativa do mecanismo reaccional. A esta temperatura, a fracção sólida aumentou com o tempo de

reacção, o que poderá indicar que esta fracção não foi semelhante à existente a temperaturas mais baixas e a tempos de reacção mais curtos. Assim, é possível que este sólido corresponda a compostos com peso molecular elevado, mas não a polímero de menor cadeia, uma vez que, é provável que este tenha sido formado posteriormente por combinação das moléculas mais leves inicialmente formadas. Esta fracção sólida foi designada por R para poder ser diferenciada da existente a temperaturas mais baixas. Assim, foi proposto outro esquema reaccional para a pirólise de PP a 440°C, que compreende apenas oito constantes de velocidade. Este esquema reaccional está apresentado na Figura 4.121 e as constantes de velocidade foram determinadas através da resolução do sistema de equações diferenciais (4.30) a (4.34). Para ser mais fácil a comparação dos resultados obtidos às diferentes temperaturas, mantiveram-se, em todos os esquemas reaccionais as numerações das constantes de velocidade, sendo, por isso, possível estas constantes não aparecerem de forma sequencial em alguns dos esquemas.

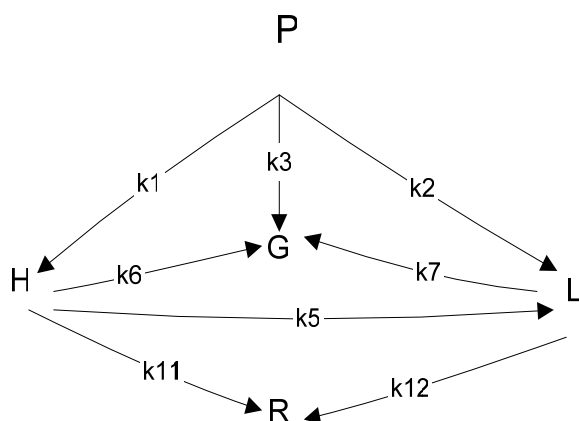


Figura 4.121. Esquema reaccional da pirólise de PP a 440°C.

$$dP/dt = -k_1P - k_2P - k_3P \quad (4.30)$$

$$dR/dt = k_{11}H + k_{12}L \quad (4.31)$$

$$dH/dt = k_1P - k_6H - k_5H - k_{11}H \quad (4.32)$$

$$dL/dt = k_2P + k_5H - k_7L - k_{12}L \quad (4.33)$$

$$dG/dt = k_3P + k_6H + k_7L \quad (4.34)$$

Os valores das constantes de velocidade determinadas pelos modelos propostos nas Figuras 4.120 e 4.121 estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir do PP.

Constante de velocidade (s^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)			
	380	400	420	440
k1	0,0101	0,0258	0,0379	0,0042
k2	0,0405	0,1475	0,1881	1,3880
k3	0,0013	0,0082	0,0054	0,1182
k4	0,0364	0,0608	0,0388	-
k5	0,0043	0,0126	0,0042	0,0000
k6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
k7	0,0000	0,0000	$3E^{-5}$	0,0007
k8	0,0004	0,0005	0,0121	0,0000
k9	0,0019	0,0005	0,0293	-
k10	0,0005	0,0012	0,0000	-
k11	-	-	-	0,0000
k12	-	-	-	0,0012

Os valores das constantes de velocidade não puderam ser comparados com os obtidos por outros autores, devido a não terem sido encontrados, na literatura, valores para as constantes de velocidade das reacções que podem ocorrer na pirólise de PP.

Nas Figuras 4.122 a 4.125 estão representados os ajustes do modelo cinético aos resultados experimentais. Verificou-se que os valores gerados pelo modelo se ajustaram satisfatoriamente aos resultados experimentais, permitindo explicar os diversos resultados experimentais obtidos na pirólise de PP.

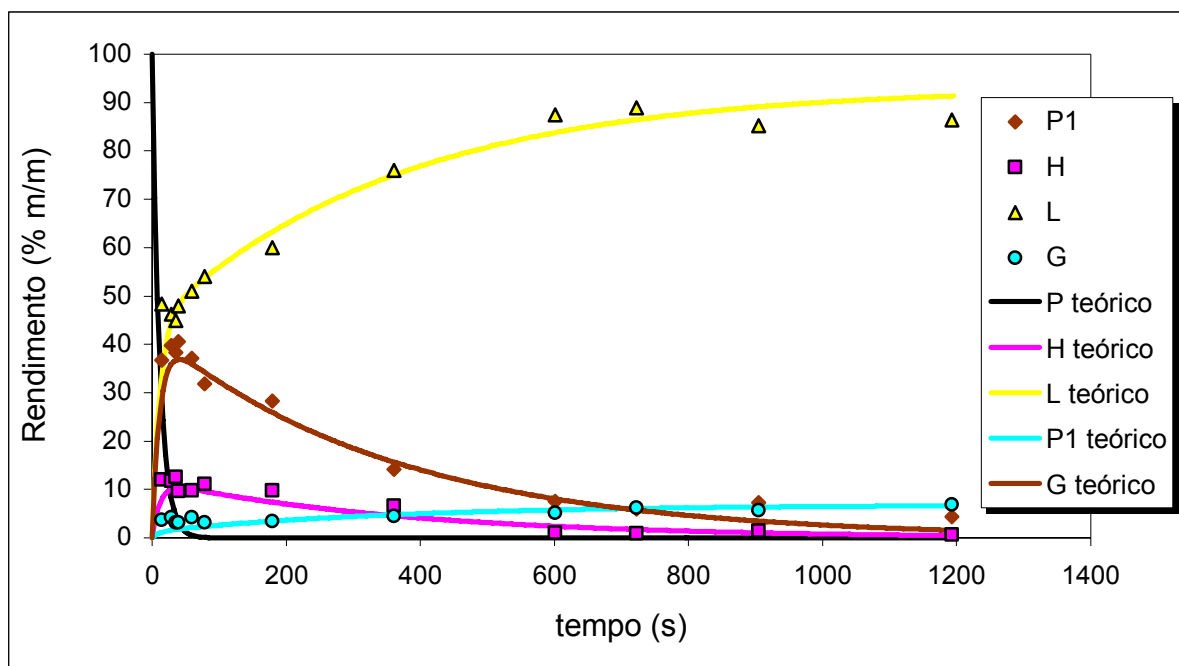


Figura 4.122. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 380°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

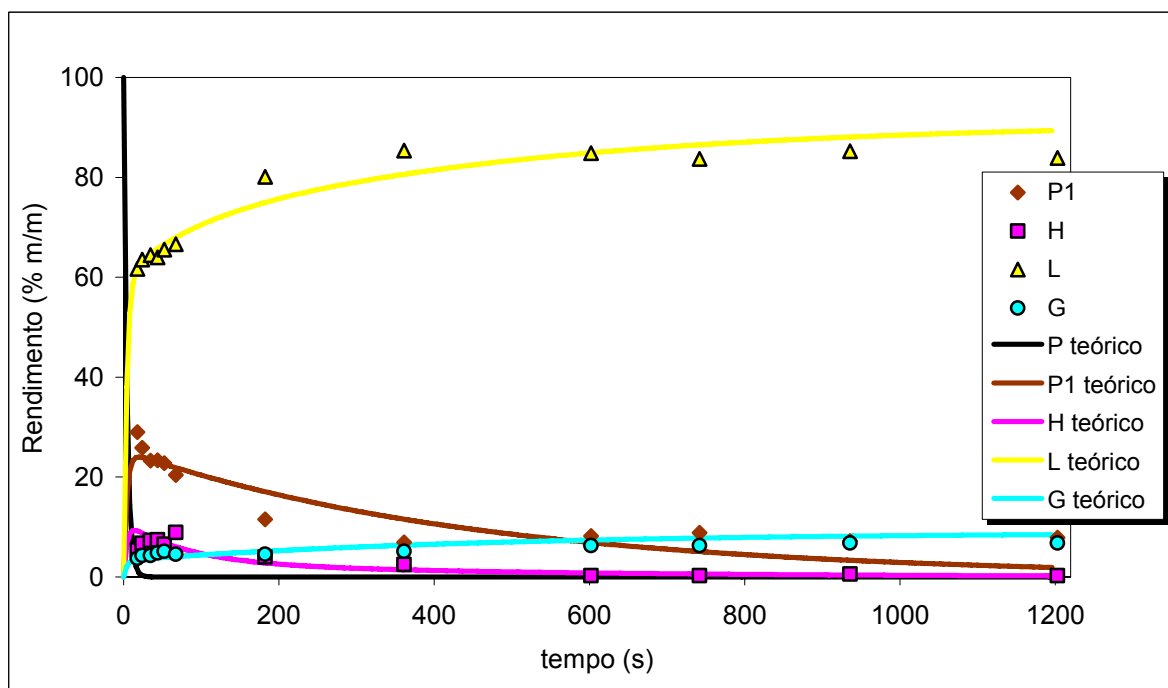


Figura 4.123. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 400°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

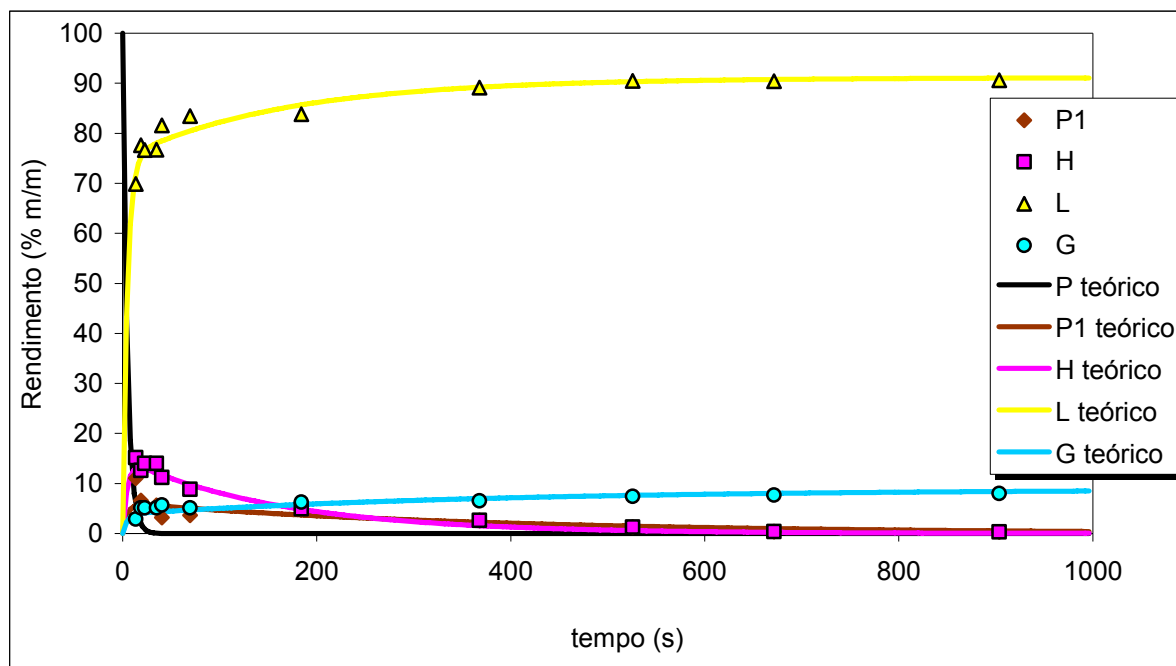


Figura 4.124. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

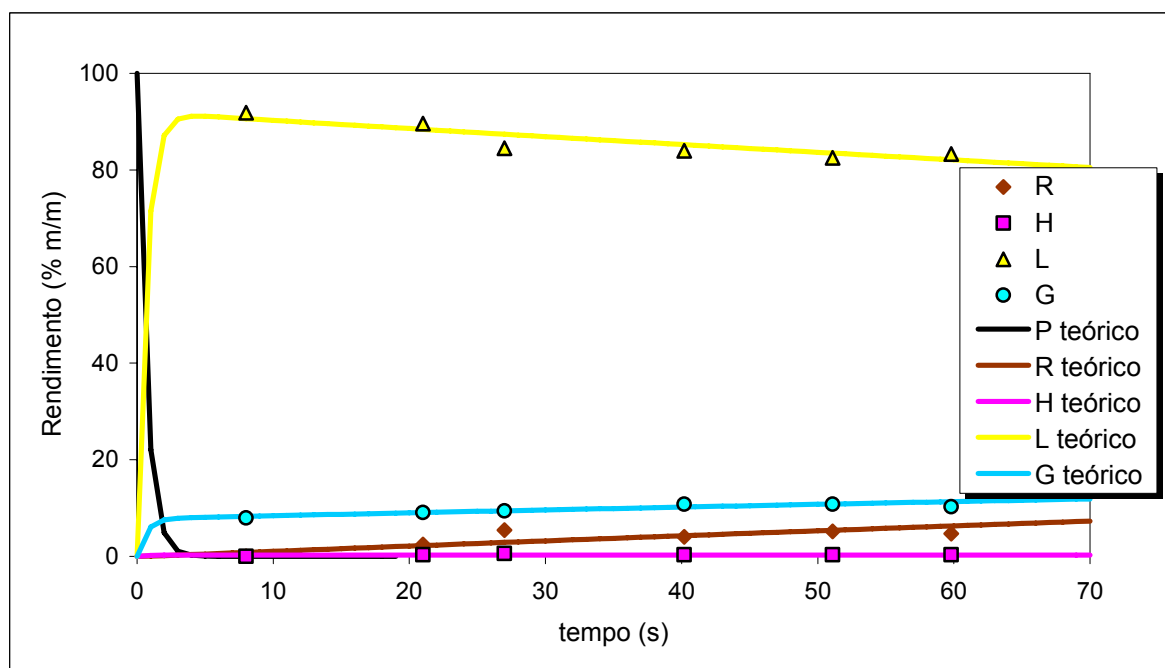


Figura 4.125. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PP. Condições experimentais: temperatura de 440°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

Os valores obtidos para as constantes de velocidade, indicaram que alguns dos passos propostos no esquema reaccional apresentado na Figura 4.120 parecem não ter ocorrido, uma vez que o valor das constantes de velocidade destas reacções foi zero para algumas das temperatura testadas. Na Figura 4.126 são apresentados os esquemas modificados para as diferentes temperaturas. Para as temperaturas mais baixas testadas (380 e 400°C), o esquema reaccional é idêntico. A 420°C os líquidos pesados parecem ter sido apenas convertidos em líquido leve e o produto sólido parece ter deixado de ser convertido em líquido pesado. A esta temperatura o esquema reaccional proposto para a pirólise de PP é semelhante ao da pirólise de PE a 400°C. À temperatura mais elevada testada (440°C) verificou-se que o modelo cinético se alterou significativamente, tendo sido detectado um novo produto sólido (R) que parece ter sido formados através de reacções entre as moléculas de menor peso molecular presentes na fracção de líquido leve. A fracção de líquido leve parece ter tido origem apenas na conversão directa do PP e a fracção gasosa na conversão do PP e também do líquido leve.

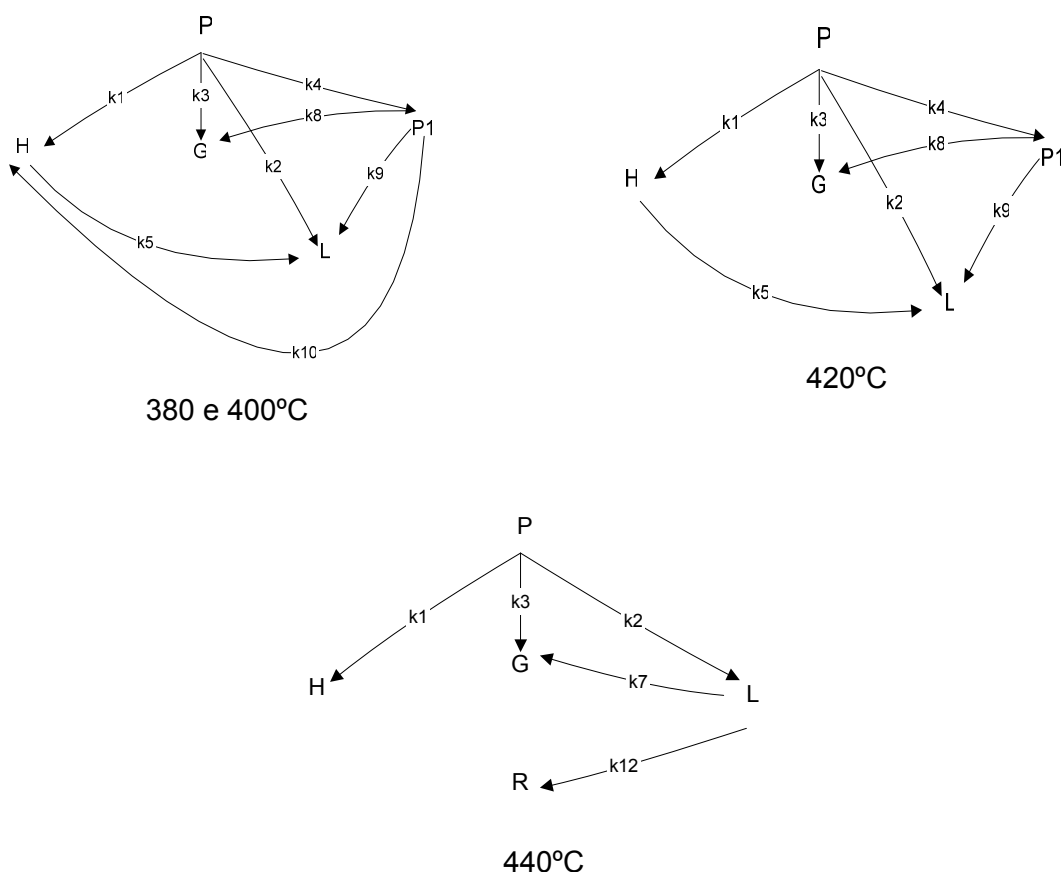


Figura 4.126. Esquema reaccional da pirólise de PP a 380, 400, 420 e 440°C.

Pela análise dos resultados experimentais pôde-se verificar que a formação de líquido na pirólise de PP aumentou de 48,36 para 91,82% quando a temperatura aumentou de 380°C para 440°C, enquanto que a formação do líquido pesado e do sólido diminuiu de 12,8 para um valor próximo de zero e de 36,73 para aproximadamente 2,5% respectivamente, para a mesma gama de temperatura. Para todas as temperaturas testadas, tal como se verificou para o PE, o rendimento de líquido leve e de gases aumentou com o tempo de reacção enquanto a de líquido pesado e o sólido diminuiu. O tempo de reacção para o qual a máxima conversão em líquido leve é obtida diminuiu com o aumento da temperatura. A temperaturas mais elevadas foi atingido um valor elevado para o rendimento do líquido leve em tempos de reacção muito curtos; o rendimento destes compostos foi de 91,8% (m/m) para um tempo de reacção de 8s e para a temperatura mais elevada utilizada (440°C). Para as temperaturas mais baixas testadas (380, 400 e 420°C), à medida que o tempo de reacção aumentou, maior percentagem de plástico foi quebrado formando líquido leve e compostos gasosos até serem atingidas as condições de equilíbrio. Logo, o rendimento dos compostos gasosos e do líquido leve, aumentou com o tempo de reacção quando foram utilizadas estas três temperaturas. Por outro lado, o líquido pesado e o produto sólido diminuíram com o aumento do tempo de reacção (excepto para 440°C). Esta diminuição, deveu-se, provavelmente à conversão do polímero de menor massa molecular e do líquido pesado em líquido leve.

No entanto, à temperatura de ensaio de 440°C o valor do rendimento de líquido leve diminuiu 9,3% (m/m), a fracção gasosa aumentou 28,5% (m/m) e a sólida aumentou de 0% aos 8s para 4,6% , com o aumento do tempo de reacção. Esta diminuição do líquido leve poderá dever-se, tal como evidenciado para o PE, à conversão dos líquidos leves em compostos gasosos ou à formação de um sólido através de reacções entre as moléculas de menor massa molecular inicialmente formadas (líquido leve), que ao combinarem-se deram origem a compostos de maior massa molecular (sólidos às condições de PTN). Assim, as reacções entre as moléculas, mais leves, inicialmente formadas, originando moléculas mais pesadas parecem ter sido favorecidas a temperaturas e tempos de reacção mais elevados. Quando estas reacções endotérmicas estavam a decorrer observou-se uma diminuição significativa da temperatura no interior das autoclaves, mesmo continuando a ser fornecida energia ao sistema, o que poderá significar que a energia necessária para estas reacções ocorrerem foi suficientemente alta para explicar o facto destas só terem ocorrido a temperaturas de reacção elevadas. Devido a este facto foi impossível testar tempos de reacção mais longos a esta temperatura, dado não haver possibilidade de manter o interior da autoclave a 440°C por mais de 60s.

Para a temperatura mais baixa testada (380°C) e tempos de reacção curtos, o rendimento de sólido e de líquido leve foi bastante semelhante, o que está de acordo com o valor das constantes de velocidade de formação destes compostos a partir do PP. Como se pode verificar na Tabela 4.11 as constantes de velocidade das reacções de formação do sólido e do líquido leve são as que apresentam o valor mais elevado a 380°C, sendo a constante de velocidade k_2 a que apresenta o maior valor, seguida de k_4 com um valor próximo. A terceira fracção produzida em maior percentagem, a esta temperatura, foi o líquido pesado, sendo a constante de velocidade da sua formação directamente a partir do PP (k_1) inferior a k_2 e k_4 , mas superior às restantes constantes calculadas. Para qualquer uma das temperaturas testadas a constante de velocidade com o valor mais elevado foi sempre a da conversão directa do PP em líquido leve (k_2). Também se verificou que com o aumento da temperatura e do tempo de reacção o rendimento da fracção de líquido pesado diminuiu bastante, sendo a 440°C próxima de zero. Estes baixos valores juntamente com o valor elevado de k_2 poderão indicar que a conversão directa do polímero em líquido leve foi favorecida em relação à formação de um intermediário (líquido pesado) que por quebra das suas ligações daria origem a compostos mais leves. Assim, a produção de líquido leve parece ter ocorrido, principalmente, a partir da quebra directa da cadeia polimérica do PP, em vez de ser o produto de uma reacção secundária de quebra das ligações C-C das moléculas presentes no líquido pesado. O líquido pesado parece ter sido, principalmente, formado a partir do PP inicial, uma vez que a constante de velocidade associada a esta formação (k_1) foi sempre superior à da formação de líquido pesado a partir da fracção sólida (k_{10}). Mais uma vez, estes valores, poderão indicar que a formação directa de líquido leve e de líquido pesado a partir do polímero inicial foi favorecida relativamente à posterior quebra das ligações das moléculas mais pesadas, inicialmente formadas.

A formação de gases, quando temperaturas mais baixas foram utilizadas (380, 400 e 420°C) não parece ter sido favorecida, uma vez que as constantes de velocidade de formação dos compostos gasosos foram sempre muito baixas. A estas temperaturas (380 e 400°C), ao contrário do que se verificou na pirólise de PE, a constante de velocidade de formação dos compostos gasosos a partir do PP, foi mais elevada do que a partir do polímero de menor massa molecular inicialmente formado, do líquido leve e do líquido pesado (k_3 maior que k_8 , k_6 e k_7). Estes resultados, provavelmente, indicam que, a quebra das ligações do PP pode ter ocorrido no final da cadeia polimérica. No entanto, a 420°C o valor de k_8 foi maior que k_3 , o que parece indicar que, a esta temperatura, a energia fornecida ao sistema terá sido suficiente para quebrar as ligações dos compostos de maior massa molecular inicialmente formados (sólidos) originando compostos gasosos. Quando foi utilizada a temperatura mais elevada (440°C) o rendimento de compostos gasosos atingiu o valor de estabilização a um

tempo de reacção muito baixo, (8% (m/m) aos 8s) e estes compostos gasosos parecem ter sido formados directamente a partir da quebra da cadeia do PP em vez de terem origem na conversão do líquido leve, uma vez que o valor obtido para k_3 foi bastante superior ao de k_7 .

A formação de compostos gasosos a partir do líquido pesado não foi favorecida, uma vez que a constante de velocidade associada a essa reacção foi sempre zero, e a partir do líquido leve não parece ter sido favorecida (k_7 foi sempre muito baixa), não parecendo mesmo ter ocorrido a temperaturas mais baixas (k_7 igual a zero a 350 e 400°C). Mesmo a temperaturas mais elevadas o rendimento da fracção gasosa foi sempre inferior a 11% (m/m).

Tal como para o PE, verificou-se, experimentalmente que, na pirólise de PP, o aumento da temperatura favoreceu a formação de líquidos leves a tempos de reacção menores. A temperaturas mais elevadas foi obtido um rendimento bastante alto desta fracção a um tempo de reacção muito baixo, tendo sido, o rendimento de líquido leve, de 91,8% (m/m) ao fim de 8s para a temperatura mais elevada. Estes resultados parecem indicar que à medida que o tempo de reacção aumentou uma maior percentagem de líquido leve foi formado a partir da quebra das ligações do PP.

Na Figura 4.127 está representada a dependência das constantes de velocidade de reacção com a temperatura, assumindo que esta segue a equação de Arrhenius. No entanto, tal como verificado para a pirólise de PE, as constantes de velocidade não exibem uma dependência linear com a temperatura, o que não permitiu o cálculo da energia de activação e do factor pré-exponencial. Estes valores poderiam ter sido calculados para as diferentes gamas de temperatura, mas, nesse caso, teriam sido necessários mais pontos experimentais (mais temperaturas testadas) de modo a que este cálculo pudesse ser feito com precisão. Não foram testadas mais temperaturas porque, o trabalho efectuado anteriormente [201] demonstrou que abaixo dos 380°C a conversão do PP em compostos líquidos era bastante baixa e a temperaturas superiores a 440°C não foram detectadas alterações significativas na distribuição dos produtos e na conversão total. Esta dependência dos parâmetros cinéticos da temperatura, poderá ser explicado pela alteração do mecanismo da reacção com a temperatura.

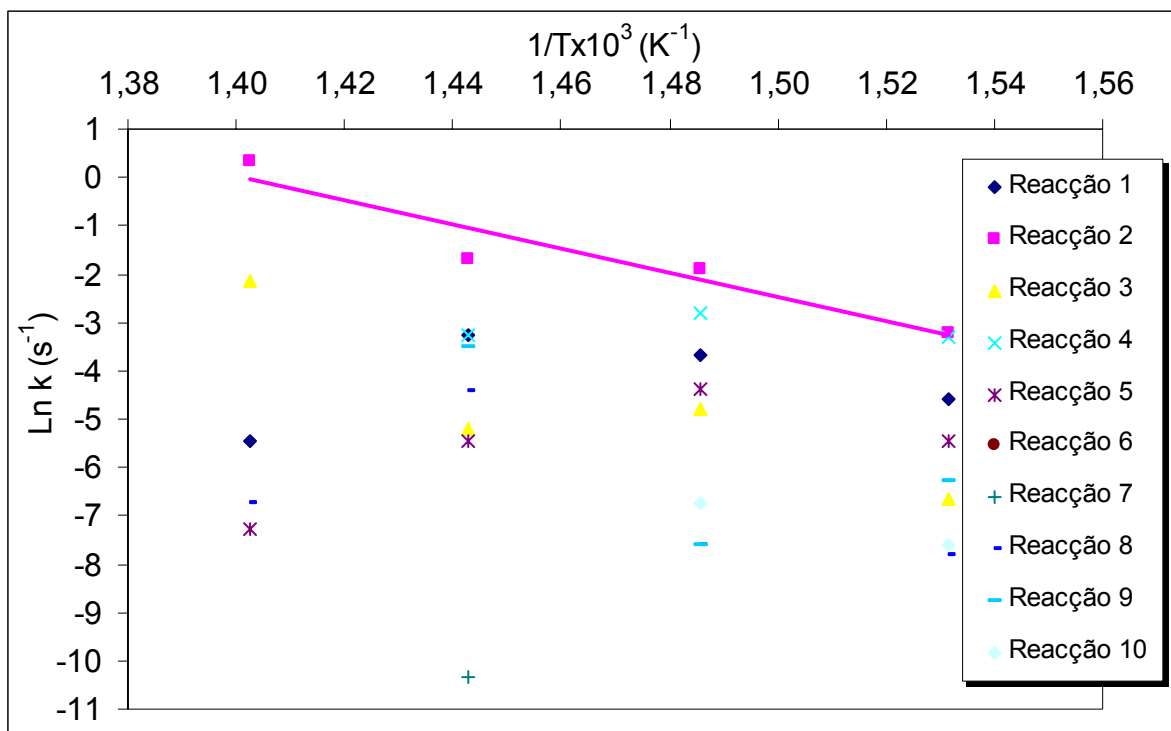


Figura 4.127. Representação de Arrhenius para a pirólise de PP.

A energia de activação e o factor pré-exponencial foram calculados para o passo da reacção em que estes dois parâmetros não são dependentes da temperatura (passo 2). Foi obtido um valor de $209,1 \text{ kJmol}^{-1}$ para a E_a e de $2,0\text{E}^{15} \text{ s}^{-1}$ para o factor pré-exponencial. Estes valores foram obtidos por regressão linear de $\ln k_2$ em função de $1/T$.

Foram encontrados na literatura, valores para os parâmetros cinéticos da degradação global de PP. Estes foram calculados, maioritariamente, com bases em resultados obtidos por TGA. Westerhout et al. [57] compilaram alguns deles, referindo valores entre 83 e 285 kJmol^{-1} para a E_a dependendo do tipo de PP utilizado, das condições de operação e, principalmente, do modelo cinético utilizado. O valor obtido neste trabalho ($209,1 \text{ kJmol}^{-1}$) encontra-se dentro da gama de valores apresentados por Westerhout et al. [57].

4.3.3.2. Estudo cinético da composição dos produtos

Na fracção gasosa, tal como na pirólise de PE, foram detectados alcanos e alkenos desde metano até compostos com cinco átomos de carbono. A variação da distribuição relativa dos compostos gasosos com o aumento da temperatura e do tempo de reacção está apresentada nas Figuras 4.128 e 4.129. Com o aumento da temperatura de reacção

observou-se um acréscimo no teor de alcanos gasosos, no entanto, este acréscimo verificou-se apenas entre as temperaturas de 400°C e 420°C, tendo sido os valores obtidos para as duas temperaturas mais baixas (380 e 400°C) e para as duas mais elevadas (420 e 440°C) muito semelhantes. Quando foi utilizada a temperatura de 440°C não foram testados tempos de reacção superiores a 130s, uma vez que não foi possível manter a temperatura pelas razões já descritas. Relativamente ao efeito do tempo de reacção, observou-se também um aumento no teor de alcanos gasosos, sendo esse aumento mais significativo nos primeiros 185s, e uma diminuição na dos alcenos com o aumento deste parâmetro, Estes resultados parecem indicar que a produção de alcanos gasosos foi favorecida a temperaturas e tempos de reacção mais elevados.

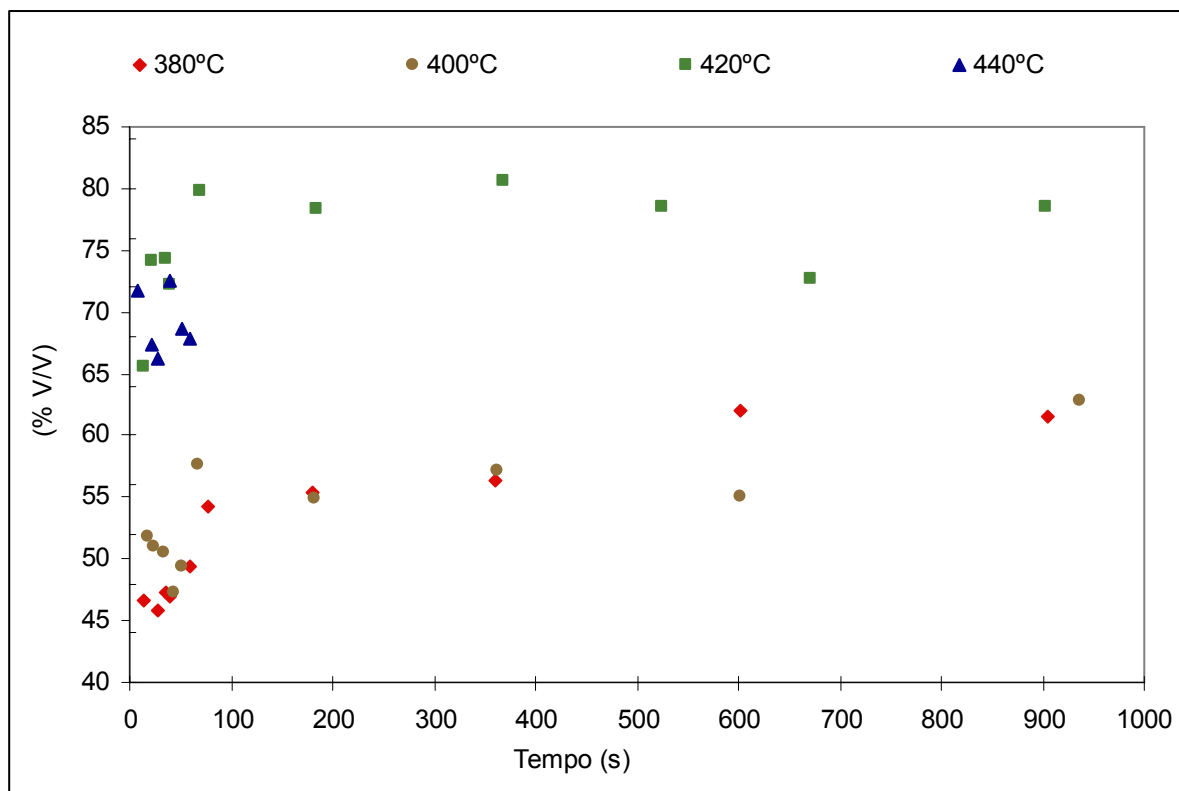


Figura 4.128. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de PP.

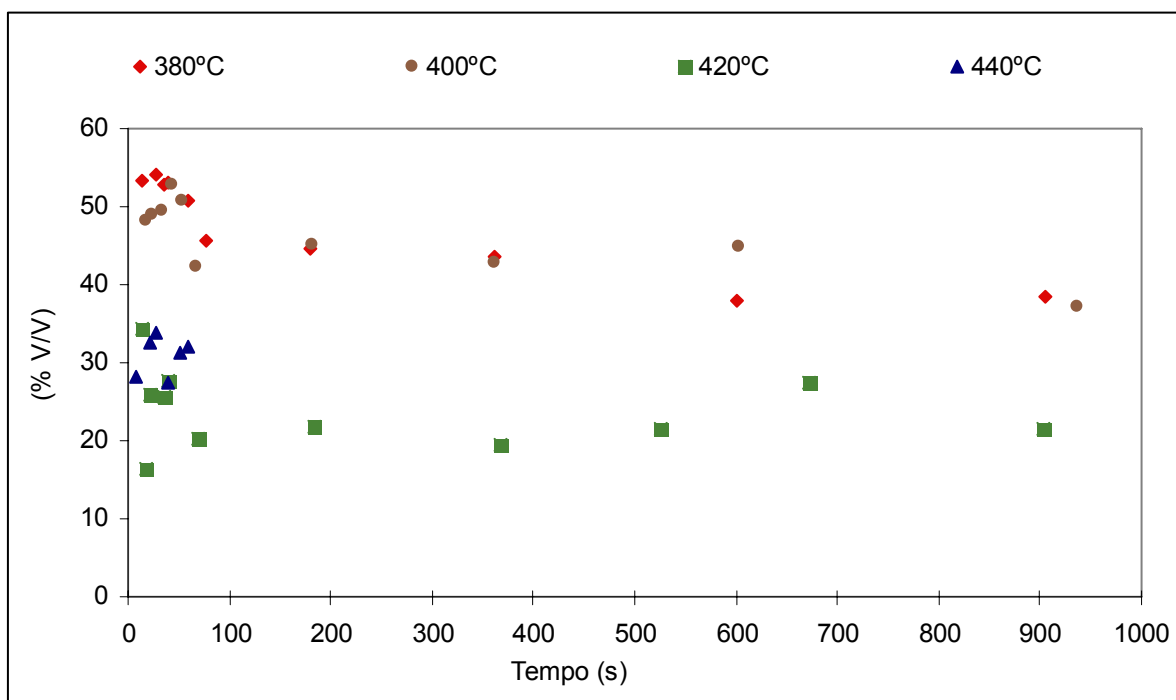


Figura 4.129. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na distribuição relativa dos alkenos gasosos formados na pirólise de PP.

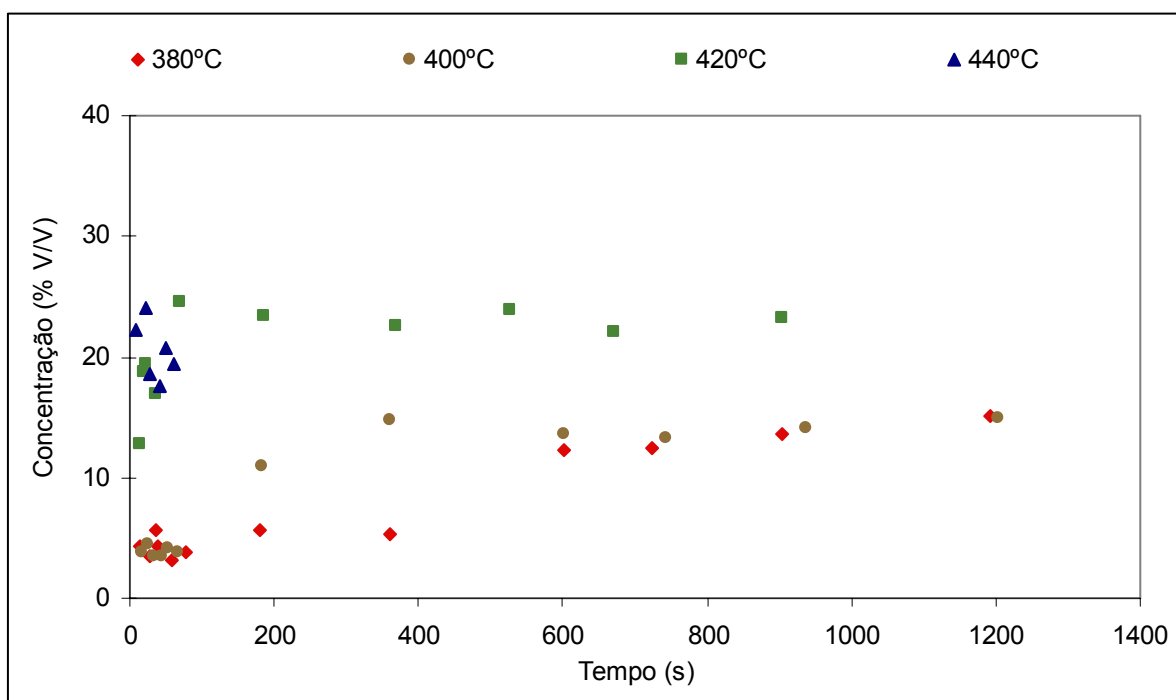


Figura 4.130. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de PP.

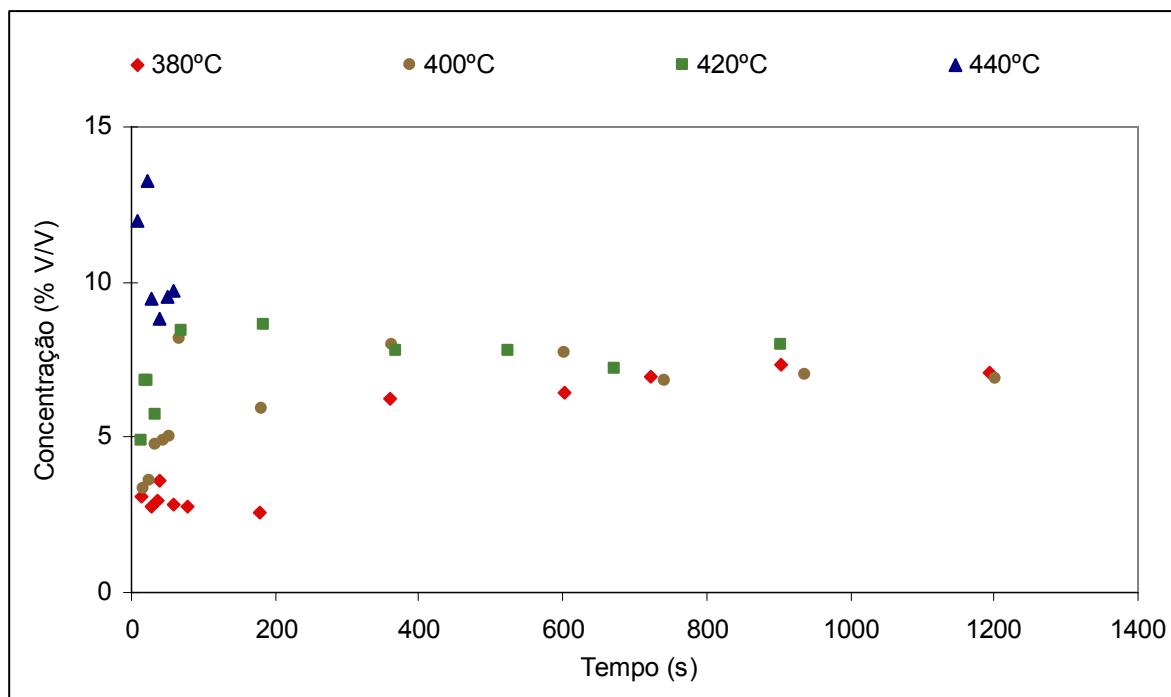


Figura 4.131. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na concentração de alkenos líquidos formados na pirólise de PP.

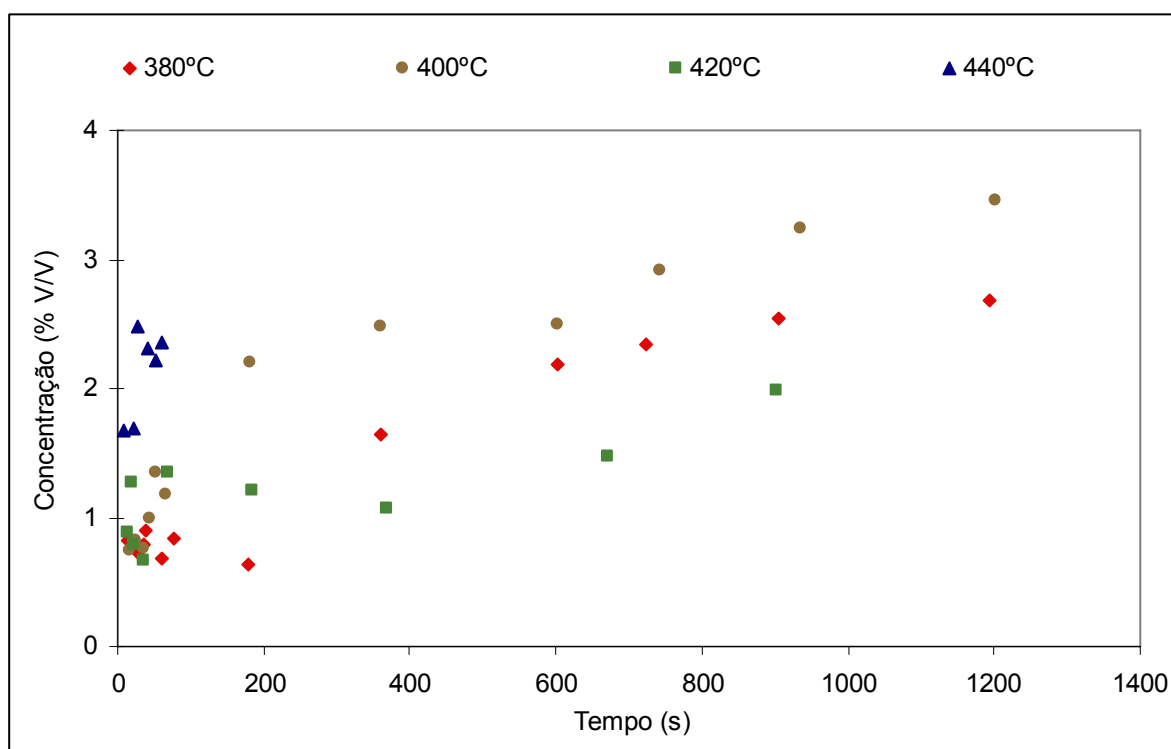


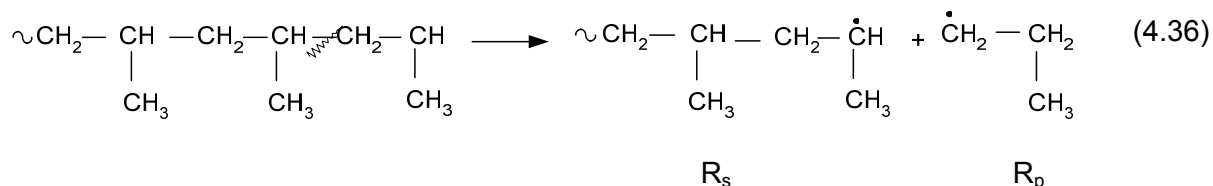
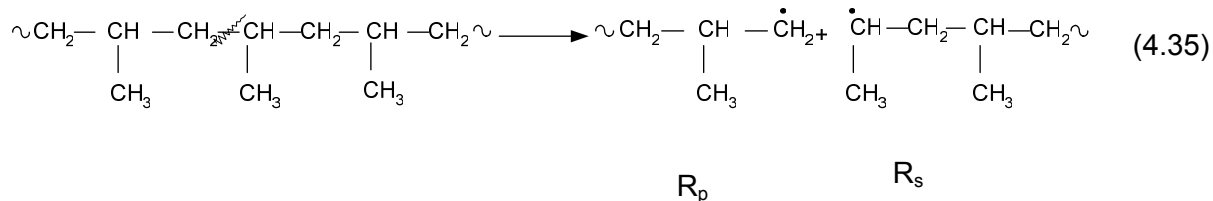
Figura 4.132. Efeito da temperatura e do tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos formados na pirólise de PP.

Na análise da composição dos produtos líquidos (fracção de líquidos leves e de líquidos pesados), foi detectada, tal como na pirólise de PE, uma mistura complexa de alcanos, alcenos e compostos aromáticos (Figuras 4.115 a 4.117). A fracção de alcanos apresentou compostos cujo número de átomos de carbono variou entre cinco a trinta átomos de carbono e os alcenos apresentaram compostos constituídos por seis a vinte e dois átomos de carbono. A fracção de aromáticos era constituída principalmente por o-xileno, etilbenzeno, e tolueno, mas em concentrações inferiores a 1% para todas as condições experimentais utilizadas. A concentração de alcanos foi sempre superior à de alcenos, para todas as temperaturas e tempos de reacção testados, embora a de alcenos tenha sido superior à detectada na pirólise de PE, em condições experimentais semelhantes. Relativamente ao efeito do tempo de reacção verificou-se que a 380, 400 e 440°C, o aumento deste parâmetro favoreceu a produção dos três grupos de compostos, o que poderá ser explicado pela quebra de um maior número de ligações da cadeia polimérica com o aumento do tempo de reacção, formando-se assim, compostos mais leves. Estes resultados parecem indicar que a formação destes compostos tem origem na quebra das ligações da cadeia polimérica do PP e não na conversão de um tipo de compostos noutro. A 440°C, na gama de tempos de reacção estudados, a influência deste parâmetro na composição da fracção líquida não foi clara. Por outro lado, o aumento da temperatura parece ter favorecido a produção de alcanos e alcenos, principalmente a tempos de reacção menores. A tempos de reacção superiores a aproximadamente 360s a concentração de alcenos para as três temperaturas mais baixas testadas foi muito semelhante; no caso dos alcanos, a semelhança dos valores da concentração verificou-se apenas a 380 e 400°C. A 420°C verificou-se uma concentração de alcanos mais elevada (em cerca de 70%). Relativamente aos compostos aromáticos, temperaturas mais baixas parecem ter favorecido a sua formação, para tempos de reacção superiores a aproximadamente 180s.

O mecanismo de degradação térmica proposto para o PP é semelhante ao apresentado para a degradação do PE e está descrito na Figura 4.133. Após a quebra da ligação carbono-carbono da cadeia polimérica, formam-se radicais primários (R_p) e secundários (R_s) [85]. Esta quebra pode ser aleatória (4.35) ou nas extremidades da cadeia (4.36). Em seguida são formados radicais terciários (R_t) através de reacções de transferência intramolecular de hidrogénio (4.37) e (4.38) [85]. Os radicais terciários podem sofrer uma quebra de ligações na posição β , levando à formação de alcenos voláteis e de radicais secundários (R_s) (4.38) [85]. Uma cisão- β do outro lado da cadeia pode levar à formação de um radical secundário de pequena cadeia (R'_s) e uma cadeia polimérica com uma ligação dupla na extremidade (4.39) e (4.40) [85]. Este radical secundário de pequena cadeia pode ser saturado por transferência intermolecular de hidrogénio resultando num alcano (4.41)

[85]. A reacção de terminação pode ocorrer por transferência de hidrogénio de um radical secundário para um primário com formação de um alcano substituído e de um alceno (4.42). Estas reacções podem explicar a presença de maiores percentagens de alcanos substituídos na pirólise de PP. A presença de maiores percentagens de alcenos na pirólise deste tipo de plástico relativamente à de PE, poderá ser explicada pela presença do grupo metilo na cadeia polimérica, o que, provavelmente, facilitará a estabilização dos radicais por formação de uma ligação dupla em vez da adição de hidrogénio. Um mecanismo semelhante a este também foi apresentado por Bockhorn et al. [85] quando investigaram a degradação térmica do PP, em condições isotérmicas, utilizando um reactor associado a um espectrómetro de massa. A gama de temperatura estudada foi de 410°C a 460°C e o tempo de reacção de 20 minutos a 5 horas.

Iniciação:



Transferência intramolecular de hidrogénio:

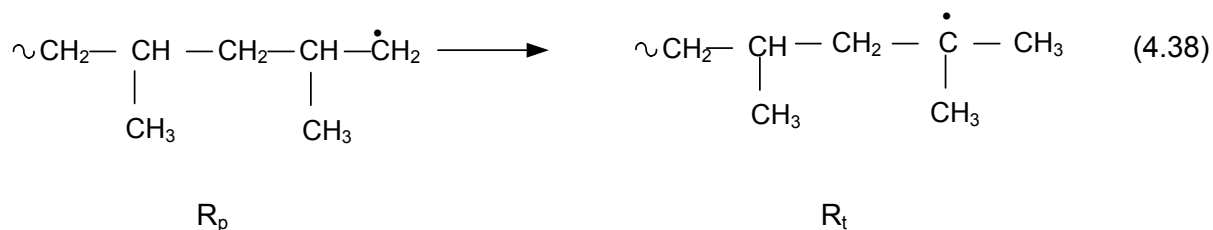
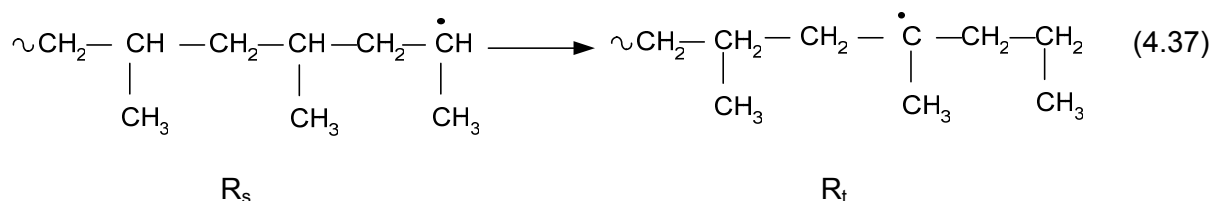
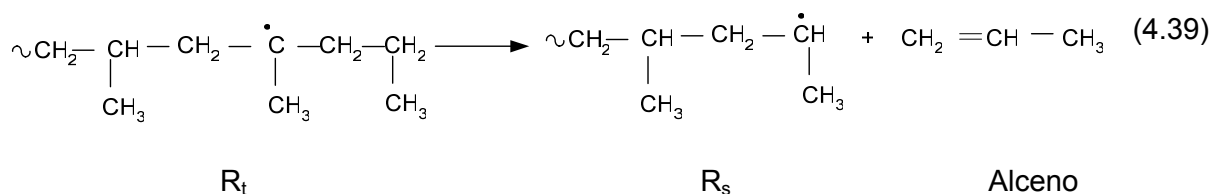
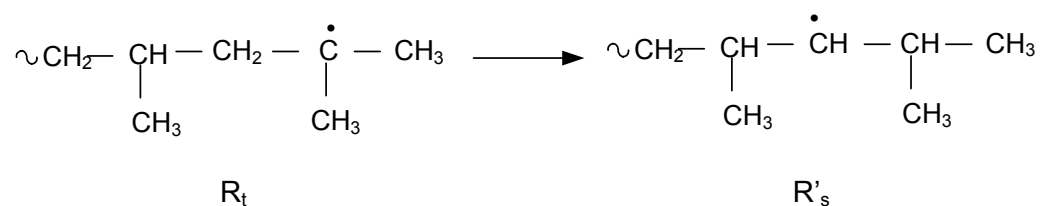


Figura 4.133. Mecanismo de degradação térmica do PP.

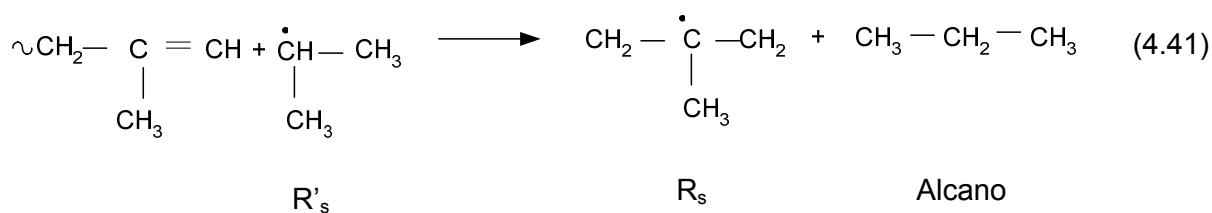
Cisão-β:



(4.40)



Transferência intermolecular de hidrogénio:



Terminação:

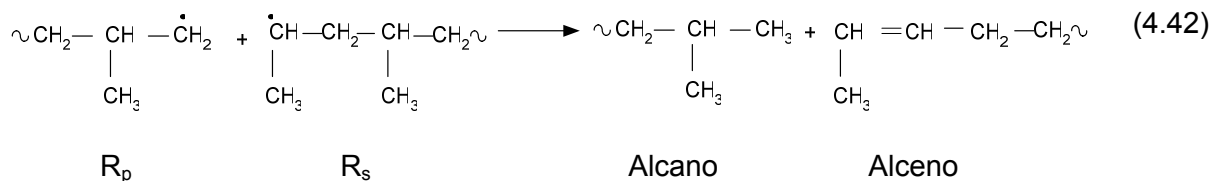


Figura 4.133. Mecanismo de degradação térmica do PP (continuação).

O cálculo dos parâmetros cinéticos para a conversão directa do PP em alcanos e alcenos gasosos e alcanos, alcenos e aromáticos líquidos não foi possível, uma vez que parece ter ocorrido uma alteração de mecanismo com a variação da temperatura.

A composição detalhada das fracções de líquido leve e líquido pesado e da fracção gasosa e a sua variação com a temperatura e tempo de reacção estão apresentadas no Anexo III.

4.3.4. Poliestireno

4.3.4.1. Modelação cinética

Tal como acontece no PP, metade dos átomos de carbono que constituem a cadeia polimérica do PS são carbonos terciários. Devido a este facto a degradação do PS também ocorre a temperaturas relativamente baixas (Tabela 4.7), ainda mais baixas que as observadas para o PP. A degradação térmica do PS também deve ter lugar através de um mecanismo radicalar iniciado por uma quebra aleatória da sua cadeia polimérica [49].

O esquema reaccional proposto para a pirólise deste plástico está representado na Figura 4.134 e envolve uma combinação de reacções que ocorrem em série e em paralelo, tal como foi postulado para o PE e PP. É assumido que o plástico dá origem à formação de gás (G), líquido leve (L), líquido pesado (H) e sólido (R). Esta divisão foi feita, tal como para os outros tipos de plásticos, com base na solubilidade dos produtos nos solventes utilizados. No desenvolvimento do esquema reaccional foram assumidos os mesmos pressupostos que para os outros tipos de plásticos. Este esquema reaccional é idêntico ao apresentado para a pirólise de PP a 440°C.

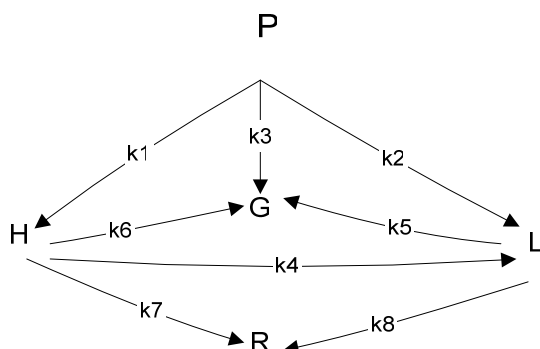


Figura 4.134. Esquema reaccional da pirólise de PS.

Baseado no esquema reaccional proposto, foi desenvolvido um modelo cinético. Foram estimadas oito constantes de velocidade, que foram determinadas a quatro temperaturas diferentes, 350°C, 380°C, 400°C, 420°C. Estes parâmetros foram calculados, tal como para o PE e para o PP, através da resolução do sistema de equações diferenciais (4.43) a (4.47), utilizando o programa já mencionado. Os valores das constantes de velocidade determinadas pelo modelo estão apresentados na Tabela 4.12.

$$dP/dt = -k_1P - k_2P - k_3P \quad (4.43)$$

$$dR/dt = k_7H + k_8L \quad (4.44)$$

$$dH/dt = k_1P - k_6H - k_4H - k_7H \quad (4.45)$$

$$dL/dt = k_2P + k_4H - k_5L - k_8L \quad (4.46)$$

$$dG/dt = k_3P + k_6H + k_5L \quad (4.47)$$

Tabela 4.12. Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir do PS.

Constantes de velocidade (s ⁻¹)	Temperatura (°C)			
	350°C	380°C	400°C	420°C
k1	0,0026	0,0000	0,0000	0,0000
k2	0,3863	0,5971	0,5733	0,2787
k3	0,0021	0,0021	0,0053	0,0000
k4	0,0078	0,0000	0,0000	0,0000
k5	3E ⁻⁰⁶	4E ⁻⁰⁶	3E ⁻⁰⁵	6E ⁻⁰⁵
k6	5E ⁻⁰⁷	0,0000	0,0000	0,0000
k7	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
k8	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004

Mais uma vez, estes valores das constantes de velocidade não puderam ser comparados com valores da literatura, devido a não terem sido encontradas publicações onde sejam referidos valores para as constantes de velocidade das reacções que podem ocorrer na pirólise de PS.

Nas Figuras 4.135 a 4.138 estão representados os ajustes dos resultados experimentais obtidos ao modelo cinético. Verificou-se que, tal como para os outros dois tipos de plásticos estudados, os resultados obtidos através do modelo se ajustam bem aos resultados experimentais permitindo explicar satisfatoriamente os diversos resultados experimentais obtidos na pirólise de PS.

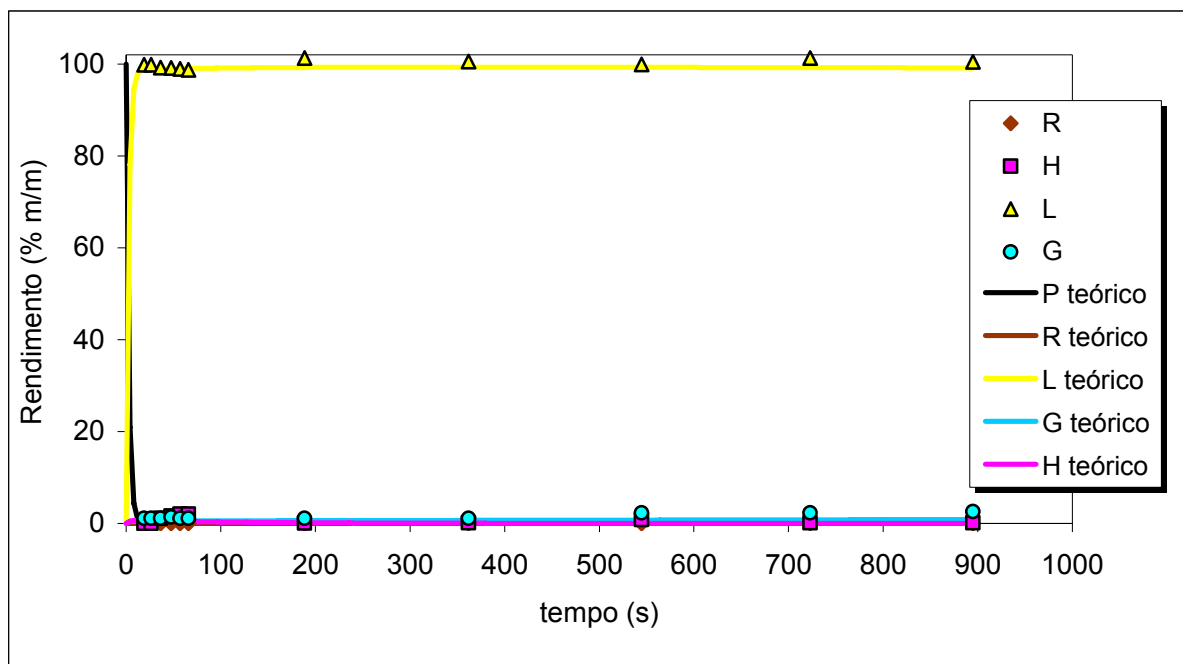


Figura 4.135. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 350°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

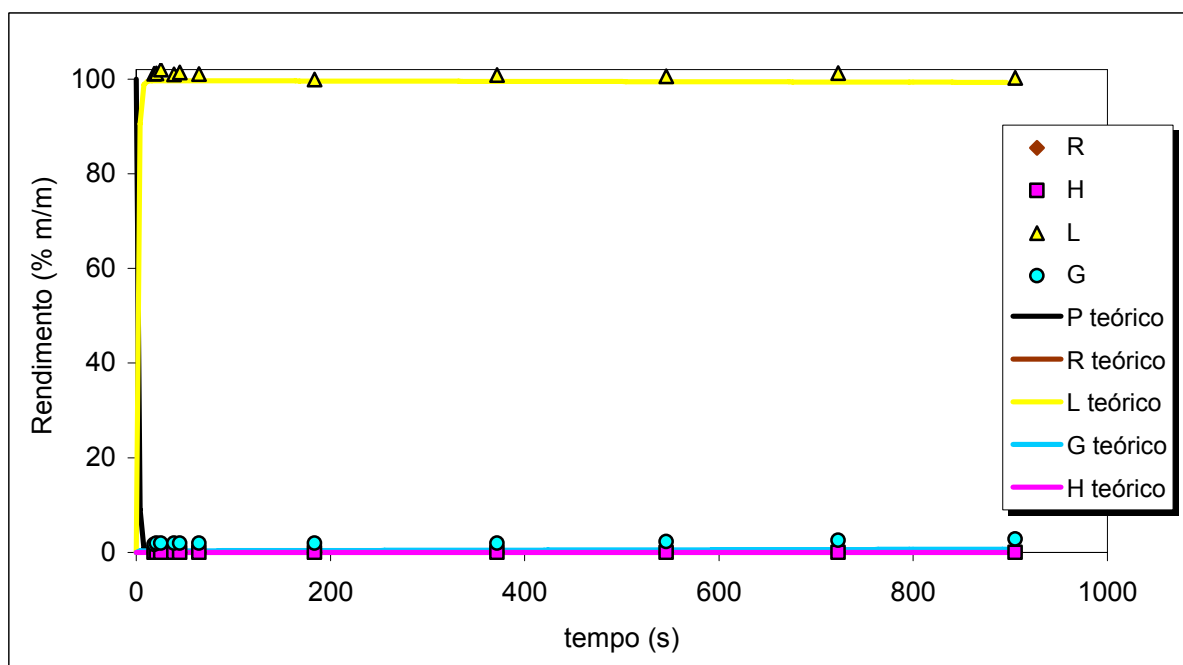


Figura 4.136. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 380°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

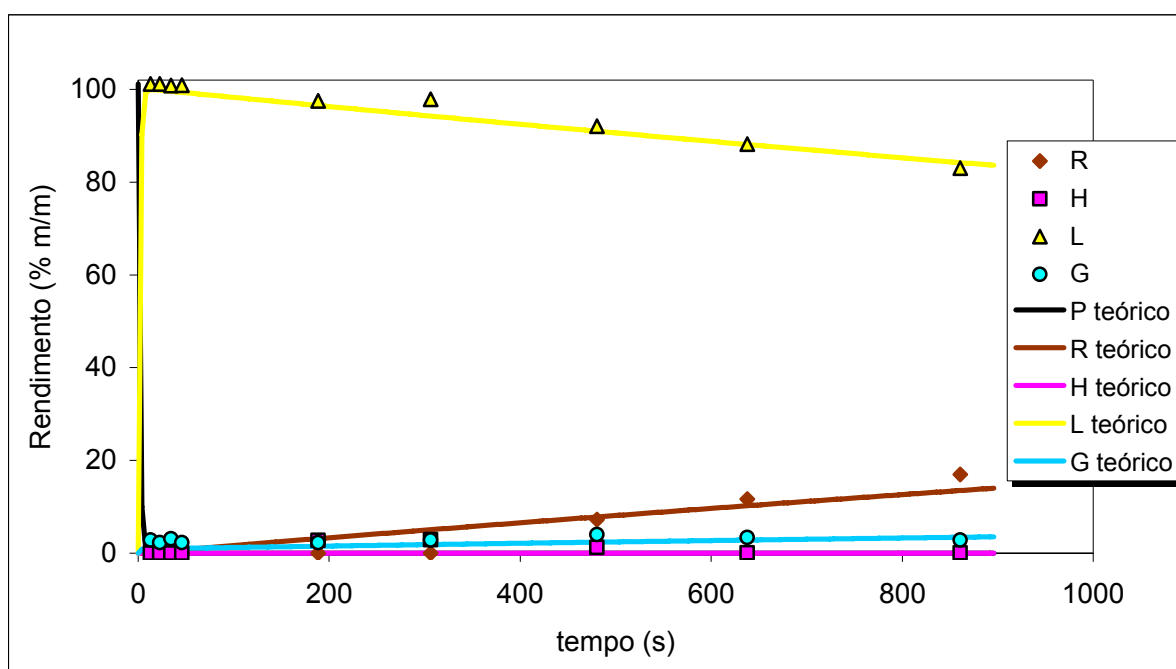


Figura 4.137. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 400°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

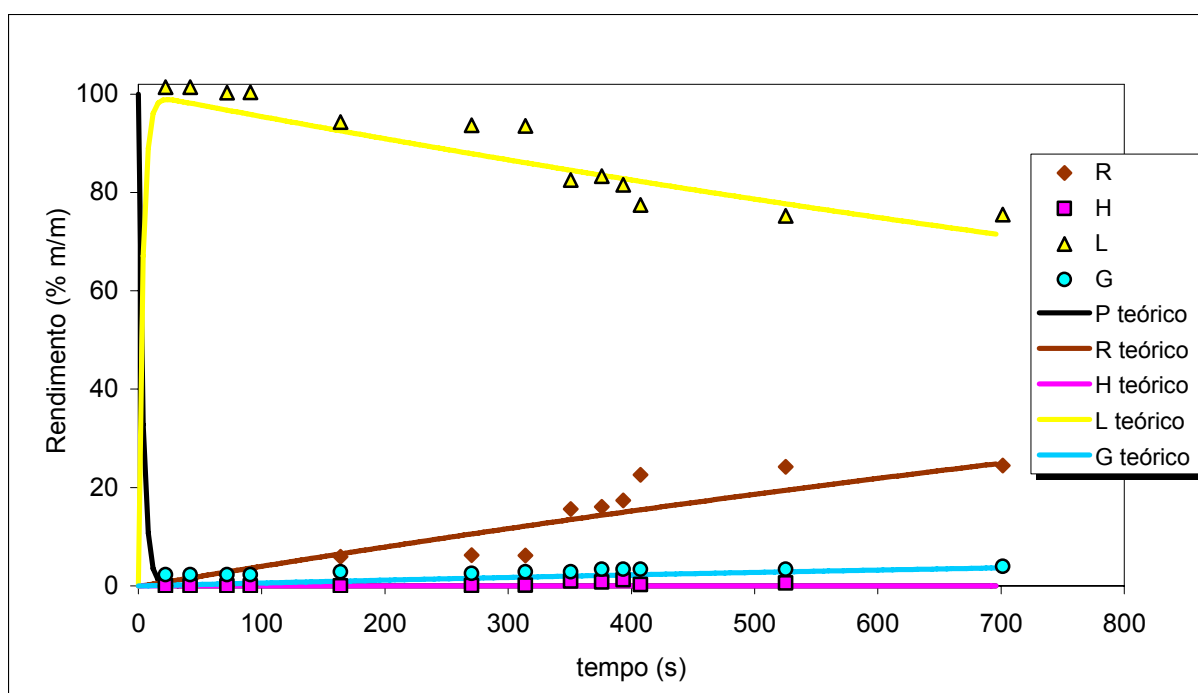


Figura 4.138. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de PS. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

Após o cálculo das constantes de velocidade, verificou-se que alguns dos passos propostos no esquema reaccional apresentado na Figura 4.134 provavelmente não ocorreram, uma vez que o valor das constantes destas reacções foi zero ou muito próximas de zero. Estes passos variaram consoante a temperatura, tornando-se, o esquema reaccional inicialmente proposto mais simplificado para temperaturas mais elevadas. Assim na Figura 4.139 são apresentados os esquemas modificados para as diferentes temperaturas.

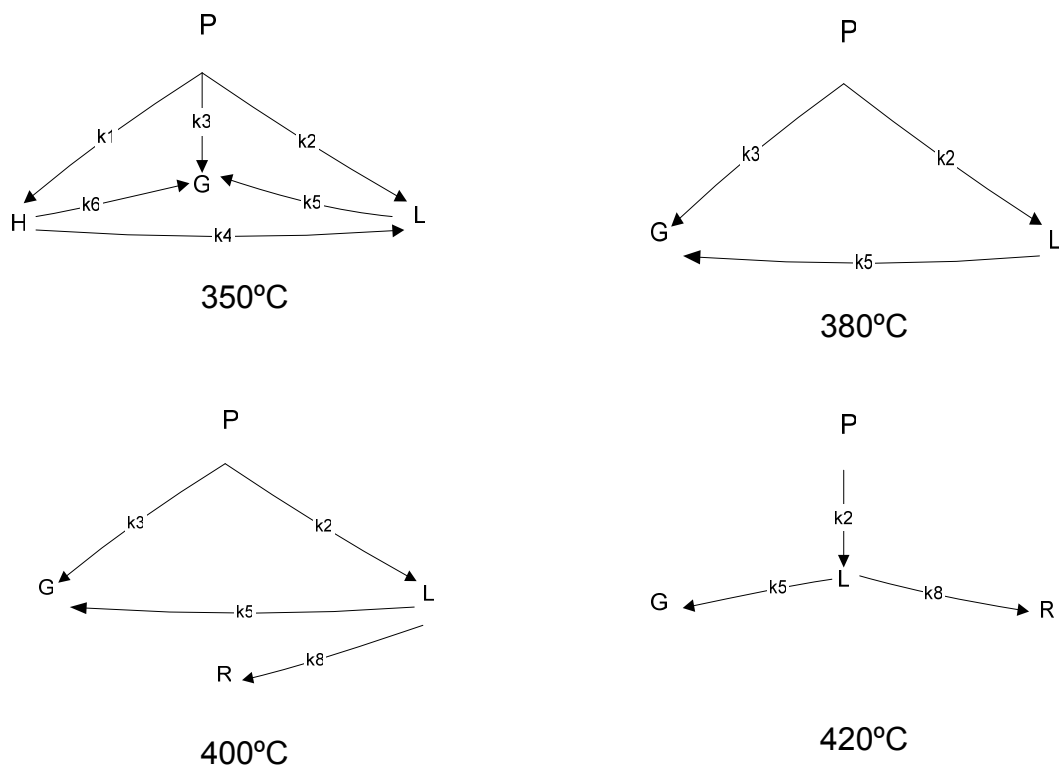


Figura 4.139. Esquema reaccional da pirólise de PS a 350, 380, 400 e 420°C.

Estes esquemas reaccionais demonstram que à temperatura mais baixa testada, o polímero inicial converteu-se directamente em três fracções, líquido pesado, líquido leve e compostos gasosos. O líquido leve também foi formado, embora em menor percentagem, por quebra das ligações dos compostos que constituíam a fracção dos líquidos pesados. Os compostos gasosos também tiveram origem na quebra das ligações carbono-carbono dos compostos constituintes da fracção de líquido leve e de líquido pesado.

A 380°C e a 400°C, o PS parece ter sido apenas convertido em líquido leve e compostos gasosos, deixando de ser formada a fracção de líquido pesado. No entanto, a 400 e a 420°C foi detectada uma nova fracção (sólida). Esta fracção foi formada apenas a temperatura

mais elevadas (400 e 420°C) e teve origem, provavelmente, a partir das reacções entre os compostos que constituem a fracção de líquido leve, as quais podem ter originado compostos de maior massa molecular, sólidos às condições de PTN. A estas três temperaturas, o líquido leve parece ter sido formado por conversão directa do polímero inicial, a partir da quebra das ligações carbono-carbono da cadeia polimérica e não por quebra de ligações de compostos intermediários (moléculas mais pesadas) inicialmente formados. À temperatura mais elevada testada (420°C), o PS parece ter-se convertido totalmente em líquido leve, tendo sido a fracção gasosa, provavelmente, formada por quebra das ligações dos compostos da fracção de líquido leve.

Através da análise dos resultados experimentais pôde-se verificar que a formação de líquido leve na pirólise de PS foi sempre bastante elevada, cerca de 100% para qualquer das temperaturas testadas e para tempos de reacção muito baixos. Os resultados obtidos para as duas temperaturas mais baixas testadas (350°C e 380°C) foram muito semelhantes. Para estas duas temperaturas, não houve formação de resíduo sólido e o líquido pesado só se formou a 350°C, mas em rendimentos muito baixos (inferiores a 2,1% m/m). Para as outras duas temperaturas, 400°C e 420°C, a formação de líquido leve diminuiu e o líquido pesado e a fracção sólida aumentaram com o tempo de reacção. Esta diminuição no rendimento de líquido leve foi mais significativa (24,8%) para a temperatura mais elevada (420°C), tendo-se iniciado a partir dos 90,85s e parece ter terminado aos 525s, pois para o tempo de reacção mais longo (701,4s), o rendimento de líquido leve manteve-se aproximadamente constante. A 400°C este decréscimo na fracção de líquido leve foi de 17,7% e deu-se a partir dos 65s. A fracção sólida só foi detectada a temperaturas e tempos de reacção mais elevados. No ensaio a 400°C o seu valor aumentou de 0% (m/m) aos 306s para 7,3% (m/m) aos 481s, atingindo 17% (m/m) após 861s de reacção. Quando se utilizou a temperatura de 420°C esta fracção foi detectada a um tempo de reacção menor (164s), aumentando o seu valor de 6,0% para 24,5% (m/m). Isto significa que quanto maior a temperatura utilizada maior foi o aumento do resíduo e menor o tempo de reacção a que este foi detectado. O líquido pesado foi sempre detectado em rendimentos muito baixos (inferiores a 3% m/m). Estes resultados parecem indicar que, ao contrário do verificado na pirólise de PE e de PP, as reacções entre as moléculas, mais leves, inicialmente formadas, originando moléculas mais pesadas (sólidas a condições de PTN) parecem ter sido favorecidas a temperaturas e tempos de reacção mais elevados. Tal como verificado para a pirólise de PP a 440°C, quando estas reacções endotérmicas estavam a decorrer observou-se uma diminuição significativa da temperatura no interior das autoclaves, mesmo continuando o forno ligado, o que poderá significar que a energia necessária para estas terem ocorrido foi bastante alta, o que explica o facto destas só se terem verificado a temperaturas de reacção elevadas. No entanto, na

pirólise de PS a 420°C, foi possível testar tempos de reacção mais elevados uma vez que apesar da temperatura ter descido até 401° C voltou a subir de imediato. Foi calculado o rendimento e analisados os produtos obtidos em diversos pontos deste perfil de temperatura, isto é, antes de se ter verificado a descida da temperatura (22s e 42s), em diferentes momentos dessa descida (71s, 91s e 164s), durante a nova subida da temperatura (270s e 314s) e quando foi atingida novamente a temperatura de 420°C (351s a 701s). Verificou-se que nos quatro primeiros pontos (antes e durante a descida da temperatura até 403°C), não houve alteração significativa na distribuição dos produtos, o que poderá indicar que durante este tempo, as reacções de combinação das moléculas mais leves poderiam ainda não ter ocorrido. No entanto, quando foi atingida a temperatura de 401°C (164s) foi observada uma descida na fracção de líquido leve e foi detectada a presença da fracção sólida (6%), o que poderá ser indicativo de entre os 91s e os 164s terem ocorrido reacções altamente endotérmicas, o que poderá explicar a descida da temperatura, formando-se moléculas com maior peso molecular (compostos sólidos). Após a formação destes compostos, verificou-se uma nova subida da temperatura em que não foram detectadas alterações significativas no rendimento dos produtos. Quando foi atingida, novamente, a temperatura de 420°C (351s), voltou-se a observar uma diminuição no rendimento dos líquidos leves (18,5%) e um aumento significativo no rendimento da fracção sólida com o aumento do tempo de reacção até 525s, (como já foi referido), o que poderá dever-se, talvez, a terem ocorrido novamente reacções (mas necessitando de menor energia) entre os compostos que constituíam a fracção de líquido leve, formando-se, novamente, compostos com peso molecular mais elevado.

Para todas as temperaturas testadas o rendimento da fracção gasosa aumentou, quase linearmente, com o tempo de reacção. No entanto, a quebra das moléculas inicialmente formadas para originar compostos ainda mais leves (gases), não parece ter sido favorecida, uma vez que o rendimento da fracção gasosa obtido foi sempre inferior a 4% (m/m), tendo este valor sido atingido a temperaturas mais elevadas. Este baixo rendimento de compostos gasosos, talvez, possa ser explicada pela estrutura aromática deste plástico, uma vez que os radicais intermediários gerados no curso da reacção da pirólise de PS podem ter ligações mais estáveis e logo com menor tendência a serem quebradas para formarem compostos de baixa massa molecular, que seriam gasosos em condições normais de pressão e temperatura.

Para temperaturas mais baixas (350 e 380°C), o produto formado, quase na totalidade, foi o líquido leve, o que está de acordo com o valor mais elevado da constante de velocidade de formação destes compostos a partir do PS (k_2). Isto é, a baixas temperaturas, a fracção de

líquidos leves parece ter sido formada, quase na totalidade, por conversão directa do PS. Uma pequena percentagem destes compostos também poderá ter sido devida à quebra de ligações dos compostos pesados inicialmente formados por quebra da cadeia polimérica. No entanto, quer a constante de velocidade de formação dos compostos pesados a partir do PS (k_1), quer a de formação do líquido leve a partir do pesado (k_4) são muito inferiores a k_2 , o que poderá indicar que, a baixas temperaturas, os compostos leves foram formados directamente a partir da quebra da cadeia polimérica do PS. As constantes de velocidade obtidas para as outras reacções foram bastante baixas o que poderá, mais uma vez, ser indicativo da conversão, quase total, do PS em líquido leve, ter sido favorecida a baixas temperaturas. Para temperaturas mais elevadas (400 e 420°C) detectou-se a formação de um sólido, como já foi referido, cujo rendimento aumentou com o tempo de reacção. Estes resultados, parecem indicar que este sólido deverá ter sido formado através de reacções entre as moléculas de menor massa molecular inicialmente formadas, que ao combinarem-se dariam origem a compostos de maior massa molecular, que seriam sólidos às condições de PTN. Assim, o sólido deverá ter sido formado por conversão directa a partir do líquido leve, uma vez que esta constante de velocidade (k_8) é superior à da conversão do líquido pesado em sólido (k_7). Estas reacções parecem ter sido favorecidas pelo aumento, quer da temperatura, quer do tempo de reacção. Estes sólidos poderão, talvez, dever-se à presença do anel aromático na estrutura do PS, cujas ligações são mais estáveis e por isso menos prováveis de se quebrarem, não favorecendo assim, o “cracking” de mais ligações nas moléculas dos compostos inicialmente formadas mas favorecendo, pelo contrário, a sua recombinação, levando à formação de moléculas de massa molecular mais elevada, nomeadamente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), que seriam sólidos à temperatura e pressão normais. Williams et al. [136] analisaram em detalhe a composição dos líquidos produzidos por pirólise de PS e verificaram a presença de PAHs nos produtos da pirólise.

A formação de gases directamente a partir da quebra da cadeia polimérica do PS parece ter sido favorecida para as temperaturas de 350, 380 e 400°C, sendo k_3 bastante maior que k_5 e k_6 . No entanto, para a temperatura mais elevada testada, a fracção gasosa parece ter sido formada apenas a partir da fracção de líquidos leves, uma vez que k_3 foi zero a esta temperatura. O valor de k_6 é sempre muito baixo, zero ou próximo de zero, o que poderá indicar que a formação de compostos gasosos a partir da quebra das ligações dos compostos mais pesados inicialmente formados (líquidos pesados) não foi favorecida.

Com o objectivo de calcular a energia de activação e o factor pré-exponencial dos vários passos representados no esquema reaccional proposto, foi representada a dependência das

constantes de velocidade de reacção com a temperatura, assumindo que esta segue a equação de Arrhenius. No entanto, como pode ser observado na Figura 4.140, as constantes de velocidade não exibem uma dependência linear com a temperatura, para além de que houve passos reaccionais para os quais apenas se dispunha de um (reacções 1 e 4) e de dois valores de k (reacção 8), devido aos outros determinados serem nulos. Assim a energia de activação e o factor pré-exponencial não puderam ser calculados. No entanto, estes valores talvez pudessem ter sido determinados se se dispusessem de um número superior de pontos experimentais. Não foi possível testar mais temperaturas uma vez que, o trabalho efectuado anteriormente [201] demonstrou que abaixo de 350°C não foram obtidos compostos líquidos e acima dos 420°C a conversão do PS em compostos líquidos diminuiu significativamente.

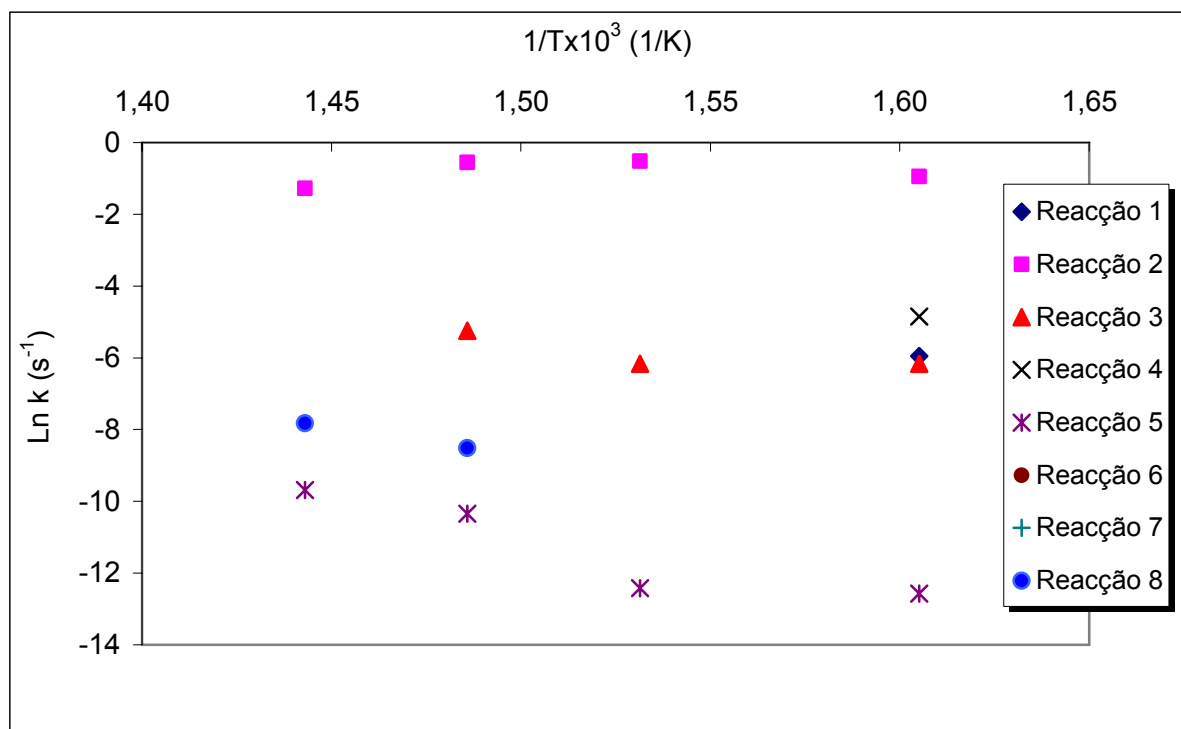


Figura 4.140. Gráfico da equação de Arrhenius dos parâmetros cinéticos da pirólise de PS.

Os valores das energias de activação apresentados na literatura são, maioritariamente, baseados em estudos de TGA e referem-se às energias de activação globais da degradação térmica do PS. As energias de activação propostas por Simard et al. [170], Bockhorn et al. [175], Bouster et al. [164], e Faravelli et al. [154] foram respectivamente, 166, 172, 180 e 197 kJmol⁻¹.

O único estudo encontrado em que os parâmetros cinéticos da pirólise de PS não foram calculados com base em estudos TGA, foi realizado Aguado et al. [133] em que a energias de activação da degradação térmica foram determinada por três métodos diferentes com o objectivo de comparar os valores obtidos utilizando diferentes processos de conduzir a pirólise. Para tal, os autores basearam-se em análises de TGA, em ensaios num micro-reactor com uma velocidade de aquecimento muito alta e em ensaios num reactor de leito fluidizado de forma cónica. Através da análise termogravimétrica foram obtidos, neste estudo, energia de activação de $207 (\pm 10) \text{ kJmol}^{-1}$ a temperaturas entre 340 e 365°C e para temperaturas entre 365 e 390°C determinaram valores de $227 (\pm 12) \text{ kJmol}^{-1}$ e de $223 (\pm 11) \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente. Quando os autores utilizaram o micro-reactor a 500, 550 e 600°C, a energia de activação calculada foi de 83 kJmol^{-1} e para o reactor de cónico obtiveram uma E_a de 123 kJmol^{-1} . Os valores determinados por TGA foram consideravelmente diferentes dos obtidos utilizando os dois tipos de reactores, o que parece indicar que os valores das energias de activação dependem fortemente da forma como os resultados experimentais são obtidos [133].

4.3.4.2. Estudo cinético da composição dos produtos

A composição dos produtos na fracção gasosa foi determinada, tendo sido detectados alcanos e alcenos desde metano até compostos com cinco átomos de carbono. Também foi detectada a presença de hidrogénio, mas apenas quando foi utilizada a temperatura mais elevada (420°C), não tendo a sua percentagem ultrapassado 4,5% (v/v). O efeito da temperatura e do tempo de reacção na distribuição relativa de alcanos e alcenos gasosos não foi clara, como se pode verificar nas Figuras 4.141 e 4.142.

A fracção líquida era, maioritariamente, constituída por compostos aromáticos, nomeadamente, estireno, metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno. Também foram detectados benzeno, n-propilbenzeno, n-butilbenzeno, n-hexilbenzeno, n-octilbenzeno e n-decilbenzeno, mas em concentrações muito baixas (menores que 1% (v/v)), excepto para a temperatura mais baixa e tempos de reacção inferiores a 189s em que a concentração de n-octilbenzeno e n-decilbenzeno atingiu valores de 2,5% e 1,5% (v/v), respectivamente. A concentração de alcanos e alcenos detectada foi sempre inferior à dos compostos aromáticos. A concentração de alcanos foi sempre inferior a 15% (v/v), diminuindo o seu valor com o aumento do tempo de reacção para as três temperaturas mais elevadas testadas, como se pode observar na Figura 4.143. A 350°C e a tempos de reacção inferiores a 189s a concentração destes compostos foi bastante baixa. A concentração de alcenos foi sempre inferior a 1% (v/v), não havendo alteração significativa com o aumento do tempo de

reacção, por isso não foi apresentada a variação da concentração destes compostos com a temperatura e tempo de reacção. A concentração de compostos aromáticos foi superior a 20% (v/v), excepto a 350°C quando foi usado um tempo de reacção inferior a 189s, como pode ser verificado na Figura 4.144. Nestes ensaios a percentagem de compostos identificados (alcanos e compostos aromáticos) foi bastante mais baixa, supondo-se que a fracção líquida obtida nestas condições seria constituída, maioritariamente, por compostos aromáticos de massa molecular mais elevada, possivelmente com mais de um anel benzénico, os quais não foram identificados. Estes resultados poderão indicar que a 350°C e a tempos de reacção abaixo dos 189s a degradação do PS ainda não tinha sido efectiva, tendo, a energia fornecida, sido suficiente para quebrar apenas algumas ligações, formando-se assim compostos com massa molecular mais elevada, que não foram identificados neste trabalho, pelas razões já descritas. O efeito do tempo de reacção na concentração destes compostos variou com a temperatura. À excepção dos ensaios atrás referidos (350°C e tempos de reacção inferiores a 189s), o valor mais baixo da concentração de compostos aromáticos foi obtido à temperatura mais elevada, o que poderá ser explicado pela conversão destes compostos aromáticos identificados, em compostos que poderão também ser compostos aromáticos, mas com uma massa molecular mais elevada, nomeadamente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que não foram contabilizados.

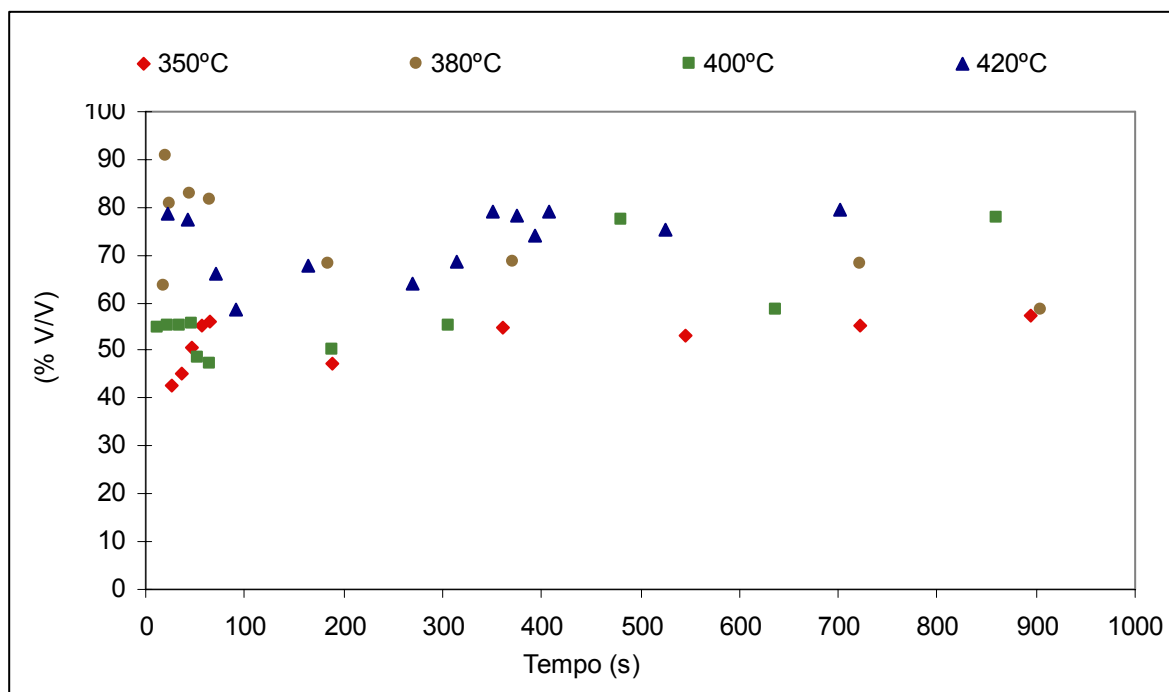


Figura 4.141. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de PS.

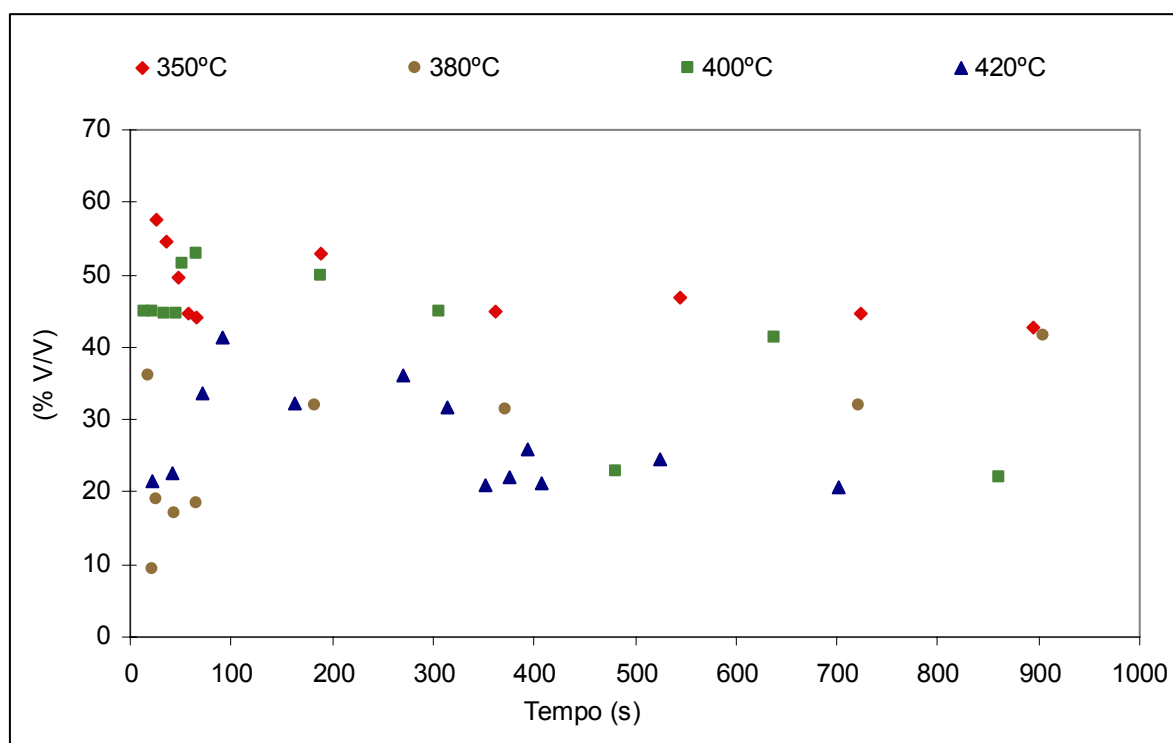


Figura 4.142. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcenos gasosos formados na pirólise de PS.

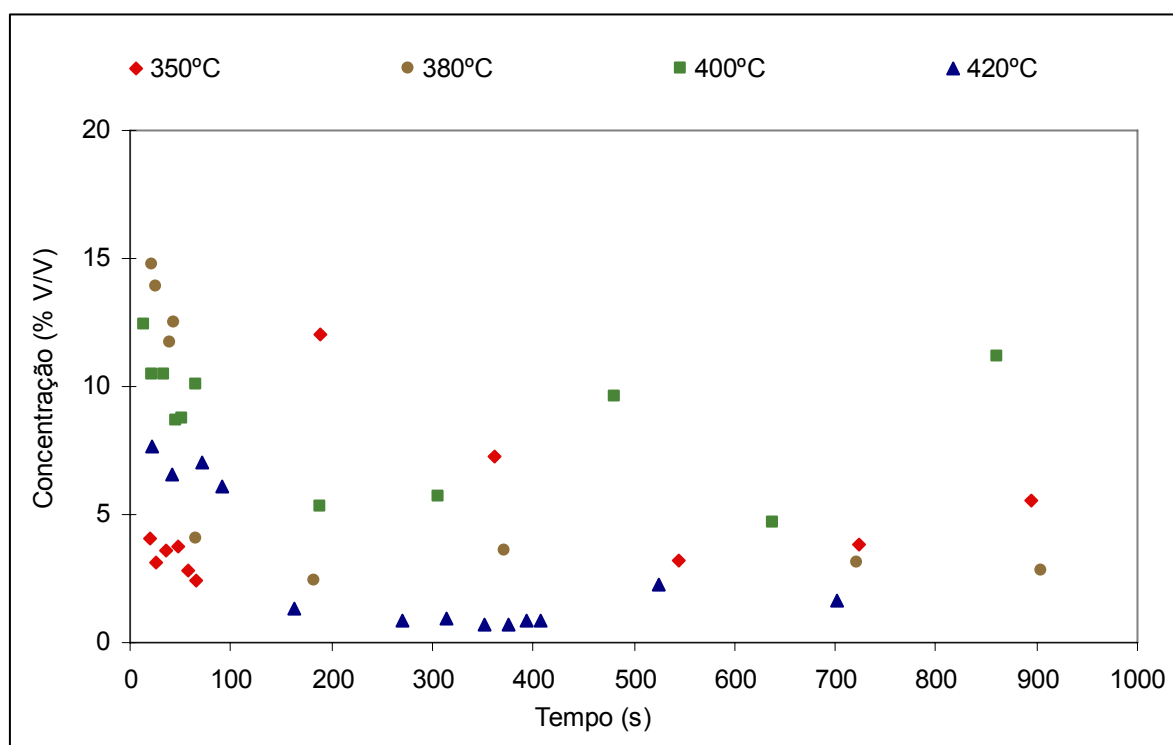


Figura 4.143. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de PS.

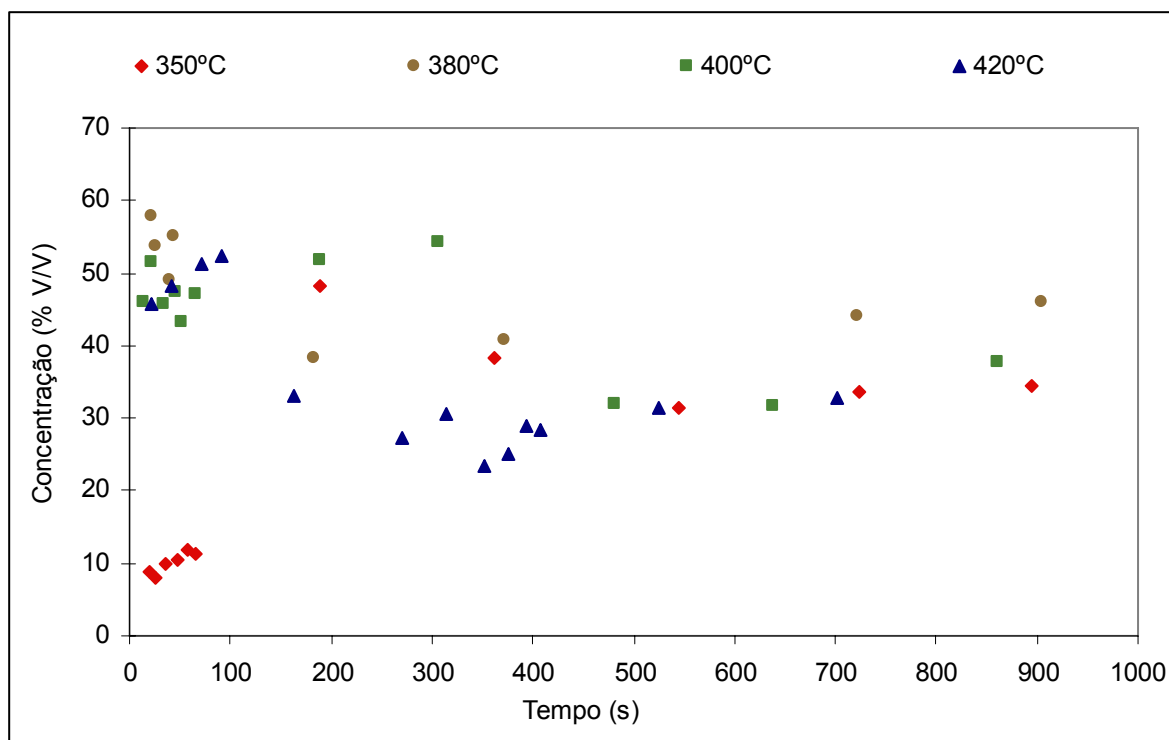


Figura 4.144. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos formados na pirólise de PS.

Não foi possível determinar os parâmetros cinéticos para a conversão directa do PS em alcanos e alcenos gasosos e alcanos, alcenos e aromáticos líquidos, uma vez que parece ter ocorrido uma alteração de mecanismo com a variação da temperatura.

Os produtos principais da pirólise de PS foram o estireno, o α -metilestireno, o tolueno, o etilbenzeno e o cumeno. Considerou-se importante para um melhor entendimento da pirólise de PS, apresentar a evolução da concentração destes compostos com o aumento do tempo e temperatura de reacção, uma vez que, ao contrário do verificado na pirólise de PE e de PP, foram identificados compostos presentes em concentrações bastante elevadas na fracção líquida da pirólise de PS. Nas Figuras 4.145 a 4.148, está apresentada essa evolução. Verificou-se uma maior concentração de estireno e α -metilestireno para temperaturas mais baixas e para tempos de reacção menores. No entanto, a 350°C e para tempos de reacção menores que 189s, os valores da concentração destes compostos foram bastante baixos, embora mesmo assim superiores às do tolueno, o etilbenzeno e o cumeno. Estes resultados poderão, talvez ser justificados, tal como já foi referido, pelo baixo grau de degradação do PS a esta temperatura, uma vez que a energia fornecida ao sistema, poderá

ter sido suficiente para quebrar apenas algumas ligações, formando-se assim compostos com massa molecular mais elevada. A diminuição na concentração de estireno e α -metilestireno com o aumento da temperatura e tempo de reacção foi acompanhada pelo aumento da concentração de etilbenzeno e cumeno. Esta evolução parece indicar que o estireno e o α -metilestireno são inicialmente formados, convertendo-se, à medida em que mais energia é fornecida ao sistema, em etilbenzeno e cumeno. A hidrogenação da ligação dupla do estireno e do α -metilestireno necessita de menos energia do que a do anel benzénico, podendo conseguir-se facilmente hidrogenar a cadeia lateral sem alterar o anel aromático [200], formando-se, assim, o etilbenzeno e o cumeno. O aumento na concentração de tolueno com o tempo de reacção foi menos significativo. As possíveis reacções que podem ocorrer durante a degradação térmica do PS estão apresentadas na Figura 4.149. Este conjunto de reacções está de acordo com o mecanismo de radicais livres iniciado por uma quebra aleatória da cadeia polimérica do PS proposto por vários autores [126, 135, 155, 164, 166-169, 184,185].

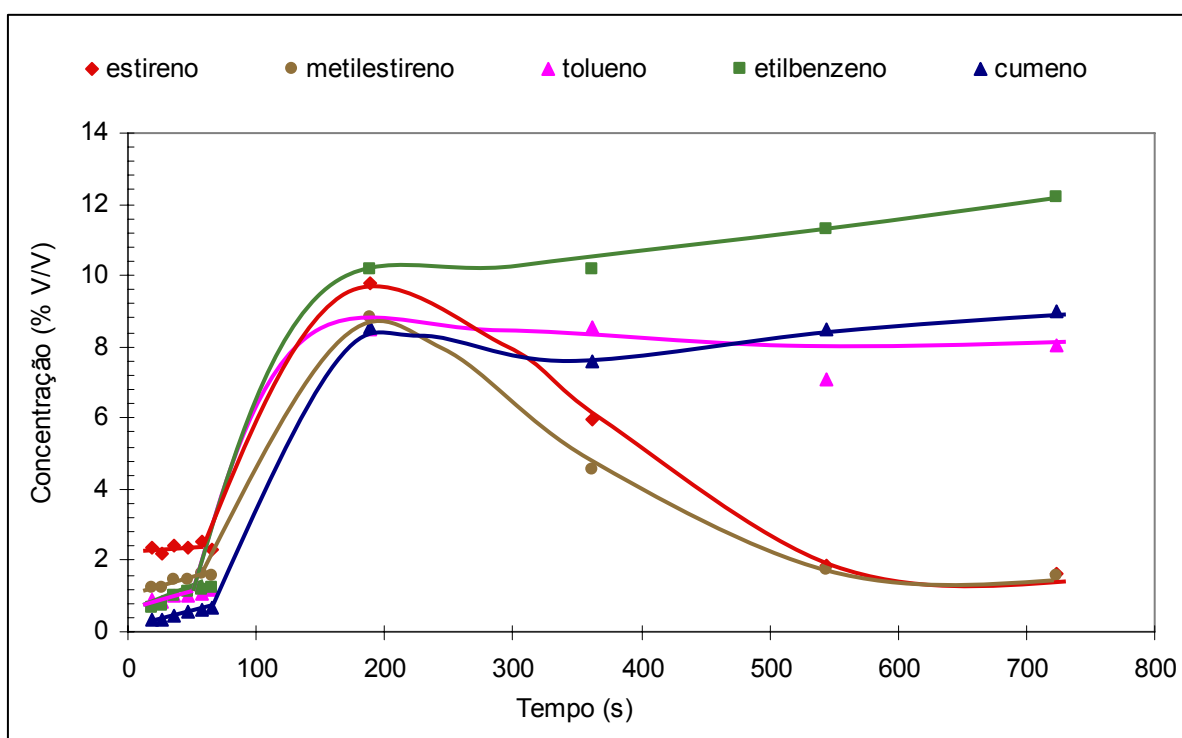


Figura 4.145. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 350°C.

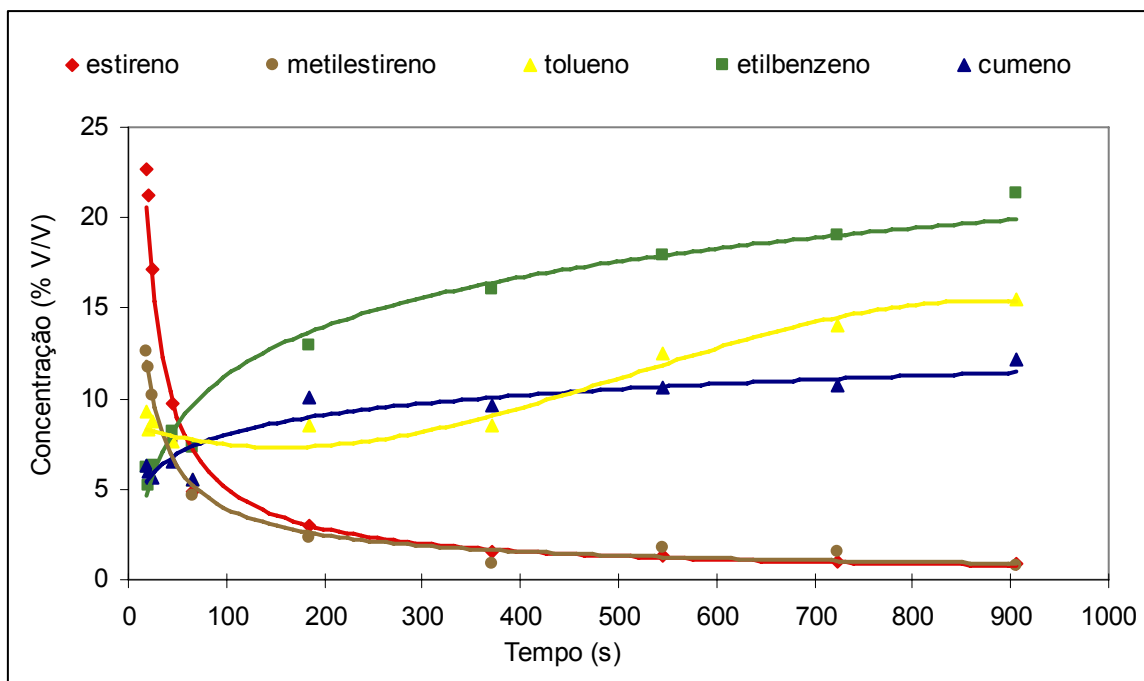


Figura 4.146. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 380°C.

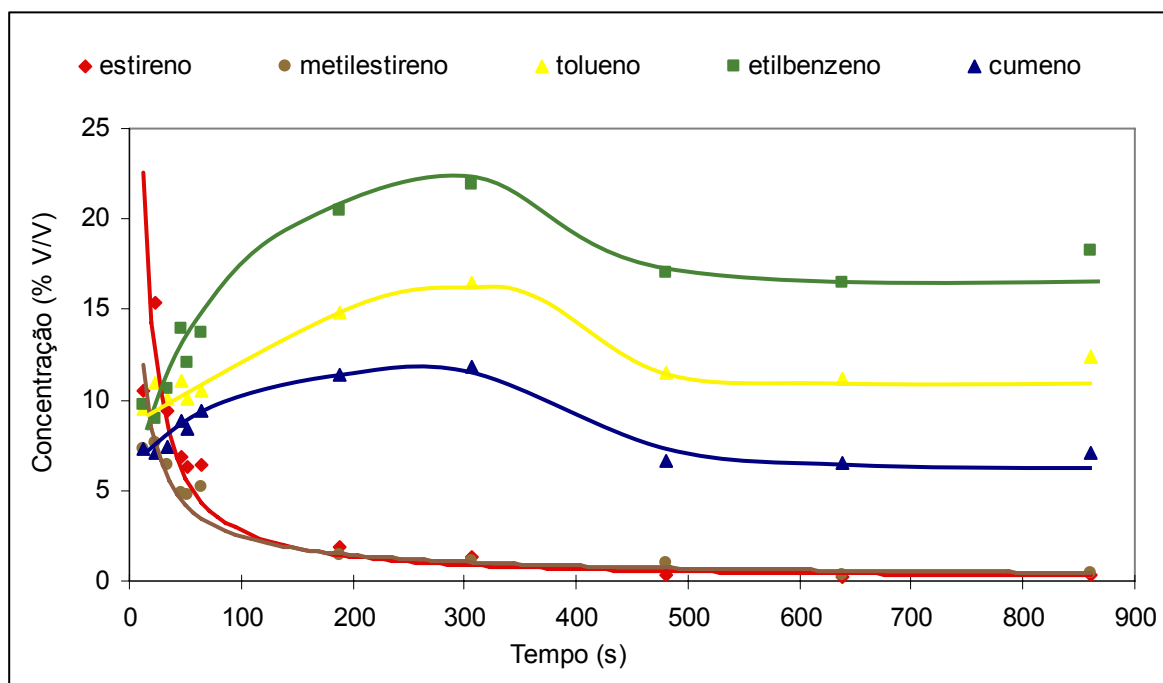


Figura 4.147. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 400°C.

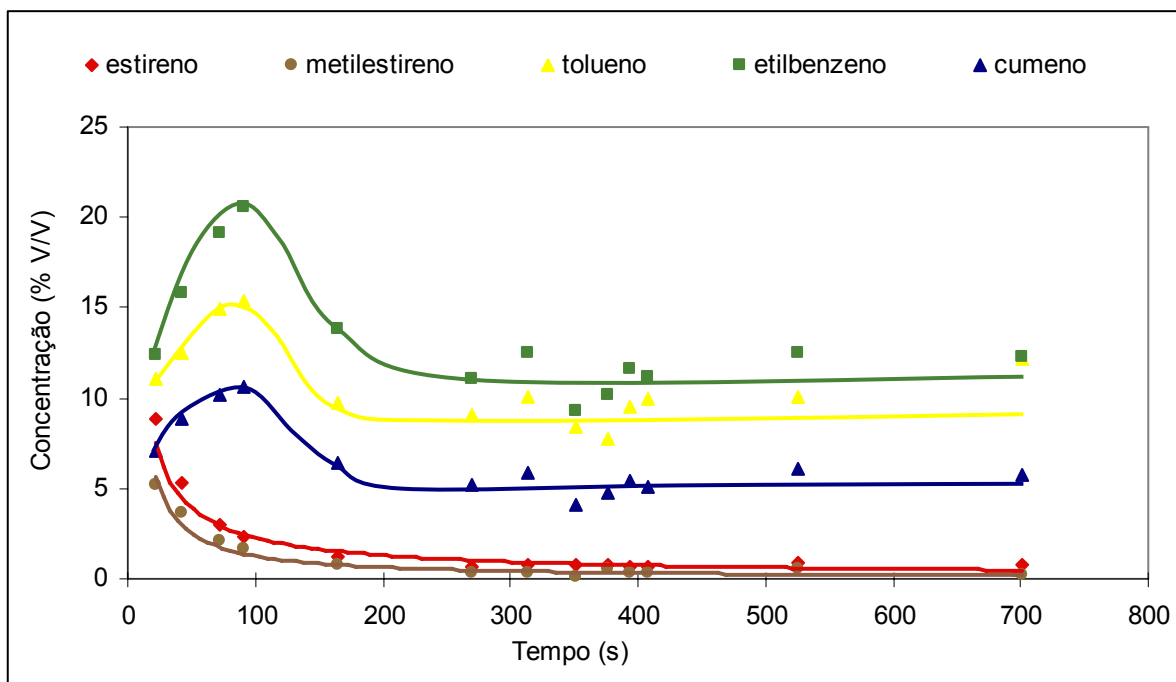


Figura 4.148. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise PS com o tempo de reacção, para uma temperatura de 420°C.

As primeiras reacções apresentadas, correspondem à quebra aleatória na cadeia polimérica. Esta quebra apresenta uma maior probabilidade de ocorrer em duas posições, como já foi referido no capítulo 4.2.4.3. uma vez que as ligações (1), (3), apresentadas na Figura 4.100, terão, provavelmente, a mesma probabilidade de serem quebradas, pois apresentam grupos vizinhos semelhantes. A quebra das ligações (1) ou (3) dão origem á formação de dois radicais, um primário (R_{p1}) e um secundário (R_{s1}), como pode ser observado na reacção (4.48).

Iniciação:

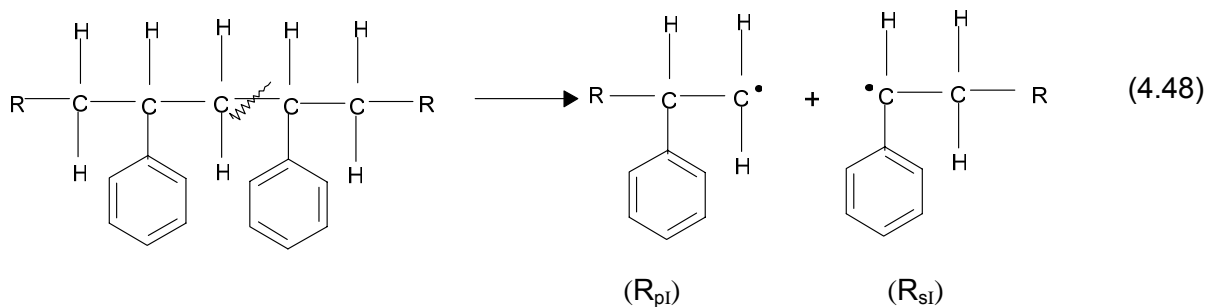
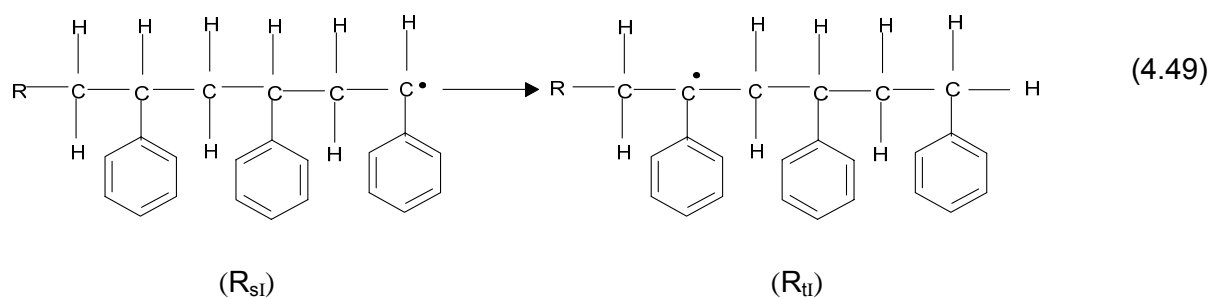
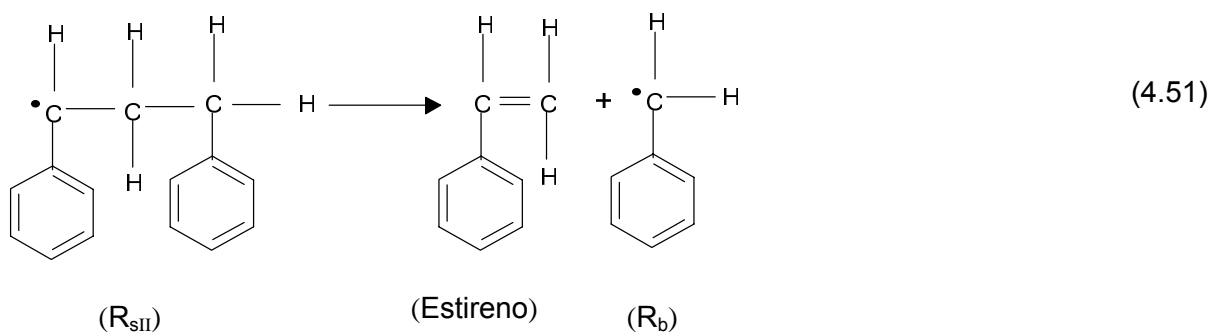
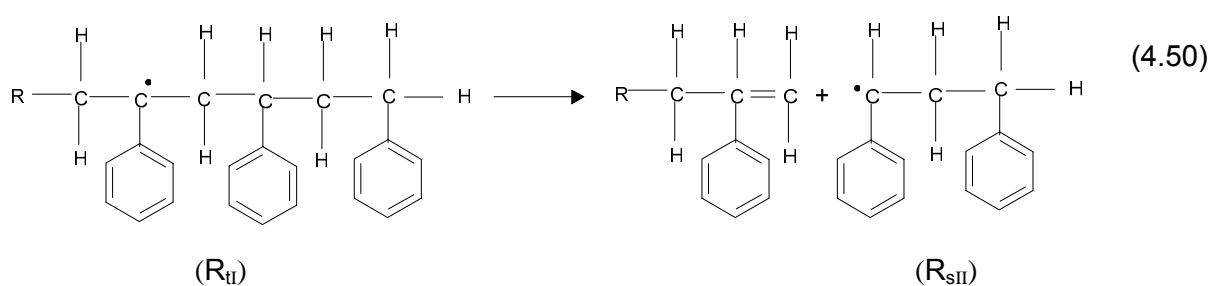


Figura 4.149. Mecanismo de degradação térmica do PS.

Transferência intramolecular de hidrogênio:



Cisão-β:



Transferência intramolecular de hidrogênio:

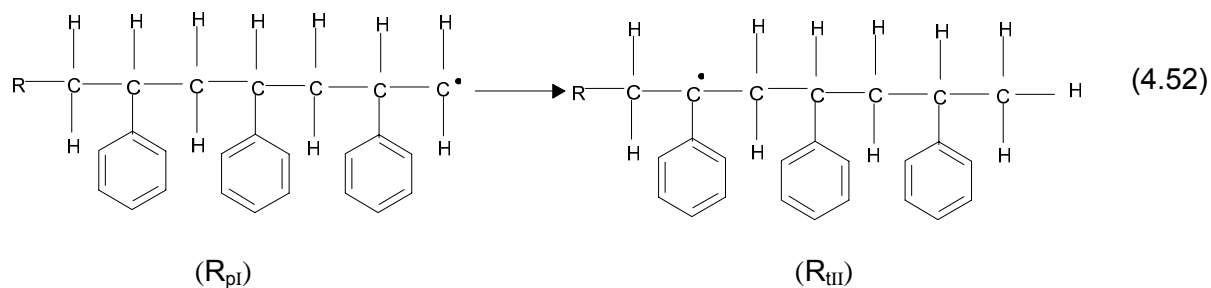
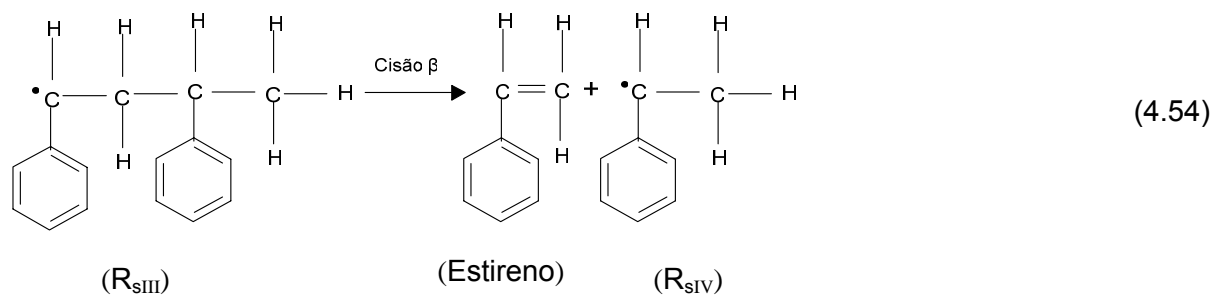
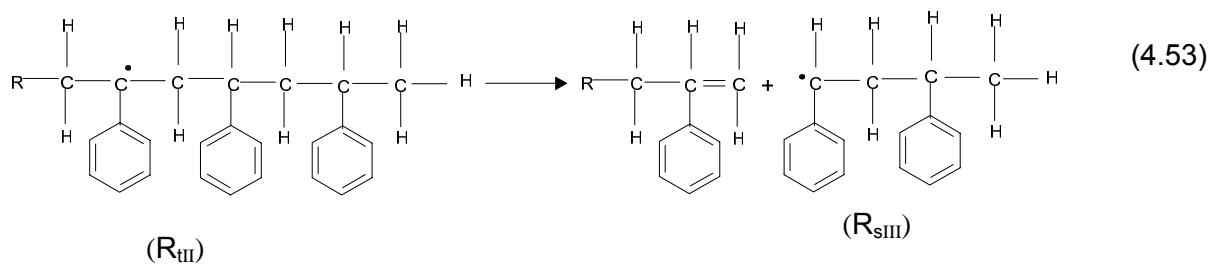
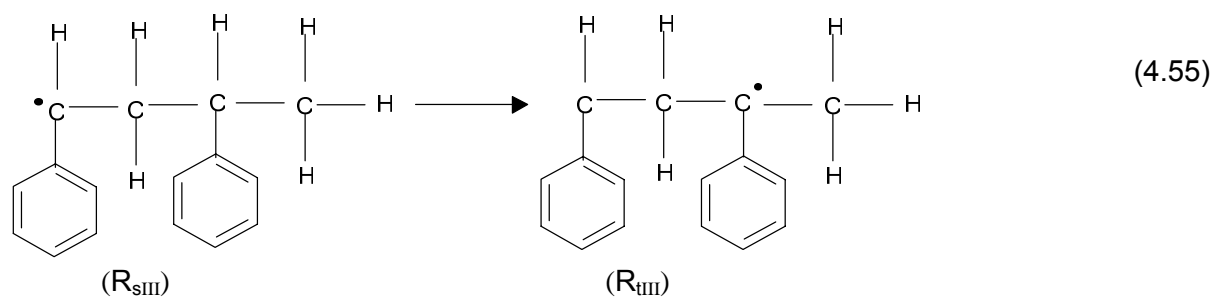


Figura 4.149. Mecanismo de degradação térmica do PS (continuação).

Cisão-β:



Transferência intramolecular de hidrogénio:



Cisão-β:

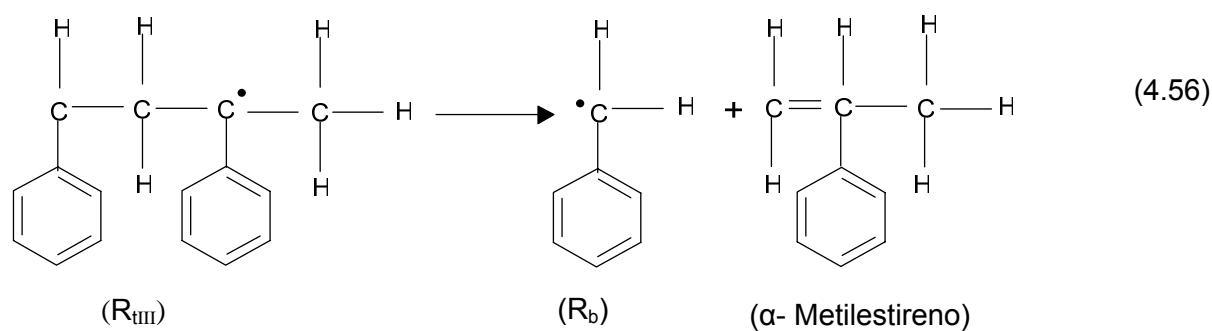
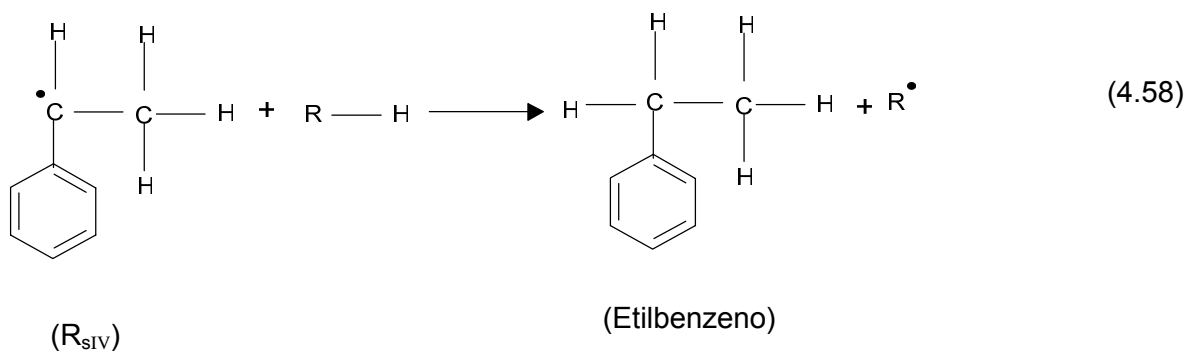
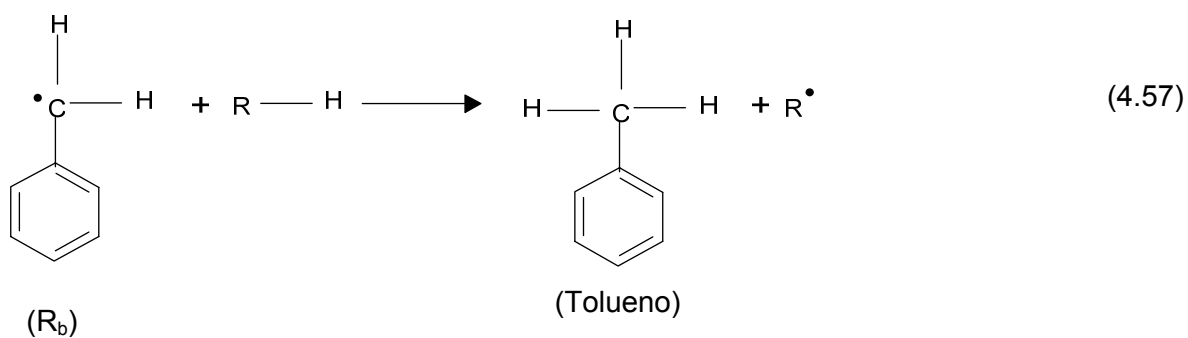


Figura 4.149. Mecanismo de degradação térmica do PS (continuação).

Transferência intermolecular de hidrogênio:



Hidrogenação:

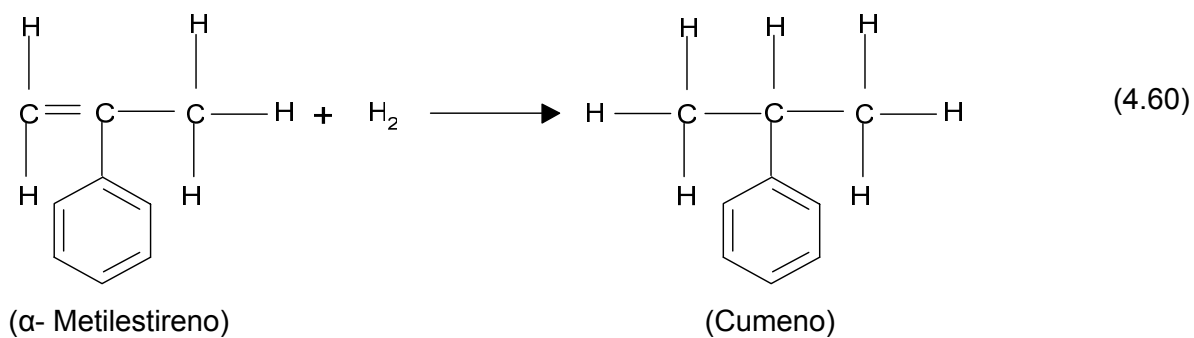
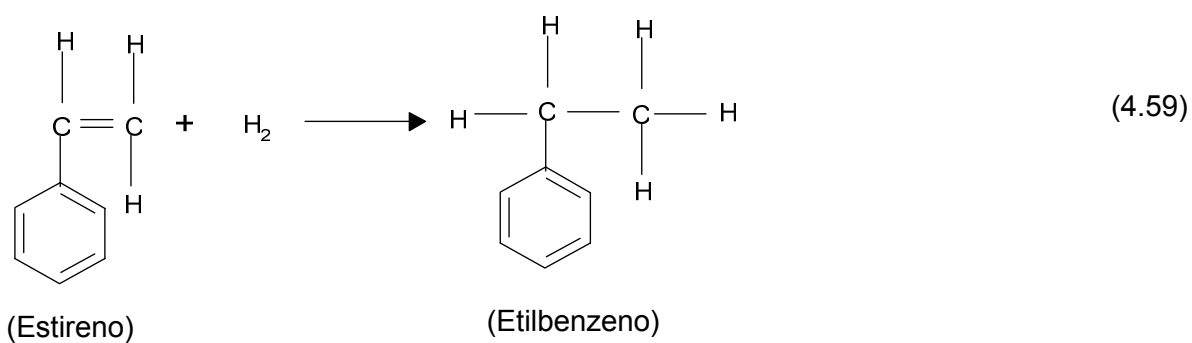


Figura 4.149. Mecanismo de degradação térmica do PS (continuação).

O radical secundário (Rs_I) poderá sofrer uma transferência intramolecular de um átomo de hidrogénio, provavelmente situado nos carbonos terciários, uma vez que estes são mais instáveis (4.49) formando-se um radical terciário (Rt_I), mais estável. Poderá ocorrer, neste novo radical (Rt_I), uma quebra de ligações na posição β , com a formação de outro radical secundário (Rs_{II}) e de um alcenilbenzeno (composto aromático insaturado) (4.50) [135]. Este radical (Rs_{II}) poderá sofrer uma cisão- β dando origem a um radical benzilo (Rb) e ao estireno (4.51) [135]. O radical primário (Rp_I), inicialmente formado na reacção (4.48), também poderá sofrer uma reacção de transferência intramolecular de um átomo de hidrogénio, dando origem a um radical terciário (Rt_{II}) (4.52). Neste novo radical (Rt_{II}), poderá ocorrer uma quebra de ligações na posição β , levando à formação de um alcenilbenzeno e de um novo radical secundário com menos um grupo fenilo (Rs_{III}) (4.53) [135]. Poderão ocorrer duas reacções com este radical (Rs_{III}), ou uma cisão na posição β originando o estireno e um radical secundário (Rs_{IV}) (4.54) ou uma transferência intramolecular de um átomo de hidrogénio, formando-se um novo radical terciário (Rt_{III}) (4.55) [135]. Este novo radical (Rt_{III}) poderá sofrer uma cisão na posição β originando a formação do α -metilestireno e de um radical benzilo (4.56) [135]. O radical benzilo (4.51 e 4.56) e o radical secundário (Rs_{IV}) (4.54) formados poderão sofrer uma transferência intermolecular de um átomo de hidrogénio originando o tolueno (4.57) e o etilbenzeno (4.58) [135]. Poderá ocorrer uma reacção de adição de um átomo de hidrogénio ao estireno e o α -metilestireno formados originando o etilbenzeno (4.59) e o cumeno (4.60) [135].

Os resultados obtidos por Schröder et al. [134] ao estudarem a degradação térmica do PS, num sistema fechado, à temperatura de cerca de 300°C, são concordantes com o mecanismo reaccional anteriormente descrito (Figura 4.149), tendo estes autores também verificado que o estireno e o α -metilestireno não eram produtos estáveis, mas que o tolueno, o etilbenzeno e o cumeno eram. Estes autores concluíram que o estireno era um produto primário, formado quase instantaneamente e cuja concentração diminuía com o aumento do tempo de degradação; o α -metilestireno era um produto intermediário, o qual aumentava até atingir um máximo de concentração, diminuindo em seguida até se aproximar do zero quando conversões mais elevadas eram atingidas; o tolueno, o etilbenzeno e o cumeno eram produtos finais estáveis, cuja concentração aumentava com o tempo de reacção até atingir um valor limite. Carniti et al. [135] também obtiveram como produtos principais da degradação térmica do PS, o tolueno, o etilbenzeno e o cumeno, cuja concentração aumentava com o tempo de reacção, detectando, igualmente, estireno e α -metilestireno, mas em menores percentagens, diminuindo estas com o aumento do tempo de reacção. Neste estudo [135] foram utilizados reactores de forma tubular, em vidro com 2 mm de

diâmetro interno carregados com 200 mg de PS em pó. As condições experimentais utilizadas foram temperaturas de 360, 380, 400 e 420°C e tempos de reacção entre 10 e 310 minutos. A utilização, por estes autores, de tempos de reacção bastante superiores aos utilizados neste trabalho poderão explicar o facto de terem observado, independentemente da temperatura, concentrações de estireno e α -metilestireno menores que as de tolueno, etilbenzeno e cumeno. A presença de benzeno também foi detectada, mas em quantidades muito baixas. Carniti et al. [135] apresentaram a razão de concentração estireno/etilbenzeno e α -metilestireno/cumeno a diferentes temperaturas (360, 380, 400 e 420°C) em função do tempo de degradação, verificando que esta razão aumentava exponencialmente com o tempo e os valores máximos do estireno e do α -metilestireno eram atingidos mais rapidamente à medida que a temperatura aumentava. Resultados semelhantes a estes também foram observados neste trabalho, como se pode verificar nas Figuras 4.150 e 4.151.

Para temperaturas mais elevadas, 400 e 420°C, a partir dos 306,2s e 90,8s respectivamente, verificou-se também uma diminuição na concentração de tolueno, etilbenzeno e cumeno. Esta diminuição poderá dever-se à conversão destes em compostos aromáticos mais pesados, não identificados, uma vez que foi coincidente com o aumento da formação de compostos sólidos e com a diminuição da fracção de líquido leve.

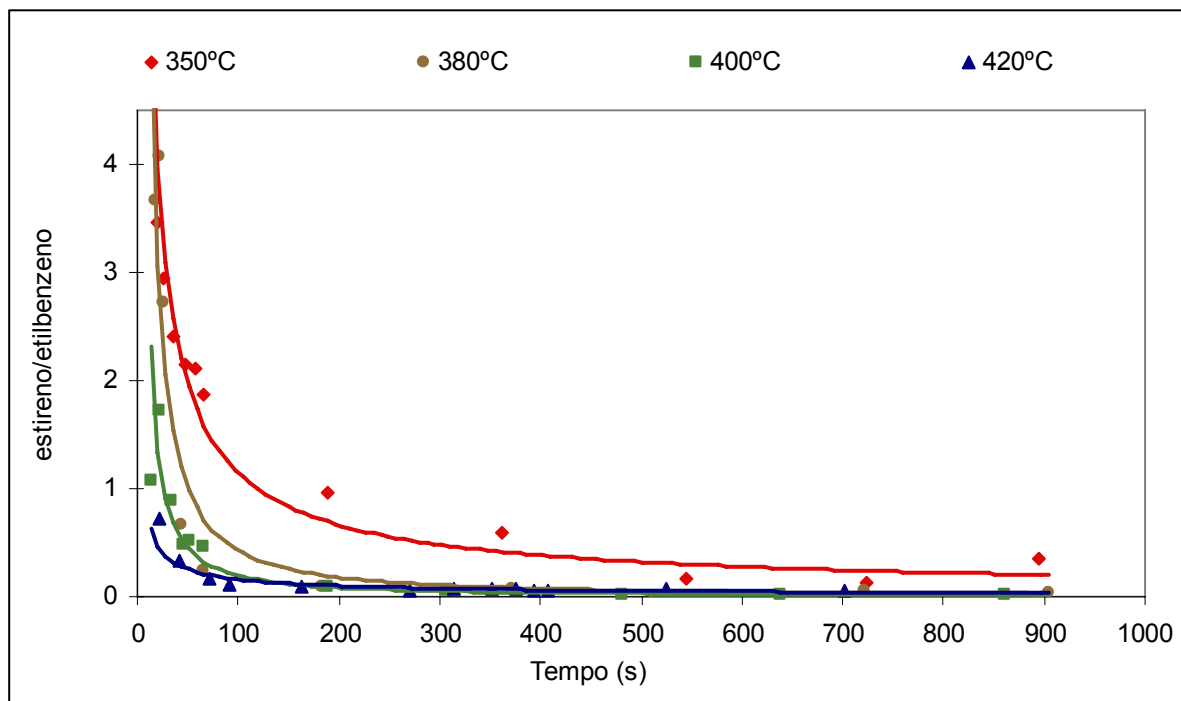


Figura 4.150. Razão da concentração estireno/etilbenzeno em função do tempo de reacção para diferentes temperaturas.

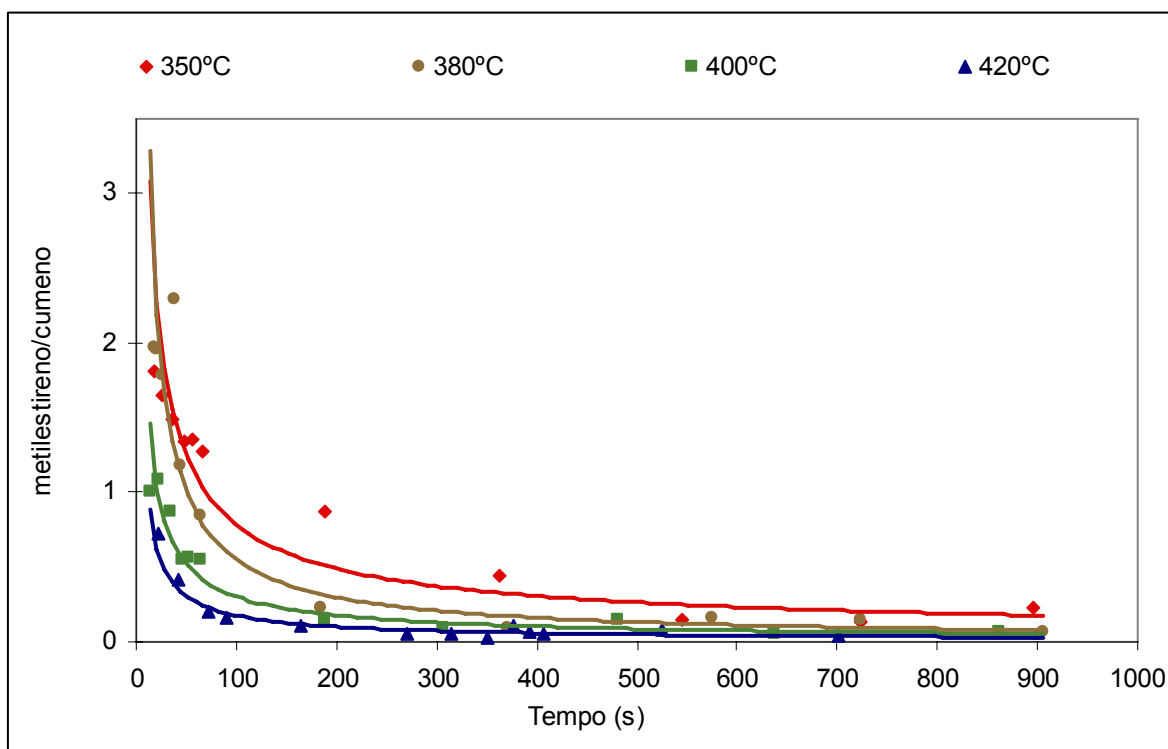


Figura 4.151. Razão da concentração α -metilestireno/cumeno em função do tempo de reacção para diferentes temperaturas.

Esta conversão poderá ter lugar segundo duas reacções. Uma delas poderá ocorrer entre os compostos aromáticos e os compostos saturados, formando-se, eventualmente, alquilbenzenos (compostos com um anel aromático e uma cadeia lateral alifática longa), uma vez que, devido à grande estabilidade do anel aromático, as reacções de adição, com a consequente quebra nas ligações do anel aromático, não deverão ser favorecidas [200]. Esta hipótese poderá explicar a diminuição na concentração de alcanos lineares com o aumento do tempo de reacção. Outra das reacções possíveis poderá ocorrer entre compostos aromáticos formando-se hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Williams et al [136] analisaram em detalhe a composição dos líquidos produzidos por pirólise de PS e verificaram que a concentração de PAHs aumentou com a temperatura de ensaio. A presença de naftalenos e de indenos também foi observada por Sinn et al. [34], quando estudaram a composição dos produtos de degradação térmica de PS. Carniti et al. [135] também detectaram a formação de compostos pesados, os quais não foram contabilizados no estudo da cinética de formação de produtos voláteis na degradação térmica de PS.

A composição detalhada das fracções de líquido leve e líquido pesado e da fracção gasosa e a sua variação com a temperatura e tempo de reacção estão apresentadas no Anexo IV.

4.3.5. Mistura dos três tipos de plástico

4.3.5.1. Modelação cinética

O principal interesse da pirólise de plásticos é a sua possível utilização no tratamento deste tipo resíduos. Para tal é fundamental estudar a cinética da pirólise de misturas de plásticos de modo a verificar se os esquemas reaccionais propostos para a pirólise de cada tipo de plástico, usado individualmente, se podem aplicar à pirólise de misturas ou se as possíveis interações entre os produtos formados por cada um dos plásticos, alteram significativamente estes esquemas reaccionais. Este estudo é importante para testar a possibilidade de prever a distribuição dos produtos e a sua composição com base na constituição das misturas utilizadas e nas condições experimentais utilizadas.

O esquema reaccional proposto para a pirólise da mistura de resíduos plásticos está representado na Figura 4.152. No desenvolvimento deste esquema foi assumido que a pirólise de uma mistura de igual percentagem dos três tipos de plástico originava a formação de um sólido (P1), gás (G), líquido leve (L) e líquido pesado (H). A fracção designada por sólido, tal como para o PE e para o PP, poderá compreender um polímero de menor massa molecular que o inicialmente usado e moléculas de cadeia longa, uma vez que esta fracção foi logo detectada em tempos de reacção muito curtos e em maiores percentagens a temperaturas mais baixas. No desenvolvimento do esquema reaccional foram assumidos os mesmos pressupostos que para os três tipos de plástico usados individualmente. O esquema reaccional proposto é idêntico ao apresentado para a pirólise do PP.

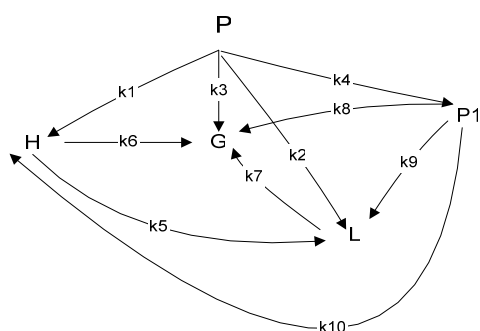


Figura 4.152. Esquema reaccional da pirólise de uma mistura equitativa de PS, PP e PE.

Tendo como base o esquema reaccional proposto, foi desenvolvido um modelo cinético. Foram estimadas dez constantes de velocidade, que foram determinadas a três temperaturas diferentes, 380°C, 400°C, 420°C. Estes parâmetros foram calculados através

da resolução do sistema de equações diferenciais apresentadas em seguida, equações (4.61) a (4.65), utilizando o programa já mencionado. Os valores das constantes de velocidade determinadas por este modelo estão apresentados na Tabela 4.13.

$$dP/dt = -k_1P - k_2P - k_3P - k_4P \quad (4.61)$$

$$dP1/dt = k_4P - k_8P1 - k_9P1 - k_{10}P1 \quad (4.62)$$

$$dH/dt = k_1P - k_6H - k_5H + k_{10}P1 \quad (4.63)$$

$$dL/dt = k_2P + k_5H + k_9P1 - k_7L \quad (4.64)$$

$$dG/dt = k_3P + k_6H + k_7L + k_8P1 \quad (4.65)$$

Tabela 4.13. Constantes de velocidade para a formação de gases, líquidos e sólidos a partir de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS.

Constantes de velocidade (s ⁻¹)	Temperatura (°C)		
	380	400	420
k1	0,0295	0,1023	0,0190
k2	0,0363	0,0604	0,0994
k3	0,0021	0,0039	6e ⁻⁰⁸
k4	0,0811	0,0630	0,0251
k5	0,0021	0,0103	0,0197
k6	0,0000	0,0000	0,0000
k7	4E ⁻⁰⁵	2E ⁻⁰⁵	5E ⁻⁰⁸
k8	0,0000	0,0000	0,0040
k9	0,0099	0,0217	0,0181
k10	0,0000	0,0098	0,0000

Nas Figuras 4.153 a 4.155 estão representados os ajustes dos valores propostos pelo modelo cinético aos resultados experimentais. Verificou-se, mais uma vez que os resultados obtidos através do modelo estão bastante próximos dos resultados experimentais, dando assim, uma explicação satisfatória dos diversos resultados obtidos na pirólise de uma mistura contendo a mesma percentagem dos três tipo de plásticos usados.

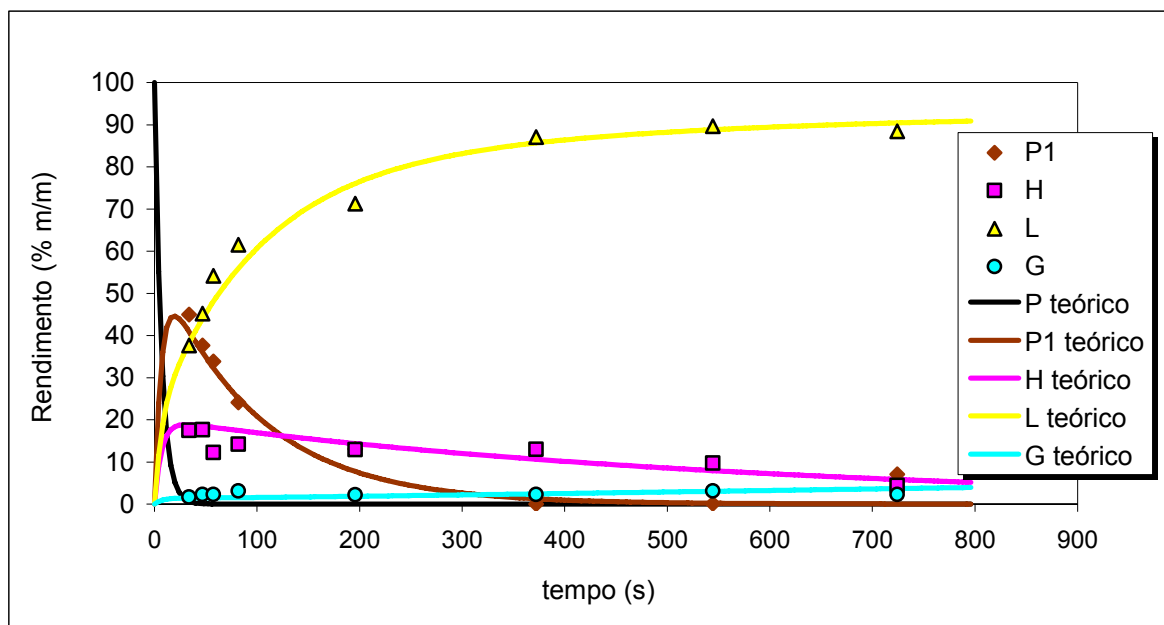


Figura 4.153. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS. Condições experimentais: temperatura de 380°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

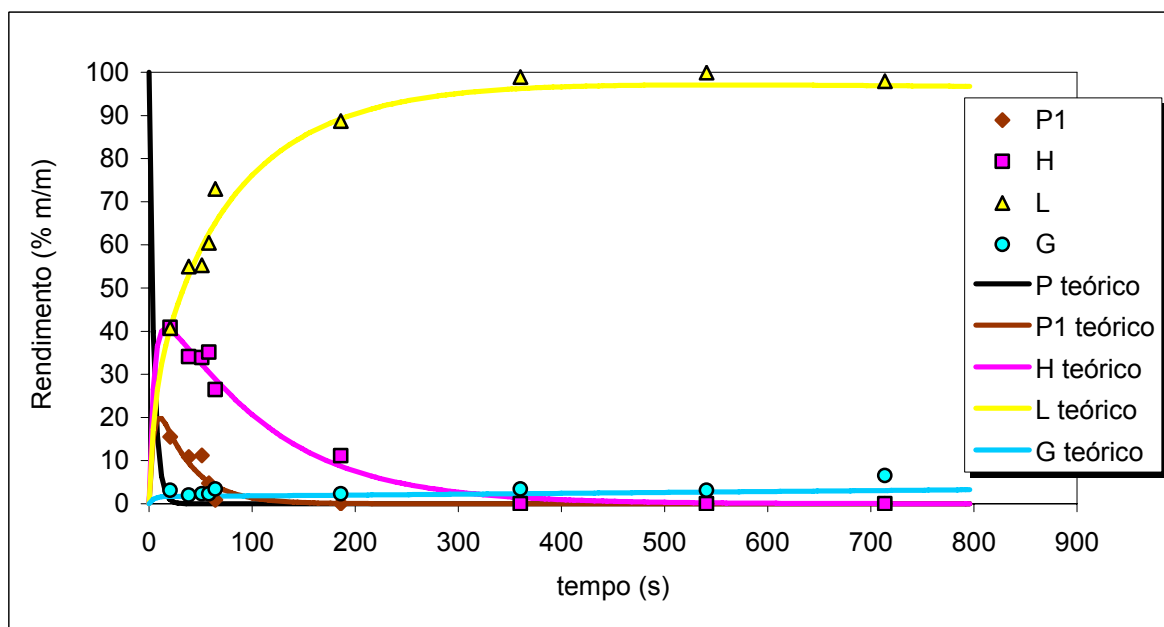


Figura 4.154. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS. Condições experimentais: temperatura de 400°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

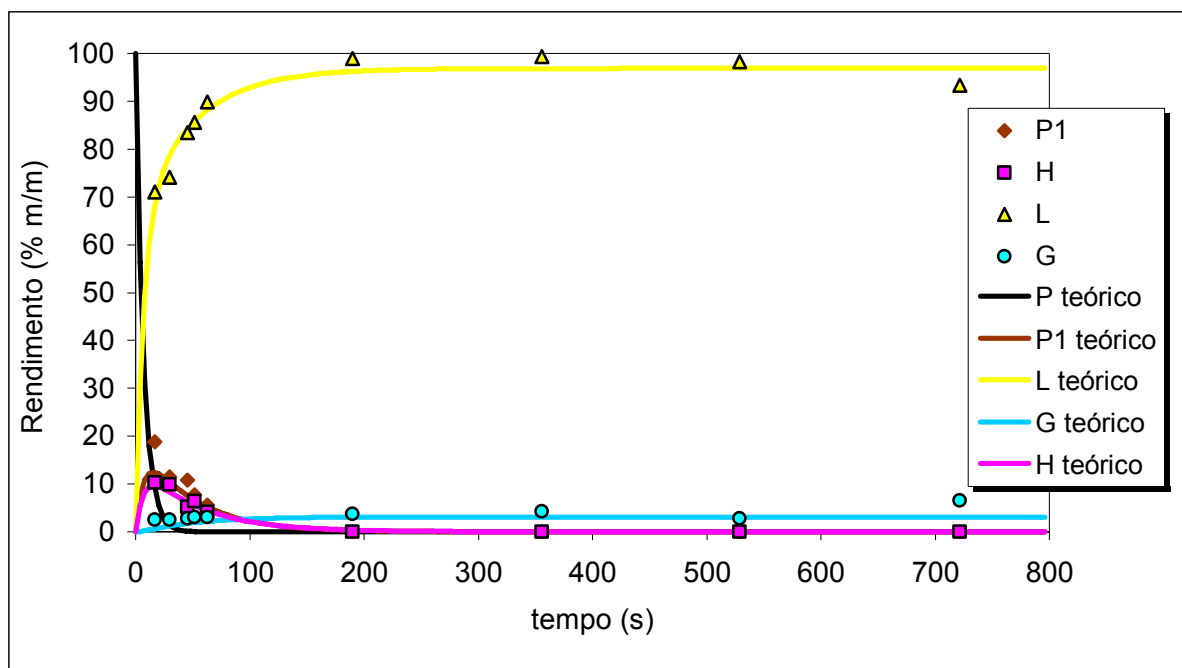


Figura 4.155. Ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais da pirólise de uma mistura com igual percentagem de PE, PP e PS. Condições experimentais: temperatura de 420°C e pressão de 0,41 MPa. Os pontos correspondem a valores experimentais e as linhas aos valores obtidos pelo modelo cinético.

Mais uma vez, o valor das constantes de velocidade de alguns dos passos propostos no esquema reaccional apresentado na Figura 4.152 foi zero, o que indica que essas reacções poderão não ter ocorrido. Estes passos variaram consoante a temperatura, alterando o esquema reaccional inicialmente proposto. Assim na Figura 4.156 estão apresentados os esquemas modificados para as diferentes temperaturas. Pode-se verificar que a 380°C o sólido e os líquidos pesados parecem ter sido, apenas, convertidos em líquido leve e que o gás parece ter sido formado pela conversão dos polímeros iniciais e do líquido leve. A 400°C, o líquido pesado parece ter tido origem não só na conversão dos polímeros iniciais, mas também na quebra das ligações dos compostos sólidos inicialmente formados. A esta temperatura, os compostos gasosos não parecem ter sido formados por quebra das ligações das moléculas de líquido pesado. A 400 °C o esquema reaccional parece ter-se aproximado do proposto para a pirólise de PP a 380 e 400°C. À temperatura mais elevada testada (420°C), o esquema reaccional proposto para a pirólise da mistura aproximou-se bastante dos esquemas propostos para a pirólise de PP a 420°C e do PE a 400°C.

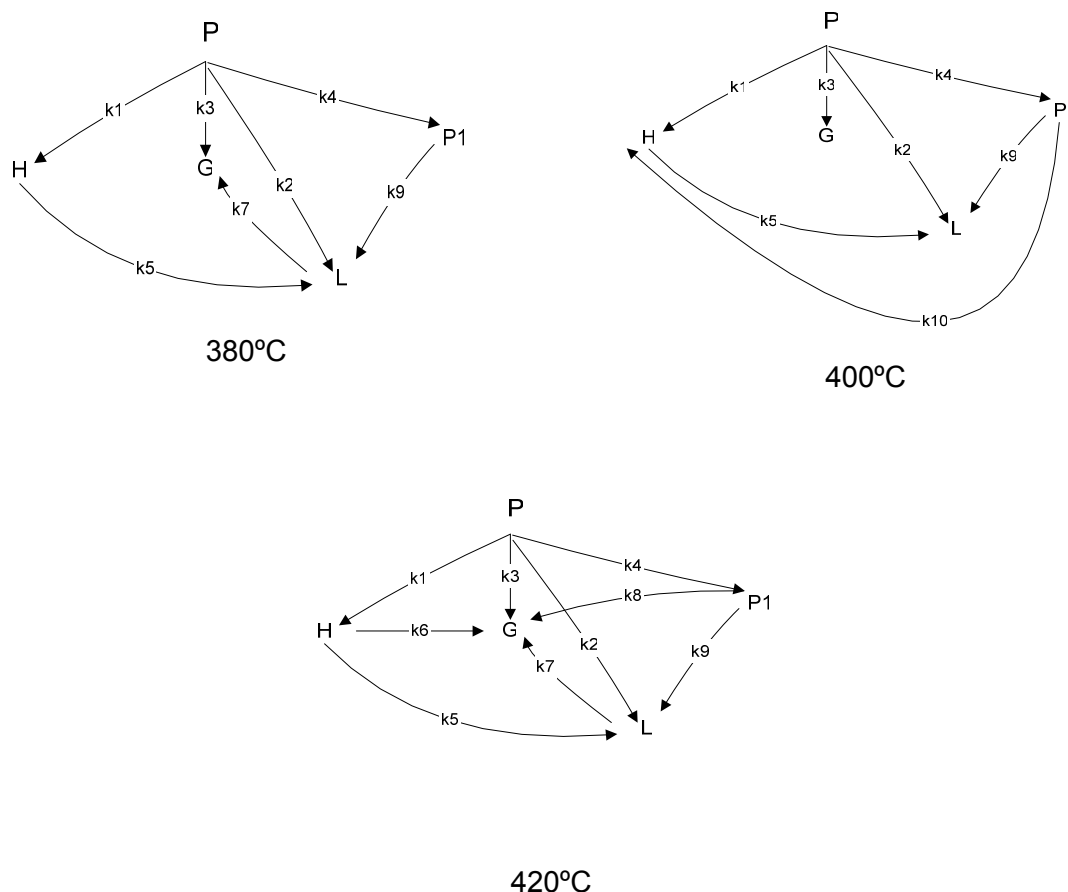


Figura 4.156. Esquema reaccional da pirólise de uma mistura equitativa de PE, PP e PS a 380, 400 e 420°C.

Pela análise dos resultados experimentais obtidos na pirólise da mistura contendo a mesma percentagem de PE, PP e PS verificou-se que a produção de líquido leve aumentou de 27% para 71%, enquanto que a do líquido pesado diminuiu de 30% para 10%, com o aumento da temperatura. O rendimento da fracção sólida também diminuiu de 40% para 16% (m/m) com a temperatura. Para todas as temperaturas testadas o rendimento de líquido leve e de gases aumentou com o tempo de reacção, enquanto que o de líquido pesado e de sólido diminuiu. Esta diminuição, deveu-se, provavelmente, à conversão do polímero de menor massa molecular inicialmente formado e do líquido pesado em líquido leve, uma vez que, com o aumento do tempo de reacção, mais energia foi fornecida, favorecendo a quebra das ligações C-C destas moléculas de massa molecular mais elevada, dando origem a moléculas mais leves.

O tempo de reacção para o qual a máxima conversão em líquido leve foi obtida diminuiu com o aumento da temperatura. A 380°C um valor constante para o rendimento do líquido

leve de aproximadamente 89% (m/m) foi atingido aos 544s, a 400°C o rendimento destes compostos foi de 99% (m/m) para um tempo de reacção de 360s e para uma temperatura de 420°C o mesmo valor (99% (m/m)) foi atingido aos 190s. Isto é, à medida que a temperatura de reacção aumentou, e logo mais energia foi fornecida ao sistema, o tempo de reacção necessário para o ponto de estabilização da concentração de líquido leve ser atingido diminuiu. O rendimento dos compostos gasosos aumentou, quase linearmente, com o tempo de reacção para todas as temperaturas testadas.

Os rendimentos dos produtos obtidos pela pirólise da mistura de resíduos plásticos, apresentaram a mesma tendência dos obtidos na pirólise de PP para as mesmas temperaturas testadas (380, 400 e 420°C). Assim, tal como para o PP, observou-se um aumento no rendimento do líquido leve e dos compostos gasosos e uma diminuição no rendimento da fracção sólida e do líquido pesado com o aumento da temperatura e do tempo de reacção. No entanto, na pirólise da mistura, para condições experimentais semelhantes, verificou-se a 380°C e 400°C, um maior rendimento de líquido pesado e um menor de líquido leve do que o observado na pirólise do PP. Para a temperatura de 400°C e tempos de reacção inferiores a cerca de 60s, observou-se um rendimento de líquido pesado muito superior ao valor esperado. O valor esperado foi calculado através da média ponderada dos resultados obtidos para cada tipo de plástico usado individualmente. Este maior rendimento de líquido pesado poderá dever-se a uma diminuição na velocidade de degradação térmica do PP e do PS quando processados em conjunto com o PE, o que levaria à diminuição no rendimento dos compostos mais leves relativamente ao obtido na pirólise de PP e PS em separado. Uma vez que a velocidade de degradação do PP e do PS é bastante mais elevada do que a do PE, como já foi referido anteriormente, é possível que a degradação destes dois polímeros tenha sido retardada pela presença do PE. Esta diminuição seria logo detectada a tempos de reacção muito curtos, tal como se verificou experimentalmente. Assim, observou-se experimentalmente, que para tempos de reacção muito baixos, o rendimento de líquidos leves foi inferior em aproximadamente 32% relativamente ao esperado. Relativamente à fracção sólida, a 400°C o seu rendimento foi sempre bastante inferior ao esperado. Esta diminuição poderá dever-se a não ter sido favorecida a formação de compostos sólidos na degradação do PS em presença dos outros tipos de plástico. O valor do rendimento dos compostos gasosos obtido a esta temperatura foi semelhante ao esperado. Para a temperatura mais elevada testada (420°C), os rendimentos obtidos para todos os produtos na pirólise da mistura e na pirólise de PP foram semelhantes.

O rendimento de sólido e de líquido pesado foi mais elevado a temperaturas mais baixas (380 e 400°C), o que está de acordo com o valor mais elevado das constantes de velocidade de formação destes compostos a partir dos resíduos plásticos. A constante de velocidade das reacções de formação do composto P1, do líquido pesado e do líquido leve a partir dos polímeros iniciais são as mais elevadas a 380°C e a 400°C, como se pode verificar na Tabela 4.13. À temperatura mais elevada testada (420°C), o rendimento da fracção de líquido pesado formada foi bastante mais baixa, mesmo para tempos de reacção menores. Estes baixos valores poderão indicar que, a esta temperatura, a conversão directa dos polímeros em líquido leve foi favorecida em relação à formação de um intermediário (líquido pesado) que por quebra das suas ligações daria origem a compostos mais leves. Os resultados experimentais estão de acordo com os valores obtidos para as constantes de velocidade, uma vez que, para 380°C k_4 é superior a k_1 e k_2 , uma vez que se verificou um rendimento superior de compostos sólidos. A 400°C o valor de k_2 é inferior ao de k_1 e bastante próximo de k_4 , mas para 420°C, esta ordem inverte-se, tornando-se o valor de k_2 superior. A 420°C, a constante de velocidade de conversão do líquido pesado em líquido leve (k_5) foi mais elevada do que a da conversão do produto sólido em líquido leve (k_9), mas a temperaturas mais baixas tornou-se menor. A formação de líquido pesado, a 420°C parece ter-se dado exclusivamente por quebra das ligações dos polímeros iniciais, uma vez que a constante de velocidade da conversão de sólido em líquido pesado foi nula a esta temperatura ($k_{10}=0$).

A origem da fracção gasosa também variou com a temperatura. Isto é, a 380°C, os compostos gasosos parecem ter sido, maioritariamente, formados a partir dos polímeros iniciais, uma vez que o valor de k_3 é muito superior ao de k_7 , sendo k_6 e k_8 iguais a zero. A 400°C a fracção gasosa teve origem apenas na conversão dos polímeros iniciais, uma vez que k_6 , k_7 e k_8 foram zero. No entanto, a 420°C, o valor de k_8 tornou-se maior que o de k_7 e k_3 , o que parece indicar que, a esta temperatura, a formação de compostos gasosos a partir do resíduo sólido parece ter sido favorecida. Tal como na pirólise de PE e PP, estes resultados, parecem indicar que a quebra das ligações do novo polímero formado pode ocorrer no final da cadeia polimérica. O rendimento de compostos gasosos obtido foi bastante baixo, tendo sido ainda menor que o obtido na pirólise de cada um dos três tipos de plásticos. A 380°C o seu valor não ultrapassou os 3,2 % (m/m) e a 400 e 420°C foi inferior a 6,6% (m/m).

Tal, como nos caso dos três tipos de plástico utilizados individualmente, foi representada a dependência das constantes de velocidade de reacção com a temperatura com o objectivo de calcular a energia de activação e o factor pré-exponencial dos vários passos

representados no esquema reaccional proposto. No entanto, mais uma vez, as constantes de velocidade não exibiram uma dependência linear com a temperatura, como pode ser observado na Figura 4.157. Este facto poderá ser, provavelmente, explicado pela alteração do mecanismo da reacção com a temperatura.

A energia de activação e o factor pré-exponencial foram calculados para os passos em que estes dois parâmetros não foram dependentes da temperatura (passo 2 e 5). Foram obtidos valores de 94,7 e 211,4 kJmol⁻¹ para a E_a e de $1,60E^5$ s⁻¹ e $1,96E^{14}$ s⁻¹ para o factor pré-exponencial. O valor de E_a obtido para a formação de líquido leve por conversão directa da mistura de resíduos plásticos (E_a da reacção 2), foi bastante inferior ao da reacção de conversão de líquido pesado em líquido leve, valores estes, concordantes com os resultados experimentais obtidos. Os valores dos parâmetros cinéticos para as reacções em que o seu valor variou com a temperatura não puderam ser calculados pelas razões já descritas.

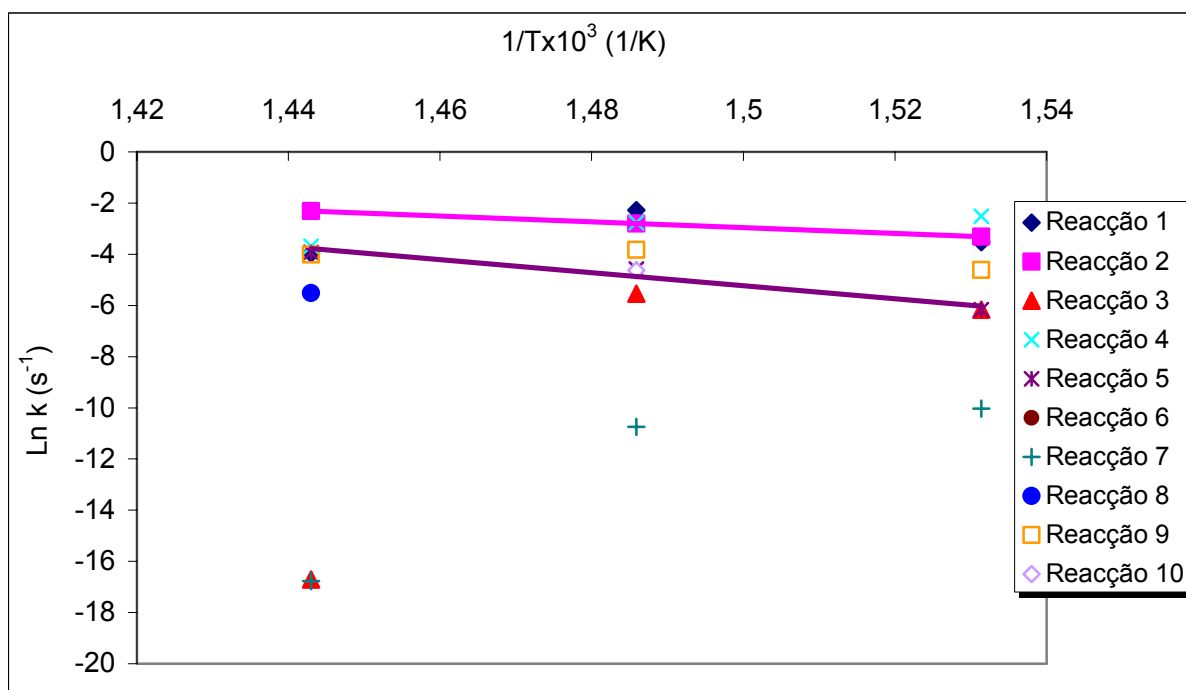


Figura 4.157. Representação de Arrhenius da pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS.

Ramdoss et al. [177] calcularam a energia de activação e o factor pré-exponencial para os diversos passos da liquefacção de uma mistura de PP e PE. O modelo proposto neste estudo (Figura 4.158) considerou que os produtos da liquefacção da mistura de PP e PE se dividiam em líquidos pesados, líquidos leves, gases e produto sólido. Os referidos autores utilizaram um micro-reactor tubular, temperaturas entre 475 e 525°C, tempos de reacção de

5, 10, 15 e 30 minutos e uma pressão inicial de hidrogénio de 0,79 MPa.

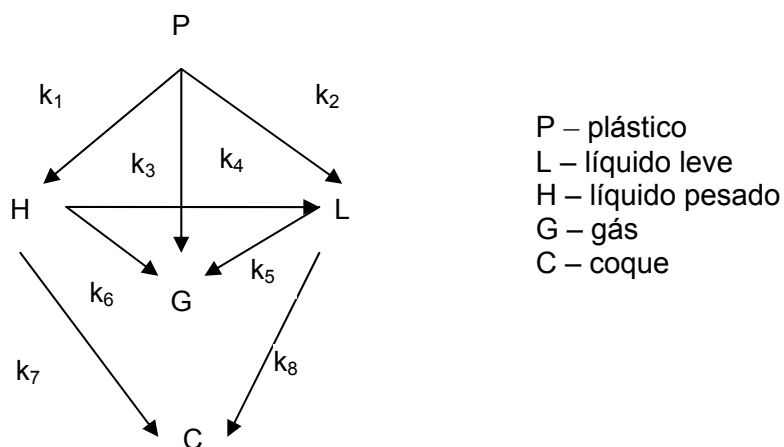


Figura 4.158. Mecanismo reaccional para a liquefacção de plásticos proposto por Ramdoss et al. [177].

Os autores não observaram dependência dos parâmetros cinéticos com a temperatura, tendo por sido calculado o valor das E_a e do factor pré-exponencial para os diferentes passos considerados no modelo proposto. Ao contrário do verificado neste trabalho, Ramdoss et al. [177] obtiveram um valor de E_a para a formação de líquido leve a partir do líquido pesado ($11,8 \text{ kJmol}^{-1}$) inferior ao da conversão directa da mistura de plásticos em líquido leve ($34,7 \text{ kJmol}^{-1}$). Esta diferença de resultados poderá dever-se, por um lado, ao facto de este estudo se referir à liquefacção (e não à pirólise) de uma mistura de apenas PE e PP, e por outro às diferentes condições experimentais (temperaturas, pressões e tempos de reacção mais elevados) e diferente tipo de reactor utilizado. O esquema reaccional apresentado na Figura 4.158. foi testado neste trabalho, mas não se ajustou aos resultados experimentais obtidos.

4.3.5.2. Estudo cinético da composição dos produtos

Nas Figuras 4.159 e 4.160 está representada a evolução da distribuição relativa dos alcanos e alcenos gasosos. Verificou-se que à temperatura mais baixa testada (380°C) ocorreu uma maior formação de alcanos a tempos de reacção mais elevados (maiores que 100s). Para tempos de reacção inferiores foram produzidos mais alcanos gasosos à temperatura de 420°C . A 400 e 420°C os resultados obtidos foram muito semelhantes, excepto para os dois tempos de reacção mais longos, em que à temperatura mais elevada se verificou um maior

aumento na concentração de alcanos. Para as três temperaturas testadas, verificou-se uma diminuição na concentração dos alcanos gasosos até um tempo de reacção de aproximadamente 100s. Após este tempo, esta tendência inverteu-se.

Relativamente à composição dos produtos líquidos (fracção de líquidos leves e de líquidos pesados), foi produzida uma mistura complexa de alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Os compostos aromáticos foram sempre produzidos em maiores percentagens tendo o valor mais elevado obtido sido de 20,5% (v/v) e o valor máximo obtido para a concentração de alcanos foi de 13,7% (v/v). Os alcenos foram produzidos em menor concentração, tendo o seu valor não ultrapassado os 5% (v/v). Foram detectados alcanos com cinco a trinta átomos de carbono e alcenos com seis a vinte e dois átomos de carbono. A fracção de compostos aromáticos foi constituída, tal como no PS, principalmente por estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno.

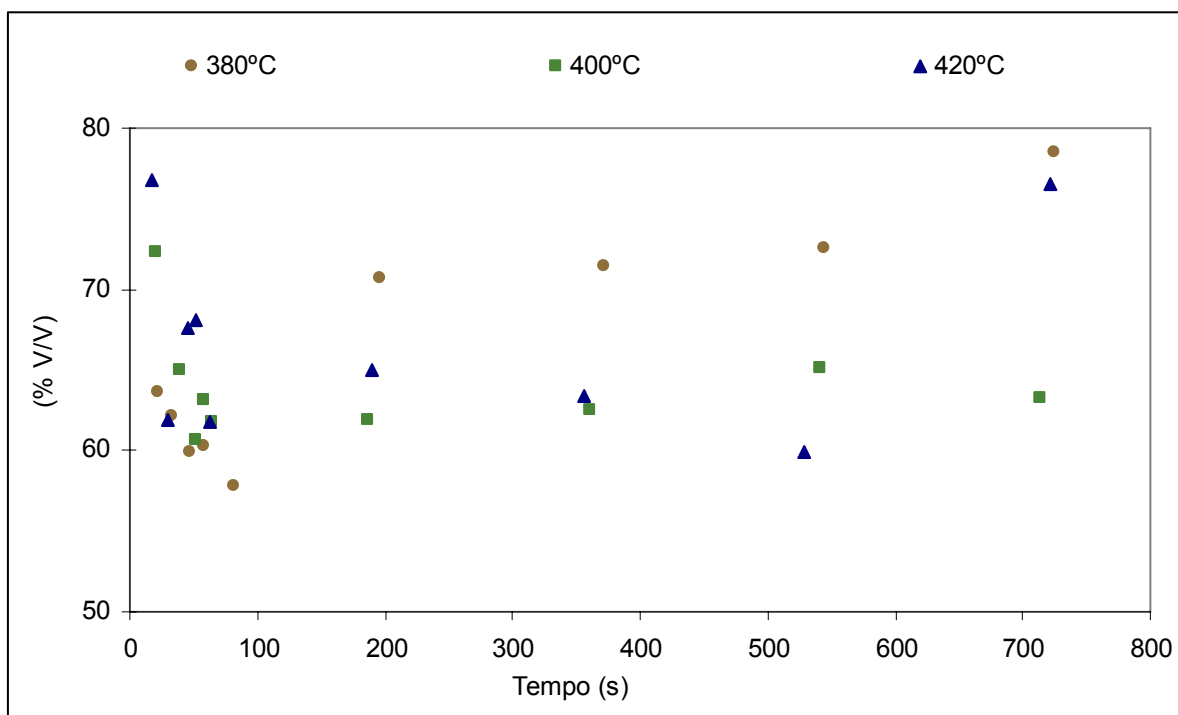


Figura 4.159. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.

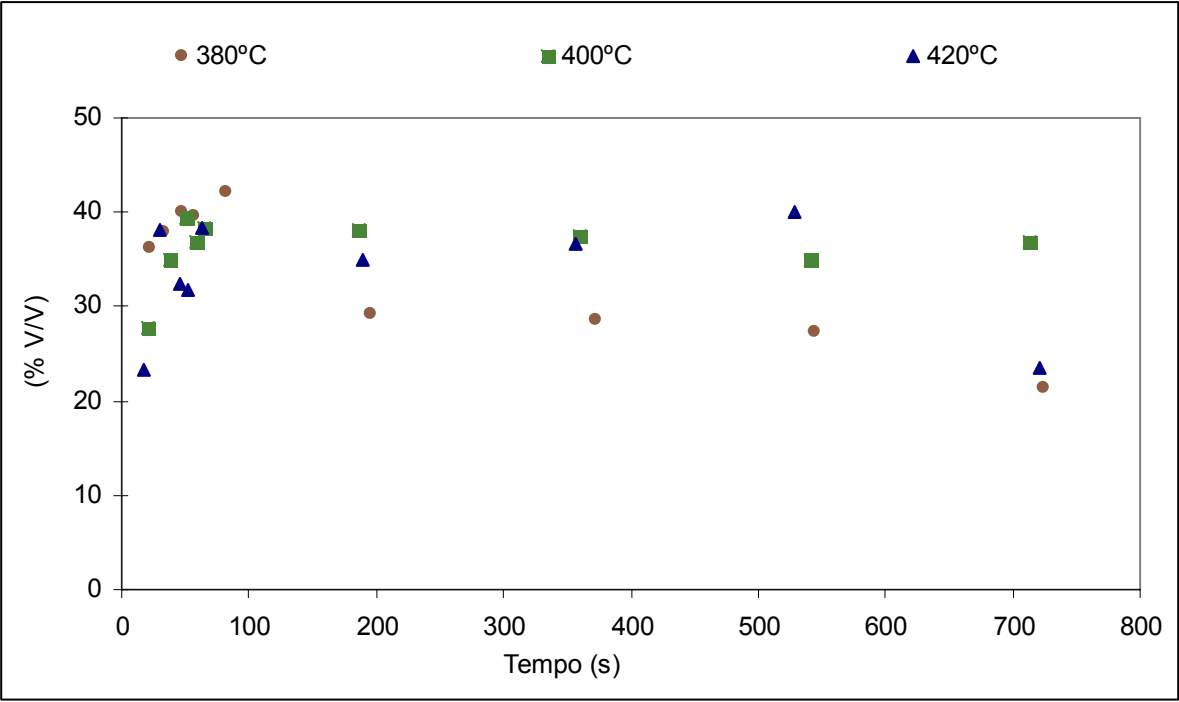


Figura 4.160. Efeito da temperatura e tempo de reacção na distribuição relativa dos alcanos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.

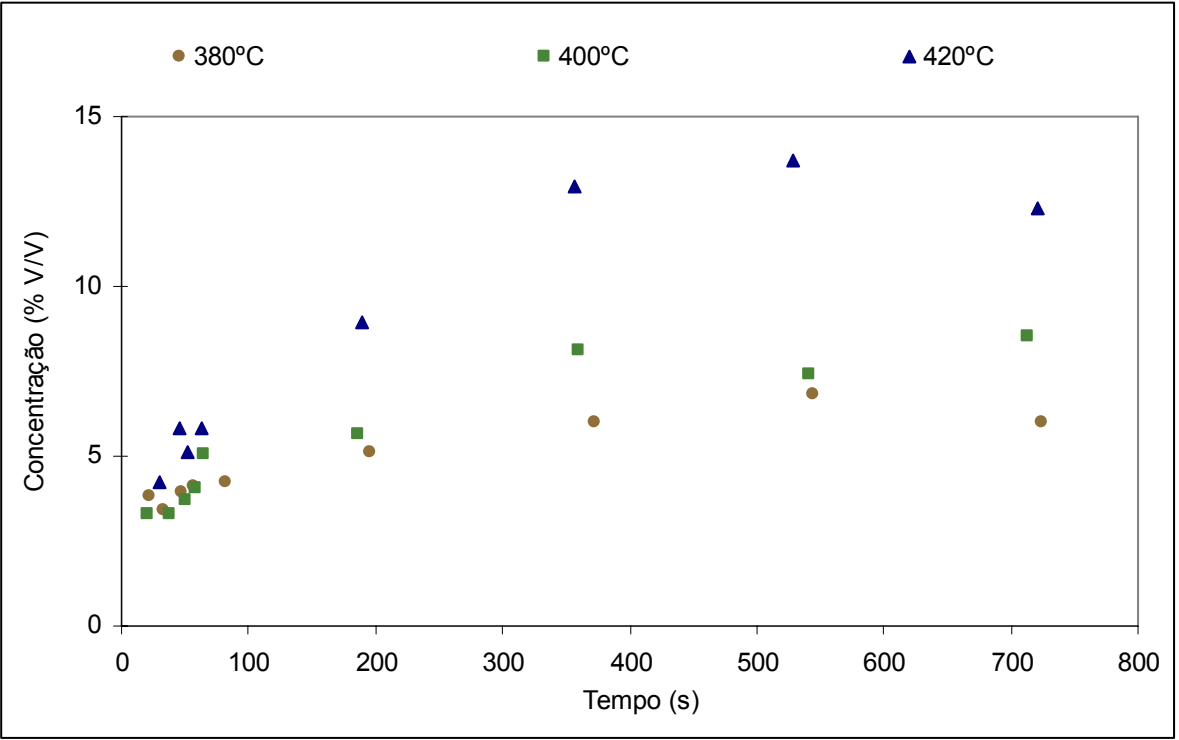


Figura 4.161. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcanos líquidos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.

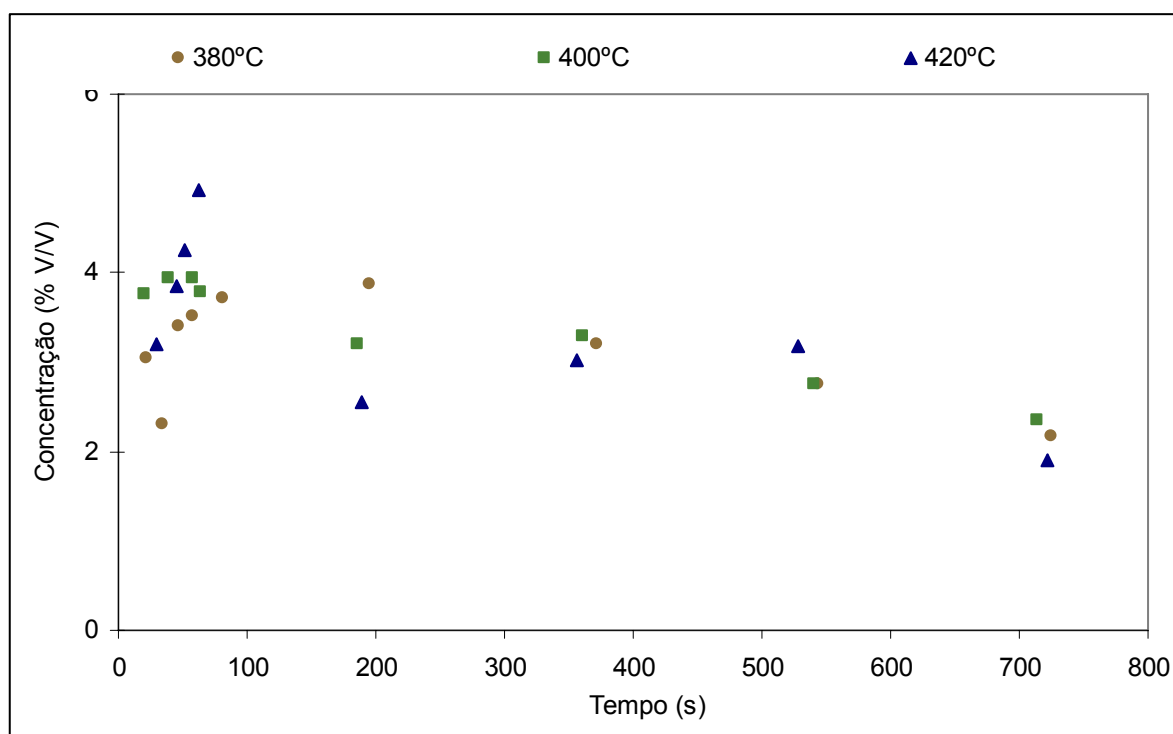


Figura 4.162. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de alcenos líquidos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.

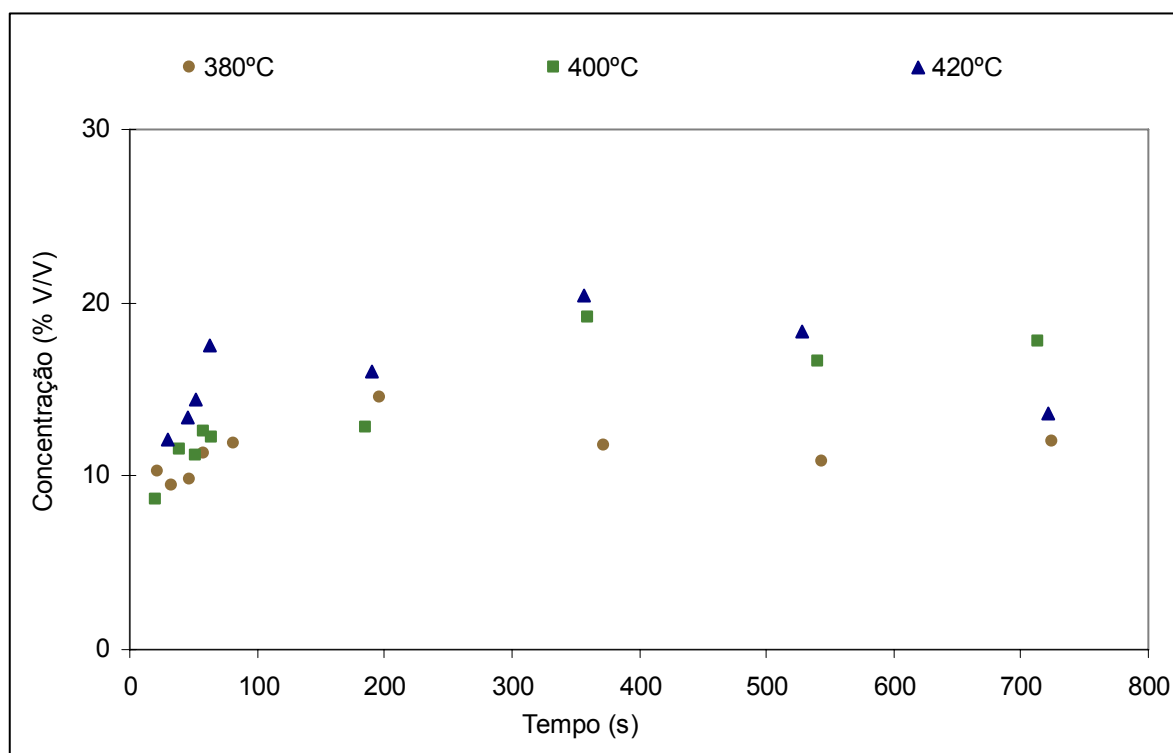


Figura 4.163. Efeito da temperatura e tempo de reacção na concentração de compostos aromáticos formados na pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS.

Em relação à evolução da concentração dos compostos líquidos com a temperatura e tempo de reacção, observou-se um acréscimo na concentração de alcanos com o aumento do tempo de reacção para todas as temperaturas testadas, como se pode observar na Figura 4.161. No entanto, a partir de cerca de 200s, parece ter sido atingido o valor de equilíbrio quando as duas temperaturas mais baixas foram utilizadas. Para 420°C a concentração de alcanos formada foi sempre superior à obtida nas outras temperaturas testadas, tendo sido esta diferença mais significativa para tempos de reacção maiores.

No caso dos alcenos líquidos, a sua concentração também aumentou até ao tempo de reacção de aproximadamente 100s, tendo-se depois esta tendência invertido. Em relação à temperatura, os valores obtidos foram aproximados, não se tendo verificado uma tendência clara nos resultados com o aumento da temperatura de reacção, como se pode verificar na Figura 4.162. Nos compostos aromáticos verificou-se a mesma tendência que nos alcanos (Figura 4.163). Assim, a produção de alcanos e compostos aromáticos parece ter sido favorecida com o aumento de temperatura. Não foi possível determinar os parâmetros cinéticos para a conversão directa da mistura de resíduos em alcanos e alcenos gasosos e alcanos, alcenos e aromáticos líquidos, uma vez que, como foi observado na pirólise de PP e PS, parece ter ocorrido uma alteração de mecanismo com a variação da temperatura.

Tal como na pirólise do PS, os compostos presentes em maiores percentagens foram o estireno, o α -metilestireno, o tolueno, o etilbenzeno e cumeno. Nas Figuras 4.164 a 4.166, é apresentada a evolução da concentração destes compostos com o aumento do tempo de reacção para as três temperaturas testadas. Esta evolução foi semelhante à observada para a pirólise de PS, verificando-se, igualmente, a diminuição do estireno, e do α -metilestireno e o aumento da formação de tolueno, de etilbenzeno e de cumeno com o aumento do tempo de reacção. Para a temperatura mais elevada testada (420°C) e tempos de reacção superiores a 360s, observou-se, um ligeiro decréscimo na concentração destes compostos, bastante menor que o observado na pirólise de PS. Este decréscimo poderá dever-se, tal como na pirólise de PS à formação de compostos com peso molecular mais elevado. No entanto, na pirólise da mistura de resíduos plásticos esta diminuição não foi acompanhada pela formação de compostos sólidos, o que poderá indicar que os produtos produzidos através de reacções entre os compostos mais leves inicialmente formados não apresentam um peso molecular tão elevado como os formados na pirólise individual de PS.

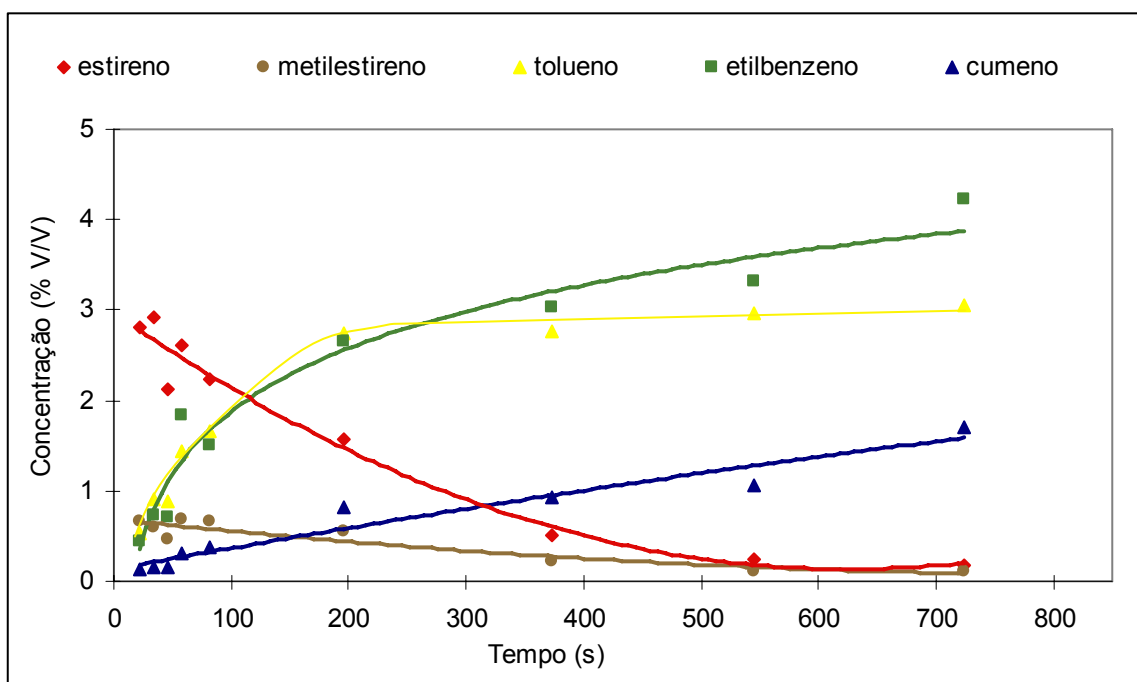


Figura 4.164. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS com o tempo de reacção, para a temperatura de 380°C.

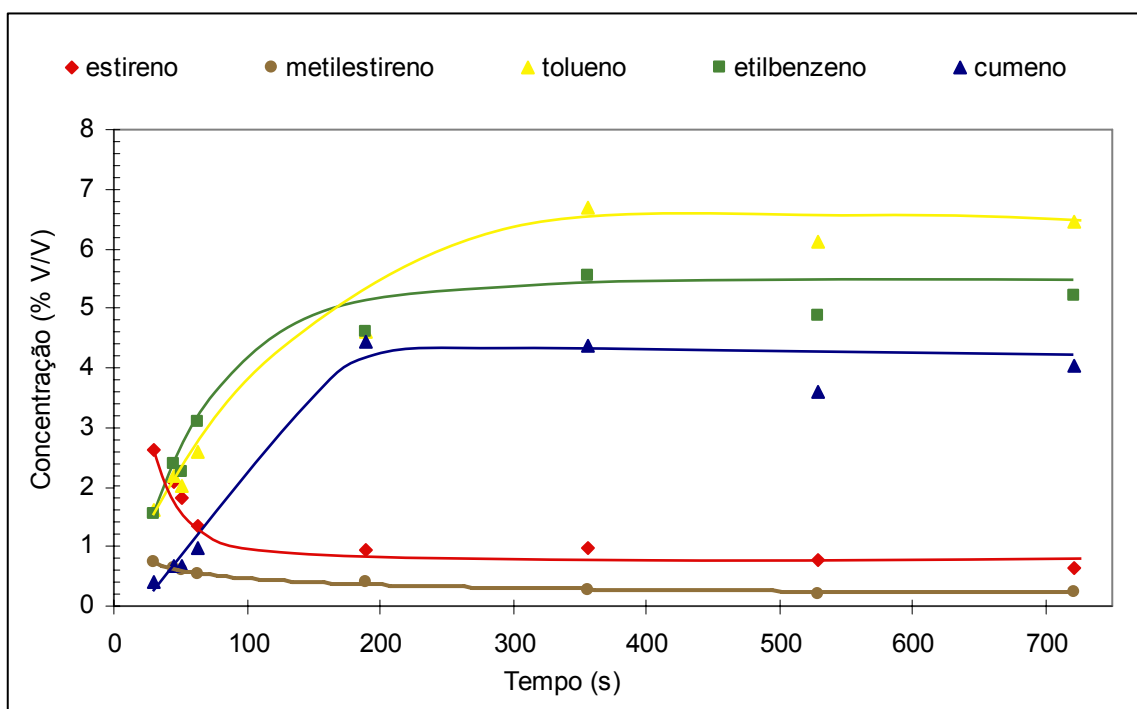


Figura 4.165. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS com o tempo de reacção, para a temperatura de 400°C.

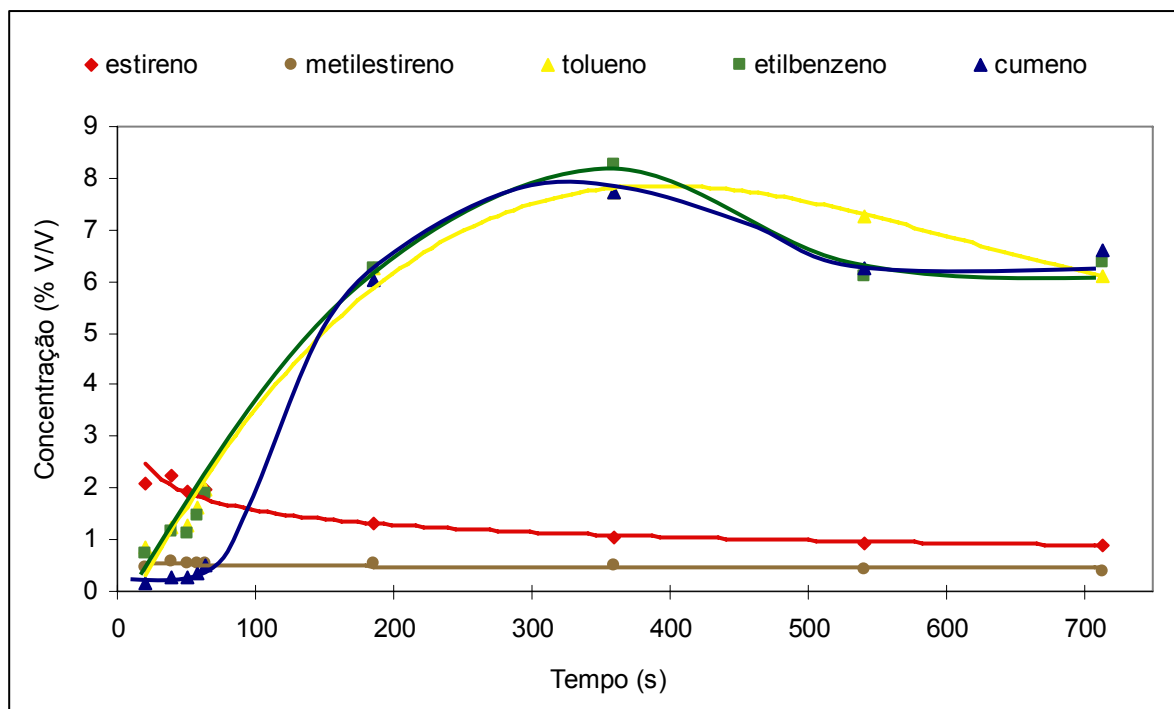


Figura 4.166. Evolução da concentração de estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno na fracção líquida da pirólise de uma mistura contendo PE, PP e PS com o tempo de reacção, para a temperatura de reacção de 420°C.

Na Figura 4.167. está representado um possível mecanismo reaccional para a degradação da mistura constituída por igual percentagem dos três tipos de plástico. Tal como já foi referido a degradação térmica do PS, do PE e do PP ocorre através de um mecanismo radicalar. O passo determinante da degradação térmica do PS parece ser a reacção de iniciação, formando-se um radical secundário (R_{PS}) (4.66) [185]. A energia de activação aparente desta reacção é relativamente baixa devido à elevada estabilidade destes radicais. Esta reacção não deverá ser afectada pelas reacções de iniciação do PE (4.67) e do PP (4.68) uma vez que estas são processos muito mais lentos. Assim, como a degradação térmica do PS se inicia a temperaturas relativamente baixas relativamente ao PE e ao PP, supõe-se que a quebra da cadeia polimérica do PS ocorre em primeiro lugar, fornecendo radicais primários ao PE (4.69) e ao PP (4.70). Nestas reacções são formados radicais terciários no caso do PP (4.70) e radicais secundários, no caso do PE (4.69). Este resultado está de acordo com o facto dos radicais terciários do PS serem mais estáveis do que os do PP e logo a reacção de iniciação por remoção de hidrogénio pelos radicais do poliestireno se tornar predominante [104]. Nas reacções seguintes dos radicais secundários observa-se que o mecanismo de decomposição do PE parece manter-se inalterado, o que pode explicar a elevada presença de alcanos. No caso do PP, em vez de se formar um radical primário e

outro secundário na reacção de iniciação, parece ter-se apenas formado um radical primário que por transferência intramolecular de hidrogénio se transforma num radical terciário. Este radical, parece seguir as reacções propostas para a degradação do PP, que já foram apresentadas no capítulo 4.3.3.2. Resultados semelhantes foram observados por Bockhorn et al. [175] quando estudaram a influência da presença de PS na degradação do PE. Estes autores, propuseram um mecanismo semelhante ao apresentado na Figura 4.167. para a pirólise de uma mistura equitativa de PE e PS.

O mecanismo reaccional do PP e do PE parecer apenas ter sofrido alterações na reacção de iniciação com a presença do PS, o que poderá explicar a elevada presença de alcanos e alcenos, tal como verificado na pirólise destes plásticos. Os compostos aromáticos devem ter tido origem, maioritariamente, na degradação do PS. Wong e Broadbelt [104] ao compararem os resultados obtidos na pirólise de uma mistura com igual percentagem de PP e PS, com os obtidos na pirólise de cada um individualmente, utilizando um reactor descontínuo e temperaturas de 350°C e 420°C também verificaram que compostos aromáticos presentes nos produtos finais provinham apenas da degradação do PS. No entanto, neste trabalho, a temperaturas e tempos de reacção mais elevados, foram detectadas maiores percentagens de compostos aromáticos e menores de alcenos, do que o esperado pela simples soma dos compostos formados pela degradação de cada tipo de plástico usado individualmente. Estes resultados já tinham sido observados no estudo do efeito da composição na pirólise de misturas de resíduos plásticos, apresentado no capítulo 4.2.4.4. Este facto poderá indicar que os compostos aromáticos formados na degradação do PS, e os insaturados formados na degradação do PE e do PP, podem ter reagido entre si e, eventualmente, originar alquilbenzenos. Estas reacções designadas por condensação de um hidrocarboneto aromático com um alceno [203], serão, simplesmente reacções de adição à ligação dupla, uma vez que, devido à grande estabilidade do anel benzénico, a quebra das suas ligações não será favorecida [200]. Estão apresentados na Figura 4.168 dois exemplos destas reacções. Não foram detectadas interacções entre a degradação do PP e do PE, o que parece indicar que estas ocorrem de forma independente. Westerhout et al. [36, 37] também não detectaram interacções significativas no seu processamento conjunto de PE e PP, quando estudaram a pirólise de misturas destes dois tipos de plásticos, com diferentes composições. Assim, estes autores consideraram que os resultados obtidos com a mistura eram equivalentes à soma dos obtidos com os plásticos testados separadamente.

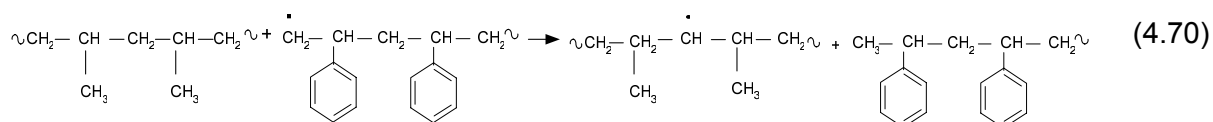
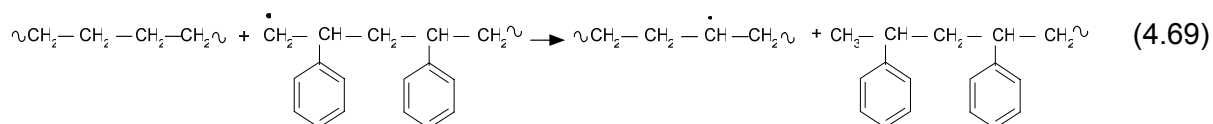
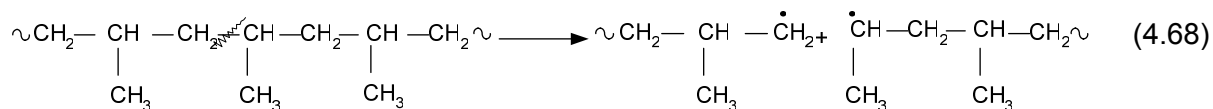
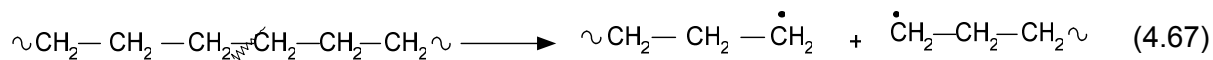
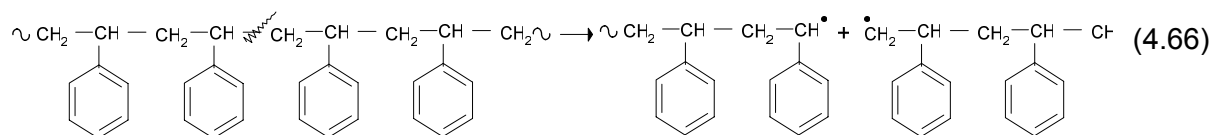


Figura 4.167. Reações de iniciação da degradação térmica de uma mistura contendo PE, PP e PS.

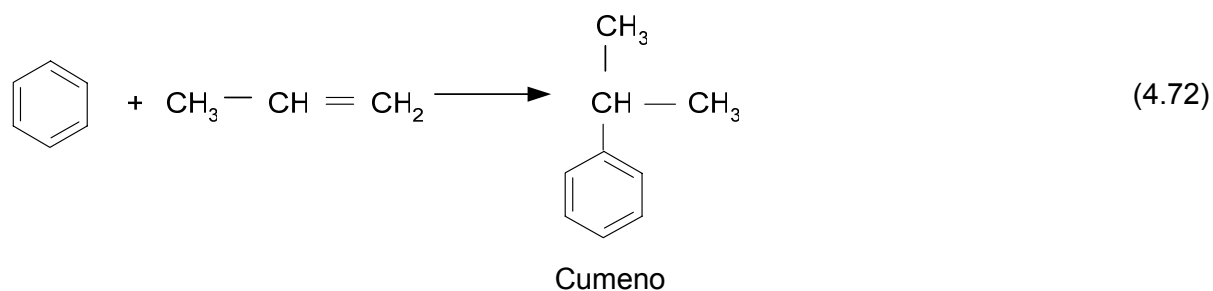
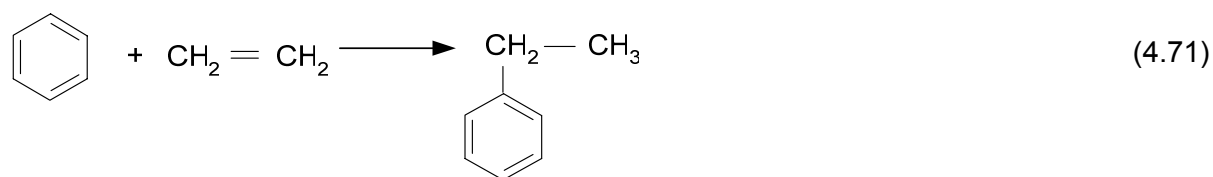


Figura 4.168. Reacção de condensação de um hidrocarboneto aromático com um alceno.

A composição detalhada das fracções de líquido leve e líquido pesado e da fracção gasosa e a sua variação com a temperatura e tempo de reacção estão apresentadas no Anexo V.

Após a análise directa dos resultados obtidos experimentalmente e através do ajuste do modelo cinético, verificou-se, na pirólise da mistura de resíduos plásticos uma aproximação ao modelo proposto para o PP. Relativamente à composição dos produtos, verificou-se que os compostos formados durante a pirólise da mistura parecem ser provenientes das decomposições de cada um dos plásticos separadamente. No entanto, foi detectada a presença de maiores percentagens de compostos aromáticos e menores de alcenos do que o esperado por simples adição dos compostos formados pela pirólise de cada um dos tipos de plástico, o que poderá ser explicado pela influência da presença do PS nas reacções de iniciação.

5. Conclusões e repercussões do trabalho desenvolvido

Efeito das condições experimentais na pirólise de PE, PP e PS

O estudo da pirólise de plásticos foi iniciado com a análise do efeito dos principais parâmetros experimentais: temperatura, tempo de reacção e pressão inicial, com o objectivo de seleccionar os valores mais favoráveis a fim de otimizar os rendimentos e a qualidade dos produtos. Embora a conversão total e os rendimentos dos produtos tenham sido afectados pelos valores das condições experimentais, a conversão total obtida, foi sempre superior a 80% (m/m).

Os rendimentos dos produtos líquidos foram sempre os mais elevados, em média superiores a 70% (m/m). Os rendimentos dos produtos gasosos foram sempre inferiores a 10% (m/m) e a existência de produtos sólidos apenas foi detectada quando foram usadas elevadas percentagens de PS e não ultrapassaram 30% (m/m).

Os rendimentos dos produtos não foram muito afectados pela gama de tempos de reacção seleccionados para este estudo (10 a 60 minutos). A escolha de um valor médio de 30 minutos deveu-se a que tempos superiores favoreceram a concentração de compostos aromáticos na fracção líquida da pirólise de PE e de PP; a selecção de 30 minutos pode significar uma melhor composição, dependendo da aplicação que se pretender dar aos líquidos. No entanto, a produção de compostos gasosos, independentemente do plástico utilizado, também aumentou com o aumento do tempo de reacção, com a consequente diminuição do rendimento de compostos líquidos, o que indica que deveriam ter sido testados tempos de reacção menores. Contudo, tal não foi possível utilizando a instalação disponível, devido ao aumento do erro experimental para tempos inferiores a 10 minutos.

O estudo do efeito da pressão inicial, a qual variou entre 0,14 e 0,93 MPa, no rendimento dos produtos e na sua composição, revelou que pressões mais elevadas favoreceram a formação de compostos aromáticos nos produtos líquidos da pirólise de PE e PP com aumento de 38% e 15% respectivamente. No entanto, quando o valor médio de 0,41 MPa foi usado na pirólise de PS observou-se, um valor máximo na concentração de compostos aromáticos. No rendimento dos produtos, este valor médio, também conduziu a um máximo no rendimento de compostos líquidos na pirólise de PE, e na pirólise de PP e a valores mínimos para o rendimento dos compostos sólidos. As vantagens do uso de pressões mais elevadas ao nível da composição dos produtos na pirólise de PE e PP, poderão não

compensar o aumento dos custos associados, tais como, por exemplo, os do material adequado à construção da instalação. Assim, assumiu-se para os ensaios subsequentes, um valor médio para a pressão inicial de 0,41 MPa.

No que diz respeito ao estudo do efeito da temperatura de reacção, os resultados indicaram que a maximização dos produtos líquidos foi conseguida a temperaturas mais baixas. Estas temperaturas também favoreceram a produção de compostos aromáticos na pirólise de PS. Economicamente, também é mais favorável o uso de temperaturas mais baixas, pois implica custos operatórios menores. Assim seleccionou-se para os ensaios seguintes a temperatura de 400°C.

Em resumo, a análise dos resultados experimentais conduziu à selecção das seguintes condições operatórias: temperatura de reacção - 400°C, tempo de reacção - 30 minutos e pressão inicial de - 0,41 MPa. Estes valores foram utilizados no estudo do efeito da composição de misturas de resíduos plásticos, constituídas pelos três tipos de polímeros presentes em maior percentagem nos resíduos sólidos urbanos (PE, PP e PS).

Efeito das condições experimentais na pirólise de misturas de PE, PP e PS

A composição das misturas de resíduos foi o parâmetro que mais afectou os resultados obtidos. Contudo, a conversão total foi sempre superior a 82% (m/m) sendo os produtos líquidos os que apresentaram maiores rendimentos, com valores superiores a 70% (m/m). Os rendimentos dos compostos gasosos e dos sólidos permaneceram baixos, sendo sempre inferiores a 10% (m/m) e a 16% (m/m), respectivamente. O maior valor de rendimento dos compostos gasosos, foi obtido no ensaio com a mesma percentagem dos três tipos de plásticos.

O aumento do teor de PE nas misturas testadas provocou uma diminuição considerável nos rendimentos dos compostos gasosos e dos sólidos, principalmente no rendimento dos compostos sólidos cujo valor diminuiu três vezes e meia. A conversão total e o rendimento dos compostos líquidos não sofreram alterações significativas com o aumento da percentagem de PE, contudo, quando só foi usado este plástico, o rendimento dos líquidos aumentou 16%. Em relação à composição dos produtos gasosos, a presença de maiores percentagens de PE na mistura parece favorecer a formação de alcanos gasosos com maior massa molecular. Nos produtos líquidos, uma maior percentagem de PE na mistura parece ter favorecido a formação de alcanos e alcenos, pois esta foi muito superior à dos

compostos aromáticos. A concentração de alcanos líquidos da pirólise aumentou progressivamente com o aumento do teor de PE presente, enquanto que a concentração de alcenos triplicou o seu valor desde o ensaio com 33% (m/m) de PE até àquele em que 100% (m/m) deste plástico foi usado. Este aumento significativo na concentração de alcanos poderá ser explicado pela natureza da estrutura do PE, a qual é constituída por uma cadeia linear de átomos de carbono. Os resultados obtidos revelaram que durante o processo de pirólise parece ter sido favorecida a estabilização dos radicais intermediários através da adição de hidrogénio.

A presença de maiores teores de PP parece ter favorecido, quer a conversão total, quer o rendimento dos líquidos, pois os maiores valores foram obtidos no ensaio onde só foi usado PP. Em relação ao rendimento dos compostos gasosos e sólidos, o aumento do teor de PP provocou um decréscimo de três vezes e meia no rendimento dos compostos sólidos e provocou uma diminuição de 56% no rendimento dos compostos gasosos. As fracções gasosas das misturas em que maiores teores de PP foram usados apresentaram os maiores valores para a concentração de alcenos, tendo esta atingido o valor de 42% (v/v), contrariamente ao que aconteceu nos restantes ensaios em que a produção de alcenos foi relativamente pequena. Assim, verificou-se que a produção de alcenos gasosos é favorecida pela presença de PP, aumentando o seu teor com o aumento da concentração deste tipo de plástico na mistura, com a consequente diminuição da concentração de alcanos gasosos. Também na fracção líquida se verificou que a concentração de alcenos aumentou consideravelmente com o aumento do teor de PP nas misturas, enquanto que o aumento da concentração de alcanos foi mais ligeiro. Por sua vez a concentração de compostos aromáticos diminuiu. Apenas a presença de PP parece ter favorecido a presença de alcanos ramificados, nomeadamente o 2-metilpentano.

O PP também favoreceu a presença do alceno com menor massa molecular (1-hexeno), pois a mais alta concentração deste composto foi obtida para o ensaio com 100% (m/m) de PP. O aumento significativo de alcenos gasosos e líquidos, poderá ser explicado pela presença do grupo metilo na estrutura polimérica do PP, o que poderá favorecer a estabilização dos radicais intermediários através da formação de ligações duplas entre dois átomos de carbono, em vez da adição de hidrogénio, como parece ter acontecido quando maiores teores de PE foram utilizados.

Os compostos sólidos só foram detectados em quantidades significativas na presença de maiores teores de PS, tendo o seu valor aumentado com o aumento da percentagem deste plástico na mistura. Os menores valores de rendimento dos compostos gasosos foram

detectados quando maiores teores de PS foram utilizados. Relativamente à composição dos produtos gasosos, a presença de maiores teores deste plástico, parece favorecer a formação de alcanos gasosos. Verificou-se que os produtos líquidos formados por pirólise de PS, começaram a destilar a uma temperatura mais elevada. O efeito mais significativo da presença de PS nas misturas de resíduos plásticos verificou-se na distribuição relativa dos compostos líquidos, pois maiores teores de PS conduziram a concentrações mais elevadas de compostos aromáticos, atingindo-se o valor de 84% (v/v), no ensaio com 100% (m/m) de PS. Estes resultados foram concordantes com a estrutura aromática do PS, uma vez que a quebra das ligações do anel aromático presente na sua cadeia polimérica parece não ter sido favorecida, o que está de acordo com a estabilidade química do anel aromático e com a elevada energia das ligações. Neste ensaio, as concentrações de alcanos e de alcenos foram as mais baixas obtidas. Também nos ensaios com maiores teores de PS, a concentração de etilbenzeno e de tolueno subiu consideravelmente, sendo estes os compostos aromáticos detectados em maiores concentrações, com valores de 32% (v/v) e 20% (v/v), respectivamente. O facto da concentração de etilbenzeno ter sido mais elevada que a de tolueno poderá dever-se à possibilidade do primeiro ter sido formado através de uma reacção secundária do monómero estireno.

Para analisar a existência de possíveis interacções e efeitos sinérgicos durante a degradação de misturas de resíduos plásticos, foram comparados os resultados obtidos na pirólise de misturas dos três tipos de plásticos com diferentes composições com os resultados obtidos por pirólise dos plásticos usados individualmente.

Em relação ao rendimento dos compostos gasosos e sólidos, o valor obtido para as diferentes misturas foi sempre maior do que o esperado. Consequentemente, situação oposta foi verificada relativamente aos produtos líquidos. Estes resultados poderão ser justificados pela presença do PS nas misturas, cuja pirólise produz maiores percentagens de compostos sólidos e de compostos gasosos, notando-se assim, uma possível sobreposição da degradação térmica deste tipo de plástico relativamente à do PE e PP.

No que se refere ao conversão total e composição dos produtos gasosos, os valores obtidos na pirólise das misturas foram bastante próximos da média ponderada dos valores obtidos pelos três plásticos quando usados individualmente, o que poderá, indicar que estes parâmetros não foram afectados de forma apreciável por eventuais interacções entre os três tipos de plástico.

Relativamente à composição dos produtos líquidos, verificou-se que a concentração de compostos aromáticos nas misturas foi muito superior e a dos alcenos muito inferior ao valor calculado pela média ponderada dos resultados obtidos para cada tipo de plástico usado individualmente, o que poderá indicar que os compostos líquidos primários formados por degradação de cada um dos polímeros poderão ter reagido com os compostos dos outros plásticos presentes na mistura, alterando, assim, consideravelmente a distribuição dos compostos constituintes da fracção líquida. Assim, o efeito da presença de PS na mistura parece ser predominante em relação ao de outros plásticos, pois o aumento do teor de PS na mistura aumentou significativamente a concentração de compostos aromáticos na fracção líquida.

No estudo do efeito do aumento de escala na pirólise de misturas de resíduos plásticos, observaram-se diferentes tendências, consoante a composição das misturas de resíduos plásticos utilizadas. Assim, os resultados obtidos no estudo do efeito das características da autoclave no rendimento e composição dos produtos parecem indicar que, para o processo de pirólise de resíduos plásticos, o efeito da composição das misturas sobrepõe-se ao da influência das características do reactor. Também, mais importante que a capacidade e dimensões do reactor parece ter sido a razão entre o volume do reactor e a quantidade de mistura utilizada, uma vez que, para ser obtido um produto líquido, esta razão teve de ser igual ou superior a 10.

Estudo cinético da pirólise de PE, PP, e PS usados individualmente

Os estudos cinéticos foram realizados para a pirólise de resíduos de PE, PP e PS. Com o objectivo de interpretar os diversos resultados experimentais obtidos na pirólise de resíduos plásticos foi proposto um esquema reaccional para cada tipo de plástico estudado, que envolveu reacções elementares de primeira ordem que poderiam ocorrer em série e em paralelo. As condições experimentais utilizadas, nomeadamente temperatura e tempos de reacção dependeram do tipo de plástico a estudar e tiveram por base os estudos anteriormente efectuados. Os produtos obtidos dividiram-se em três fracções principais, líquida (dividida em líquido leve e líquido pesado), sólida e gasosa em condições normais de pressão e temperatura. Os resultados experimentais foram comparados com os obtidos através de um modelo cinético, verificando-se, para a pirólise de todos os resíduos plásticos estudados, que os resultados obtidos pelo modelo se ajustam bastante bem aos resultados experimentais, permitindo explicá-los satisfatoriamente. As constantes de velocidade das reacções elementares de primeira ordem foram calculadas pela resolução de equações diferenciais utilizando o programa Micromath® Scientist® para Windows™. Após o cálculo

das constantes cinéticas, verificou-se que, para todos os tipos de plásticos estudados alguns dos passos propostos nos esquemas reaccionais parecem não ter ocorrido, uma vez que o valor das constantes de velocidade destas reacções foi zero ou muito próximo de zero, para algumas das temperaturas testadas.

Os esquemas reaccionais propostos para a pirólise de PE e de PP (excepto para 440°C) são semelhantes. Nestes esquemas reaccionais foi assumido que o plástico dá origem à formação de sólido (P1), gás (G), líquido leve (L) e líquido pesado (H). No esquema referente à pirólise de PP, está presente mais uma constante de velocidade relativa à conversão da fracção sólida em líquido pesado, conversão esta que parece não ter ocorrido na pirólise de PE. Apesar desta diferença, os resultados experimentais obtidos na pirólise destes dois tipos de plástico, para temperaturas mais baixas, demonstraram a mesma tendência com o aumento do tempo de reacção, tendo-se verificado um acréscimo no rendimento de líquido leve e de gases e uma diminuição no de líquido pesado e de sólido. Em ambos os casos, também se observou que o tempo de reacção ao qual a máxima conversão em líquido leve foi obtida diminuiu com o aumento da temperatura. Isto é, para temperaturas mais elevadas, foi atingido um valor constante para o rendimento do líquido leve para tempos de reacção muito curtos. No entanto, para a mesma temperatura obteve-se, na pirólise de PP, um maior rendimento de líquidos leves e de compostos gasosos e um menor de líquido pesado e de sólido. A diminuição do rendimento de líquido pesado e de sólido, deveu-se, provavelmente, à conversão do plástico não reagido, do polímero de menor massa molecular inicialmente formado e do líquido pesado em líquido leve. Para temperaturas mais baixas, verificou-se, para a pirólise destes dois tipos de plástico, que o rendimento de sólido e de líquido pesado foi mais elevado e que para temperaturas mais elevadas, a fracção de líquido pesado formada foi bastante baixa, mesmo para tempos de reacção curtos. Estes baixos valores poderão indicar que a estas temperaturas a conversão directa do polímero em líquido leve foi favorecida em relação à formação de um intermediário (líquido pesado) que por quebra da suas ligações daria origem a compostos mais leves com o aumento do tempo de reacção.

Relativamente à formação dos compostos gasosos, verificou-se que, na pirólise de PE a formação de gases directamente a partir da quebra da cadeia polimérica não parece ter sido favorecida, devendo ter ocorrido a formação destes compostos a partir da fracção sólida (polímero não convertido, polímero de menor massa molecular inicialmente formado e moléculas de cadeia longa). Estes resultados, provavelmente, indicam que a quebra das ligações do polímero de menor massa molecular inicialmente formado pode ter ocorrido no final da cadeia polimérica. Na pirólise de PP, ao contrário do que se verificou para o PE, a

380, 400°C e 440°C a formação dos compostos gasosos a partir do PP parece ter sido favorecida, o que pode indicar, que neste caso a quebra das ligações do PP pode ter ocorrido no final da cadeia polimérica. No entanto, a 420°C os compostos gasosos parecem ter sido formados, tal como no PE, a partir da fracção sólida, o que parece indicar que, a esta temperatura, a energia fornecida ao sistema terá sido suficiente para quebrar as ligações dos compostos de maior massa molecular inicialmente formados (sólidos), originando compostos gasosos.

Para temperaturas mais elevadas, 450 e 470°C na pirólise de PE e 440°C na pirólise de PP, verificou-se uma diminuição do rendimento de líquido leve. No entanto, esta diminuição parece ter tido causas diferentes para a pirólise destes dois tipos de plástico. Assim na pirólise de PE, esta diminuição, poderá dever-se à conversão do líquido leve em gás, uma vez que as percentagens dos outros produtos se mantiveram constantes. Estes resultados poderão indicar que, para tempos de reacção mais elevados, a quebra das ligações das moléculas dos compostos que constituíam a fracção de líquido leve foi mais favorecida, dando origem a moléculas ainda menores que são compostos gasosos em condições PTN. O aumento da temperatura parece ter favorecido a quebra destas ligações. Na pirólise de PP, quando foi utilizada a temperatura de 440°C, parece ter ocorrido uma alteração significativa do mecanismo reaccional, detectando-se a formação de uma fracção sólida cujo rendimento aumentou com o aumento do tempo de reacção, originando, provavelmente, a diminuição do rendimento do líquido leve. Esta fracção poderá ter sido formada através de reacções entre as moléculas de menor massa molecular inicialmente formadas (líquido leve), que ao se combinarem deram origem a compostos de maior massa molecular (sólidos às condições de PTN). Assim, na pirólise de PP, as reacções entre as moléculas mais leves, inicialmente formadas, para originar moléculas mais pesadas parecem ter sido favorecidas a temperaturas e tempos de reacção mais elevados. O esquema reaccional proposto para a pirólise de PP a 440°C é idêntico ao proposto para a pirólise de PS para todas as temperaturas estudadas.

Assim, no esquema reaccional proposto para o PP a 440°C e para o PS é assumido que o plástico deu origem à formação de gás (G), líquido leve (L), líquido pesado (H) e sólido (R). Tal como se verificou na pirólise de PP a 440°C, para temperaturas mais elevadas (400 e 420°C), foi detectada na pirólise de PS a presença de um produto sólido, cujo rendimento aumentou com o aumento do tempo de reacção. Esta fracção, tal como na pirólise de PP, poderá ter tido origem em reacções de combinação entre as moléculas de menor massa molecular, inicialmente formadas, dando origem a compostos de maior massa molecular. No entanto, para temperaturas mais baixas (350 e 380°C), ao contrário do observado na pirólise

de PE e PP, não foi detectada a presença da fracção sólida e o rendimento do líquido pesado foi muito baixo mesmo para tempos de reacção muito curtos, este apenas foi detectado a 350°C. O rendimento do líquido leve foi bastante elevado (aproximadamente 100%), tendo o seu valor de equilíbrio sido atingido a tempos de reacção muito baixos. Esta fracção parece ter sido, para todas as temperaturas testadas, formada por conversão directa do PS. O rendimento dos compostos gasosos foi sempre muito baixo, aumentando, no entanto o seu valor com a aumento da temperatura. A formação de gases directamente a partir da quebra da cadeia polimérica do PS parece ter sido favorecida para as temperaturas de 350, 380 e 400°C; no entanto para a temperatura mais elevada testada a fracção gasosa parece ter sido formada apenas a partir da fracção de líquidos leves.

Com o objectivo de calcular a energia de activação e o factor pré-exponencial, foi representada a dependência das constantes cinéticas com a temperatura para a pirólise de PE, PP, PS, assumindo que esta seguia a equação de Arrhenius. No entanto, as constantes de velocidade de alguns passos reaccionais considerados nos modelos propostos, não exibiram uma dependência linear da forma logarítmica da equação com o inverso da temperatura, o que não permitiu, nesses casos, o cálculo da energia de activação e do factor pré-exponencial. Estes resultados indicam que provavelmente ocorreu uma alteração do mecanismo reaccional com a temperatura ou que as reacções não são de primeira ordem, como foi assumido. Não foi possível confirmar se as reacções foram efectivamente de primeira ordem devido a limitações do programa de modelação disponível, que não permitiu o cálculo de um número elevado de parâmetros. A energia de activação e o factor pré-exponencial, foram estimados para os passos dos esquemas reaccionais propostos em que não se verificou a dependência destes parâmetros com a temperatura. Os valores da energia de activação obtidos para a pirólise de PE situaram-se entre 185 e 301,2 kJmol⁻¹ e os do factor pré-exponencial entre 5,8E⁹ e 1,1E²¹. Para a pirólise de PP obteve-se um valor de 209,1 kJmol⁻¹ para a E_a e de 2,0E¹⁵ para o factor pré-exponencial, para a reacção de conversão do PP em líquido leve. Na pirólise de PS nenhuma das constantes cinéticas exibiu uma dependência linear da sua forma logarítmica com o inverso da temperatura, não tendo sido possível o cálculo da energia de activação e do factor pré-exponencial, pelas razões já descritas.

A composição dos produtos obtidos na pirólise de PE, PP, PS foi determinada, tendo sido avaliado o efeito da temperatura e tempo de reacção neste parâmetro. Na fracção gasosa, foram detectados alcanos e alcenos desde metano até compostos com cinco átomos de carbono. Também foi detectada a presença de hidrogénio, na pirólise de PS, mas apenas quando foi utilizada a temperatura mais elevada. Na fracção líquida, os compostos

identificados foram agrupados em alcanos, alcenos e aromáticos. No grupo dos alcanos foram quantificados compostos com cinco a trinta átomos de carbono e nos alcenos compostos com seis a vinte e dois átomos de carbono. Os compostos aromáticos quantificados foram estireno, metilestireno, benzeno, tolueno, etilbenzeno, cumeno, o-xileno, n-propilbenzeno, n-butilbenzeno, n-hexilbenzeno, n-octilbenzeno e n-decilbenzeno.

Na composição da fracção gasosa da pirólise de PE e de PP, verificou-se, com o aumento da temperatura de reacção, um acréscimo no teor de alcanos gasosos e uma diminuição no de alcenos. Relativamente ao efeito do tempo de reacção na distribuição relativa dos compostos gasosos, verificou-se, de um modo geral uma diminuição dos alcanos e um aumento no alcenos para tempos de reacção mais baixos, mas esta tendência inverteu-se para tempos de reacção mais elevados. Assim, estes resultados parecem indicar que a produção de alcanos gasosos, na pirólise de PE e de PP foi favorecida a temperaturas mais elevadas e tempos de reacção maiores. O efeito da temperatura e do tempo de reacção na distribuição relativa de alcanos e alcenos gasosos formados na pirólise de PS não foi clara. Na pirólise da mistura contendo a mesma percentagem destes três tipos de plásticos verificou-se para as três temperaturas testadas, uma diminuição na concentração dos alcanos gasosos até um tempo de reacção de aproximadamente 100s, tendo-se esta tendência invertido após este tempo de reacção.

Relativamente à composição dos produtos líquidos formados na pirólise de PE e PP (fracção de líquidos leves e de líquidos pesados), foi detectada uma mistura complexa contendo, maioritariamente, alcanos, alcenos e compostos aromáticos. A fracção de alcanos apresentou compostos com cinco a trinta átomos de carbono e o número de átomos de carbono dos alcenos variou entre seis a vinte e dois. A fracção de aromáticos era constituída principalmente por o-xileno, etilbenzeno, tolueno, octilbenzeno e decilbenzeno, mas em concentrações muito baixas aumentando, no entanto, o seu valor com o aumento do tempo de reacção. A concentração de alcanos foi sempre superior à de alcenos, para todas as temperaturas e tempos de reacção testados, embora a concentração de alcenos, na pirólise de PP tenha sido superior à detectada na pirólise de PE em condições experimentais semelhantes. A presença de maiores percentagens de alcenos na pirólise deste tipo de plástico relativamente à de PE, poderá ser explicada pela presença do grupo metilo na cadeia polimérica, o que, provavelmente, facilitará a estabilização dos radicais por formação de uma ligação dupla em vez da adição de hidrogénio.

Relativamente ao efeito do tempo de reacção verificou-se que o aumento deste parâmetro favoreceu a produção dos três grupos de compostos, o que poderá ser explicado pela

quebra de um maior número de ligações da cadeia polimérica com o aumento do tempo de reacção, formando-se assim, compostos mais leves. Na pirólise de PP, a 440°C, na gama de tempos de reacção estudados, a influência deste parâmetro na composição da fracção líquida não foi clara. Por outro lado, o aumento da temperatura parece ter favorecido a produção de alcanos e alcenos, principalmente a tempos de reacção menores.

A pirólise de PE e de PP provavelmente ocorreu através de um mecanismo radicalar, em que a reacção de iniciação pode ter lugar através da quebra das ligações carbono-carbono da cadeia polimérica do PE, que pode ocorrer aleatoriamente em qualquer ponto da cadeia ou nas suas extremidades, uma vez que a energia das ligações carbono-carbono da cadeia polimérica do PE e do PP apresentam a mesma energia. A reacção de terminação poderá ocorrer por transferência de hidrogénio de um dos radicais para outro, com formação de um alcano e de um alcano. Assim, segundo o mecanismo proposto para a degradação térmica do PE e do PP, a formação de alcanos e alcenos poderá ocorrer, maioritariamente, por quebra da cadeia polimérica ou de fragmentos desta inicialmente formados. No entanto, a concentração de alcenos, quer gasosos, quer líquidos, na pirólise de PE, diminuiu para tempos de reacção mais elevados, o que poderá indicar que estes podem ter sido convertidos em alcanos.

A fracção líquida da pirólise de PS, ao contrário do verificado na pirólise de PE e PP, era maioritariamente, constituída por compostos aromáticos, nomeadamente, estireno, metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno. A concentração de alcanos e alcenos detectada foi sempre inferior à dos compostos aromáticos. A concentração de alcanos foi sempre inferior a 15% (v/v), diminuindo o seu valor com o aumento do tempo de reacção para as três temperaturas mais elevadas testadas. A concentração de alcenos foi sempre inferior a 1% (v/v), não havendo alteração significativa com o aumento do tempo de reacção. A 350°C e tempos de reacção baixos a percentagem de compostos identificados foi bastante mais baixa, supondo-se que a fracção líquida obtida nestas condições seria constituída, maioritariamente, por compostos aromáticos de massa molecular mais elevada. Estes resultados poderão indicar que a estas condições experimentais a degradação do PS ainda não tinha sido efectiva, formando-se assim compostos com massa molecular mais elevada.

Os produtos principais da pirólise de PS foram o estireno, o α -metilestireno, o tolueno, o etilbenzeno e o cumeno. Verificou-se que a diminuição na concentração de estireno e α -metilestireno com o aumento da temperatura e tempo de reacção foi acompanhada pelo aumento da concentração de etilbenzeno e cumeno. Esta evolução parece indicar que o

estireno e o α -metilestireno são inicialmente formados, convertendo-se em etilbenzeno e cumeno, à medida que mais energia é fornecida ao sistema. O aumento na concentração de tolueno com o tempo de reacção foi menos significativo. Para temperaturas mais elevadas, 400 e 420°C e tempos de reacção maiores, verificou-se uma diminuição na concentração de tolueno, etilbenzeno e cumeno. Esta diminuição poderá dever-se à conversão destes em compostos aromáticos mais pesados.

A energia de activação e o factor pré-exponencial para a conversão directa dos diversos tipos de plástico e da mistura em alcanos (gasosos e líquidos), alcenos (gasosos e líquidos) e compostos aromáticos só foi possível para a pirólise de PE, uma vez que, nos outros casos, parece ter ocorrido uma alteração de mecanismo na formação destes compostos com a variação da temperatura. Os valores da E_a obtidos para a conversão directa de PE em alcanos e alcenos gasosos foram de 88,9 e 87,8 kJmol⁻¹, respectivamente. Para a conversão directa de PE em alcanos e alcenos e compostos aromáticos líquidos foram obtidas E_a de 98,1 kJmol⁻¹, 121,5 kJmol⁻¹ e 141,1 kJmol⁻¹, respectivamente.

Estudo cinético da pirólise de uma mistura de PE, PP, e PS

Os estudos cinéticos também foram realizados para a pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP, PS. Foi igualmente proposto um esquema reaccional que também envolveu reacções elementares de primeira ordem que poderiam ocorrer em série e em paralelo. Os resultados experimentais foram comparados com os obtidos através de um modelo cinético, verificando-se, igualmente, para a pirólise da mistura contendo igual percentagem de PE, PP, PS, que os resultados obtidos pelo modelo se ajustam bastante bem aos resultados experimentais. Após o cálculo das constantes cinéticas, verificou-se, tal como observado para a pirólise de PE, PP, PS usados individualmente, que alguns dos passos propostos nos esquemas reaccionais parecem não ter ocorrido, uma vez que o valor das constantes de velocidade destas reacções foi zero ou muito próximo de zero, para algumas das temperatura testadas.

No estudo cinético de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS, verificou-se que o efeito do tempo e da temperatura de reacção no rendimento dos produtos obtidos na pirólise da mistura foi semelhante ao verificado na pirólise de PP. Assim, tal como para o PP, observou-se um aumento no rendimento do líquido leve e dos compostos gasosos e uma diminuição no rendimento da fracção sólida e do líquido pesado com o aumento da temperatura e do tempo de reacção. Contudo, na pirólise da mistura, para condições experimentais semelhantes, verificou-se a 380°C e 400°C, um maior rendimento de líquido

pesado e um menor de líquido leve e de compostos sólidos. Este maior rendimento de líquido pesado poderá dever-se a uma diminuição na velocidade de degradação térmica do PP e do PS quando processados em conjunto com o PE, o que levaria à diminuição no rendimento dos compostos mais leves, relativamente ao obtido na pirólise de PP e PS em separado. A diminuição do rendimento da fracção sólida poderá dever-se a não ter sido favorecida a formação de compostos sólidos na degradação do PS em presença dos outros tipos de plástico. Para a temperatura mais elevada testada (420°C), os rendimentos obtidos para todos os produtos foram semelhantes na pirólise da mistura e na pirólise de PP, sendo, os esquemas reaccionais propostos para esta temperatura semelhantes.

Tal como foi verificado na pirólise de PE, PP e PS usados individualmente, na pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS as constantes de velocidade de alguns passos reaccionais considerados nos modelos propostos, não exibiram uma dependência linear da sua forma logarítmica com o inverso da temperatura. Assim, foram apenas calculados a energia de activação e o factor pré-exponencial para os passos em que estes dois parâmetros não foram dependentes da temperatura. Foram obtidos valores de 94,7 e 211,4 kJmol⁻¹ para a E_a e de $1,60E^5$ e $1,96E^{14}$ para o factor pré-exponencial, para a formação de líquido leve por conversão directa da mistura de resíduos plásticos e para a reacção de conversão de líquido pesado em líquido leve, respectivamente.

Relativamente à composição dos produtos líquidos formados na pirólise da mistura de PE, PP e PS (fracção de líquidos leves e de líquidos pesados), os compostos aromáticos foram sempre produzidos em maiores percentagens, sendo o valor obtido mais elevado de 20,5% (v/v) e o valor máximo obtido para a concentração de alcanos de 13,7% (v/v). Os alcenos foram produzidos em menor concentração, não tendo o seu valor ultrapassado os 5% (v/v). A concentração de alcanos e de compostos aromáticos parece ter sido favorecida pelo aumento do tempo e da temperatura de reacção. Na concentração de alcenos também se verificou um aumento com a temperatura e tempo de reacção, mas só para tempos de reacção inferiores a 100s, para tempos mais elevados esta tendência inverteu-se.

Os compostos presentes em maiores concentrações foram o estireno, α -metilestireno, tolueno, etilbenzeno e cumeno, tal como observado na pirólise de PS, tendo a sua evolução com o tempo e temperatura de reacção sido semelhante ao observado na pirólise de PS. Para a temperatura mais elevada testada (420°C) e tempos de reacção superiores a 360s, observou-se um decréscimo na concentração destes compostos, mas bastante menor que o observado na pirólise de PS. Este decréscimo poderá dever-se, tal como na pirólise de PS à formação de compostos com peso molecular mais elevado.

Relativamente ao mecanismo reaccional da pirólise da mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS, verificou-se que o mecanismo de degradação do PP e do PE parece apenas ter sofrido alterações na reacção de iniciação com a presença do PS, fornecendo, este, radicais primários ao PE e ao PP. Nas reacções seguintes o mecanismo de decomposição do PE e do PP parece manter-se inalterado. A temperaturas e tempos de reacção mais elevados, foram detectadas maiores percentagens de compostos aromáticos e menores de alcenos, do que o esperado pela degradação de cada tipo de plástico usado individualmente. Este facto poderá indicar que os compostos aromáticos formados na degradação do PS, e os insaturados formados na degradação do PE e do PP, podem ter reagido entre si, eventualmente, originando alquilbenzenos. Não foram detectadas interacções entre a degradação do PP e do PE, o que parece indicar que estas ocorreram de forma independente.

A análise dos resultados obtidos experimentalmente e através do modelo cinético, mostrou na pirólise da mistura de resíduos plásticos uma possível aproximação ao modelo proposto para o PP. Relativamente à composição dos produtos, verificou-se que os compostos formados durante a pirólise da mistura parecem ser provenientes das decomposições de cada um dos plásticos separadamente. Foi, no entanto detectada a presença de maiores percentagens de compostos aromáticos e menores de alcenos do que o esperado por simples adição dos compostos formados pela pirólise de cada um dos tipos de plástico, o que poderá ser explicado pela influência da presença do PS nas reacções de iniciação.

Repercussões do trabalho desenvolvido

Com base nos resultados obtidos neste trabalho está prevista a construção de uma unidade de demonstração desta tecnologia para a produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de misturas de resíduos plásticos (PE, PP e PS), com o apoio do Programa PRIME através do financiamento do Projecto 03/ 2003/ 00089/ 204. A unidade irá funcionar em contínuo processando 120 kg/hora de resíduos plásticos. O reactor está projectado para operar a uma temperatura entre 400 e 500°C e uma pressão de trabalho entre 2 e 4 barg (bar=bar+pressão atmosférica). Está prevista a produção de cerca de 92 kg/h de hidrocarbonetos líquidos com um poder calorífico de aproximadamente 45 MJ/kg, 23 kg/h de hidrocarbonetos gasosos, com um poder calorífico de 45-90 MJ/Nm³ e cerca de 5 kg/h de resíduo sólido. O projecto da instalação foi elaborado em colaboração com a empresa de engenharia e consultoria, TECHNOEDIF Engenharia, SA. Com a demonstração desta

tecnologia à escala semi-industrial pretende-se captar o interesse e o investimento do sector industrial de modo a concretizar o aproveitamento dos resíduos plásticos para a produção de hidrocarbonetos líquidos de elevado valor económico e simultaneamente gerir de forma sustentável um recurso natural limitado.

Também está previsto testar a aplicação desta tecnologia ao tratamento de resíduos sólidos urbanos, estudando as condições experimentais mais favoráveis para a obtenção de um rendimento mais elevado de hidrocarbonetos líquidos.

6. Bibliografia

1. "Key world energy statistics" IEA, 2005.
2. "Waste to energy", International Management Industry Conference, Global Business Network Ltd, Bruxelas, Dezembro 2000.
3. BP Statistical Review of World Energy, The British Petroleum Company, 1998, June.
4. C. Pedro, "Automóvel – Reservas: Petróleo pode ser inviável a partir de 2050", Diário Económico, 21 Setembro 2000.
5. A. Brent Strong, "Plastics: materials and processing" em Stephen Helba (Ed.), Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1996, capítulo 6.
6. ISO11469: 1993 "Plastics—Generic identification and marking of plastic products"
7. "An analysis of plastic consumption and recovery in Europe", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 2004.
8. "An analysis of plastic consumption and recovery in Western Europe 1999", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 2001.
9. "A UE e a Gestão dos Resíduos", Direcção Geral do Ambiente, Comissão Europeia, 2000.
10. "An analysis of plastic consumption and recovery in Europe", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 2003.
11. "An analysis of plastic consumption and recovery in Western Europe 1997", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 1999.
12. Lipor (2001) <http://www.lipor.pt>
13. "Guide to the Plastics Recycling Industry in Western Europe", AMI ("Applied Market Information Group"), Julho 1999.
14. "Energy recovery analysis of plastics in municipal solid waste", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 1995.
15. Instituto Nacional de Resíduos (2006): <http://www.inresiduos.pt/>
16. "An analysis of plastic consumption and recovery in Western Europe 1998", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 2000.
17. Plastval (2006) <http://www.plastval.pt>
18. "Relatório de material 2003, SPV/Plastval", 19 de Abril de 2004, www.plastval.pt
19. J. T. McMullan, I. Romey, "Energy recovery from plastics waste", Journal of the Institute of Energy, 73 (2000), 56-64.
20. "An analysis of plastic consumption and recovery in Western Europe 2000", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 2002.

21. "The energy content of plastics articles – How plastics help to save energy", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, 1986.
22. Association of Plastics Manufactures in Europe (2000), <http://www.plasticseurope.org/>
23. "Advanced Thermal Conversion Technologies for Energy from Solid Waste", IEA Bioenergy and CADDET Renewable Energy Programmes, Agosto de 1998.
24. Valorsul (2001) <http://www.valorsul.pt>
25. "Waste to energy: Plastic in Perspective", American Plastic Council (2002) <http://www.plasticsresource.com>
26. "Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho N.º 2000/76/CE de 4 de Dezembro de 2000", Jornal oficial L 332 de 28-12-2000.
27. Lisboa Gás (2002), http://www.lojagasnatural.com/gasnatural/gasnat_carfisicas.asp
28. Filomena Pinto, I. Gulyurtlu, Paula Costa, I. Cabrita, "Aproveitamento Energético de Resíduos", 2ª Jornadas Tecnológicas – A Engenharia Química e o Desenvolvimento Sustentável, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte da Caparica, Maio 1999.
29. "Pyrolysis & Gasification of Waste: A Worldwide Review", Juniper Consultancy Services Ltd, 2000, 2001, 2nd edition.
30. "Options for Plastics Waste Recovery", Association of Plastics Manufactures in Europe, Bruxelas, Dezembro 1998.
31. "Brief History of Pyrolysis", Renewable Oil International LLC (2002), <http://www.renewableoil.com/pages/history.html>
32. I. Ericsson, "Influence of pyrolysis parameters on results in pyrolysis-gas chromatography", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 8 (1985) 73-86.
33. T. P. Wampler, "Thermometric behavior of polyolefins", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 15 (1989) 187-195.
34. H.Sinn, W. Kaminsky, J. Janning, "Processing of plastic waste and scrap tires into chemical raw materials, especially by pyrolysis", Angewandte Chemie International Edition in English, 15 (1976), p. 660-672.
35. Walter Kaminsky, Hansjörg Sinn, "Pyrolysis of plastic waste and scrap tires using a fluidized-bed process", American Chemical Society (1980). Series No. 130 (1980) 423-429.
36. W. Kaminsky, "Thermal recycling of polymers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 8 (1985) 439-448.
37. W. Kaminsky, J.Franck, "Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA)", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 19 (1991), 311-318.
38. W. Kaminsky, "Recycling of polymeric materials by pyrolysis", Macromolecular Chemistry, Macromolecular Symposium, 48-49 (1991), 381-388.
39. W. Kaminsky, H. Rössler, "Olefins from Wastes", Chemtech, 2 (1992), 108-113.

40. W. Kaminsky, Joo-Sik Kim, B. Schlesselmann, "Pyrolysis of a fraction of mixed plastic wastes depleted in PVC", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, (1997), 365-372.
41. W. Kaminsky, Joo-Sik Kim, "Pyrolysis of mixed plastics into aromatics", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999), 127-134.
42. Walter Kaminsky, Frank Hartmann, "New pathways in plastics recycling", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 39 (2000), 331-333.
43. M. Predel, W. Kaminsky, "Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised - bed reactor and on a pyro – GC/MS to yield aliphatic waxes", *Polymer Degradation and Stability*, 70 (2000) p. 373-385.
44. W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki, "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed", *Polymer Degradation and Stability*, 85 (2004), 1045-1050.
45. Walter Kaminsky, Christian Eger, "Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59 (2001), 781-787.
46. "Universität Hamburg, Research Group Kaminsky" (2002),
<http://www.chemie.uni-hamburg.de/tmc/kaminsky/pyro/whatis.html>
47. W. Kaminsky, H. Schmidt, C. M. Simon, "Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed", *Macromolecular Symposium*, 152 (2000), 191-199.
48. A. Kirsten, M. Predel, W. Kaminsky, "Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49 (1999), 87-95.
49. J. Agrado, D. Serrano, "Feedstock Recycling of Plastic Wastes", *RSC Clean Technology Monographs*, series editor James H. Clark, 1999, Cap. 4, 73-117.
50. S. Lovett, F. Berruti, L.A.Behie, "Ultrapyrolytic Upgrading of Plastic Wastes and Plastics/Heavy Oil Mixtures to Valuable Light Gas Products", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 4436-4444.
51. R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij, "Development of a Continuous Rotating Cone Reactor Pilot Plant for the Pyrolysis of Polyethene and Polypropene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998), 2316-2322.
52. R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij, "Recycling of Polyethene and Polypropene in a Novel Bench-Scale Rotating Cone Reactor by High-Temperature Pyrolysis", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998), 2293-2300.
53. Dr. A. Tukker, Ing. H. de Groot, Ir. L. Simons, Ir. S. Wiegersma, "Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins), TNO Institute of Strategy, Technology and Policy, TNO-report STB-99-55 Final, Dezembro 1999.

54. H.P. Wenning, "The VEBA OEL Technologie pyrolysis process", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 25 (1993), 301-310.
55. J. Utzig, M. Gebauer, "A new perspective for plastics recycling to produce paraffin waxes from old plastic material", *Proceedings of the R'97 Congress*, 4, (1997), 91-97.
56. A. G. Buekens, H. Huang, Resources, "Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes", *Conservation and Recycling*, 23 (1998) 163-181.
57. R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij, "Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 1995-1964.
58. A. Marcilla, R. Font, J. A. Caballero, J.A. Conesa, "Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36 (1996), 1-15.
59. L. A. Wall, S. L. Madorsky, S. Straus, R. Simha, "The Depolymerization of Polymethylene and Polyethylene", *Journal of America Chemical Society*, 76 (1954), 3430-3437.
60. P. L. Beltrame, P. Carniti, G. Audisio, F. Bertini, "Catalytic degradation of polymers: Part II—Degradation of polyethylene", *Polymer Degradation Stability*, 26 (1989), 209-220.
61. C. M. Simon, W. Kaminsky, B. Schlesselmann, "Pyrolysis of polyolefins with yield olefins", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38 (1996), 75-87.
62. J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, J. A. Caballero, "Kinetic model for the continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 (1997), 419-431.
63. T. Faravelli, G. Bozzano, C. Scassa, M. Perego, S. Fabini, E. Ranzi, M. Dente, "Gas product distribution from polyethylene pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52 (1999), 87-103.
64. Levent Ballice, "A kinetic approach to the temperature-programed pyrolysis of low-and-high-density polyethylene in a fixed bed reactor: determination of kinetic parameters for the evolution of n-paraffins and 1-olefins", *Fuel*, 80 (2001) 1923-1935.
65. Rafael Font, Ignacio Aracil, Andrés Fullana, Ignacio Martín-Gullón, J. A. Conesa, "Semivolatile compounds in pyrolysis of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69 (2003), 599-611.
66. D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, D. S. A. G. Radlein, "Fast pyrolysis of plastic wastes", *Energy & Fuels*, 4 (1990) 407-411.

67. J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, "Comparison between the Pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor", *Energy & Fuels*, 11 (1997) 126-136.
68. J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, A. García, "Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor", *Energy & Fuels*, 8 (1994) 1238-1246.
69. Siau H. Ng, "Conversion of Polyethylene to Transportation Fuels through Pyrolysis and Catalytic Cracking", *Energy & Fuels*, 9 (1990) 735-742.
70. Elizabeth A. Williams, Paul T. Williams, "The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor", *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 70 (1997), 9-20.
71. Paul T. Williams, Elizabeth A. Williams, "Fluidized bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999), 107-126.
72. V. Cozzani, C. Nicoletta, M. Rovatti, L. Tognotti, "Influence of Gas-Phase Reactions on the Product Yields Obtained in the Pyrolysis of Polyethylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 342-348.
73. F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García, M. Juste, "Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (2002), 1-15.
74. F. J. Mastral, E. Esperanza, C. Berrueto, M. Juste, J. Ceamanos, "Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003), 1-17.
75. Katsuhide Murata, Kenji Sato, Yusaku Sakata, "Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2004), 569-589.
76. R. van Grieken, D. P. Serrano, J. Aguado, R. Garcia, C. Rojo, "Thermal and catalytic cracking of PE under mild conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59 (2001), 127-142.
77. J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, W. Kaminsky, "Cracking catalysts used as fluidized bed material in Hamburg pyrolysis process", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49 (1999), 87-95.
78. Y. Uemichi, A. Ayame, Y. Kashiwaya, H. Kanoh, "Gas chromatographic separation of the products of degradation of PE over silica-alumina catalyst", *Journal Chromatography*, 259 (1983) 69-77.
79. Yoshio Uemichi, Yutaka Makino, Takaji Kanazuka, "Degradation of polyethylene to aromatic hydrocarbons over metal -supported activated carbon catalysts", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 14 (1989), 331-344.

80. Raphael C. Mordi, Roy Fields, John Dwyer, "Thermolysis of low density polyethylene catalysed by zeolites", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29 (1994), 45-55.
81. Pier Luigi Beltrame, Paolo Carniti, Guido Audisio, Fabio Bertini, "Catalytic degradation of polymers: Part II—Degradation of polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, 26 (1989), 209-220.
82. Hironobu Ohkita, Ryuji Nishiyama, Yoshihisa Tochihara, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, Yoshio Morioka, Akifumi Ueno, J Yukihiko Namiki, Susumu Tanifuji, Hiroshi Kato, Hideo Sunazuka, Reikichi Nakayama, Takashi Kuroyanagit, "Acid properties of silica-alumina catalyst and catalytic degradation of polyethylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (1993), 3112-3116.
83. Md Azhar Uddin, Kazuo Koizumi, Katsuhide Murata, Yusaku Sakata, "Thermal and catalytic degradation of structural different types of polyethylene into fuel oil", *Polymer Degradation and Stability*, 56 (1997) 37-44.
84. P. N. Sharratt, Y. -H. Lin, A. A. Garforth, J. Dwyer, "Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-Density Polyethylene over HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 5118-5124.
85. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, "Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48 (1999), 93-109.
86. Zhiming Gao, Iwao Amasaki, Masahiro Nakada, "A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67 (2003), 1-9.
87. E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti, "Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 (1997), 305-319.
88. T. Faravelli, G. Bozzano, M. Colombo, E. Ranzi, M. Dente, "Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003), 761-777.
89. G. S. Darivakis, J. B. Howard, W. A. Peters, "Release Rates of Condensables and Total Volatiles from Rapid Devolatilization of PE and PS", *Combustion Science Technology*, 1990, 74, 267-281.
90. W. G. Oakes, W. G. Richards, *Journal of Chemical Society*, "The Thermal Degradation of Ethylene Polymers", 1949, 4, 2929-2935.
91. Juan A. Conesa, Antonio Marcilla, Rafael Font, "Kinetic Model of the Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidised Bed Reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 30 (1994), 101-120.

92. "Reaction Kinetic Model For Optimal Pyrolysis Of Plastic Waste Mixtures", Ja-Kong Koo, Seok-Wan Kim, *Waste Management & Research*, 11 (1993), 515-529.
93. R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, "Depolymerization as a Chain Reaction" *Journal of Polymer Science*, 1950, 5, 615-632.
94. R. Simha, L. A. Wall, J. Bram, "High-Speed Computations in the Kinetics of Free-Radical Degradation. I. Random Initiation", *Journal of Chemical Physics*, 29 (1958) 894-904.
95. S. S. Stivala, J. Kimura, S. M. Gabbay, "Degradation and Stability of Polyolefins, ed. N. S. Allen, Applied Science, London, 1983, capítulo 4.
96. Robert Lattimer, "Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32 (1995), 203-225.
97. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, "Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50 (1999), 77-101.
98. Katsuhide Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, Md Azhar Uddin, "Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65 (2002), 71-90.
99. A. R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, K. Hashimoto, "Kinetic studies for catalytic cracking of heavy oil from waste plastics over REY zeolite", *Energy & Fuel*, 8 (1994) 131-135.
100. Roberto Aguado, Martín Olazar, Beatriz Gaisán, Rubén Prieto, Javier Bilbao, "Kinetic Study of Polyolefin Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002), 4559-4556.
101. W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C. Simon, "Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32 (1995), 19-27.
102. Isabel de Marco, Blanca Caballero, Amelia Torres, Ma Felisa Laresgoiti, Ma Jesús Chomón, M. Angel Cabrero, "Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2002), 817-824.
103. Yoshio Tsuchiya, Kikuo Sumi, "Thermal decomposition products of polypropylene", *Journal of Polymer Science A*, 7 (1969), 1599-1607.
104. His-Wu Wong, Linda J. Broadbelt, "Tertiary Resources Recovery from Waste Polymers via Pyrolysis: Neat and Binary Mixtures of Polypropylene and Polystyrene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001), 4716-4723.
105. Ayhan Demirbas, "Pyrolysis of municipal plastic waste for recovery of gasoline-range hydrocarbons", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 (2004), 97-102.
106. Ayhan Demirbas, "Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis", *Energy Sources* 27 (2005), 1313-1319.

107. Eun-Young Hwang, Jong-Kun Choi, Hee-Chul Woo, Dae-Won Park, "Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62 (2002), 351-364.
108. Salvador C. Cardona, Avelino Corma, "Tertiary recycling of PP by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor. Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 151-162.
109. Shin Hasegawa, Jun Fujita, Fumio Yshii, Takashi Sasaki, Keizo Makuuchi, Jiazhen Sun, Sei-ichi Nishimoto, "Effects of zeolites on the pyrolysis polypropylene of Wenwei Zhao," *Polymer Degradation Stability*, 53 (1996) 129-135.
110. Darrel L. Negelein, Rong Lin, Robert L. White, "Effects of Catalyst Acidity and HZSM-5 Channel Volume on Polypropylene Cracking", *Journal Applied Polymer Science*, 67 (1998) 341-348.
111. A. Marcilla, A. Gómez, J. A. Reyes-Labarta, A. Giner, F. Hernández, "Kinetic Study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69 (2003), 467-480.
112. Ranbir Bagri, Paul T. Williams, "Catalytic pyrolysis of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (2002) 29-41.
113. J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles, J. M. Escola, "Catalytic Conversion of Polyolefins into Liquid Fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Energy & Fuels*, 11 (1997) 1225-1231.
114. Y.-H. Lin, P. N. Sharratt, "Catalytic Conversion of Polyolefins to Chemicals and Fuels over Various Cracking Catalysts", *Energy & Fuels*, 12 (1998) 767-774.
115. "Fluidized bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons", Y.-H. Lin, H. – Y. Yen, *Polymer Degradation Stability* 89 (2005) 101-108.
116. M. Azhar Uddin, Yusaku Sakata, Akinori Muto, Yoshitaka Shiraga, Kazuo Koizumi, Yasufumi Kanada, Katsuhide Murata, "Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, 21 (1998), 557-564.
117. H. T. Kim , S. C. Oh, "Kinetics of thermal degradation of waste polypropylene and high-density polyethylene", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 11 (2005), 648-656.
118. Thomas E. Davis, Robert L. Tobias, Elizabeth B. Peterli, "Thermal degradation of polypropylene", *Journal of Polymer Science*, 56 (1962) 485-499.
119. Levent Ballice, Mithat Yüksel, Mehmet Sağlam, "Classification of Volatile Products from the Temperature-Programed Pyrolysis of Low-and High-Density Polyethylene", *Energy & Fuels*, 12 (1998), 925-928.

120. M. Gambiroza –Jukic, R. Cunko, *Acta Polymerica*, “Kinetic of the Thermal Degradation of Polypropylene Fibres”, 43 (1992), 258-260.
121. Jerzy Walendziewski, “Continuous flow cracking of waste plastics”, *Fuel Processing Technology*, 86 (2005), 1265-1278.
122. Tomoyuki Ishikawa, Tomohiro Ohkawa, Masaaki Suzuki, Toshiaki Tsuchiya, Kunihiro Takeda, “Semiquantitative Analysis of the thermal Degradation of Polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003) 1465-1472.
123. Nilgun Kiran Ciliz, Ekrem Ekinci, Colin E. Snape, “Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene”, *Waste Management*, 24 (2004), 173-181.
124. Guo-Ming Zhao, Bo Wang, “Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites”, Quian Zhou, Li Zheng, Yu-Zhong Wang, *Polymer Degradation Stability* 84 (2004) 493-497.
125. W. C. McCaffrey, M. R. Kamal, D. G. Cooper, “Thermolysis of polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 47 (1995), 133-139.
126. Oh Sang Woo, Linda J. Broadbelt, “Detailed mechanistic modeling of polymer degradation: application to polystyrene”, Todd M. Kruse, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), 971-979.
127. Jong Jin Park, Kwinam Park, Ji-Soo Kim, Sanjeev Maken, Hocheol Song, Hochul Shin, Jin-Won Park, Myung.Jae Choi, “Characterization of Styrene Recovery from the Pyrolysis of Waste Expandable Polystyrene”, *Energy & Fuels*, 17 (2003), 1576-1582.
128. Zhibo Zhang, Tamaki Hirose, Suehiro Nishio, Yoshio Morioka, Naoto Azuma, Akifumi Ueno, Hironobu Ohkita, Mitsunori Okada, “Chemical Recycling of Waste Polystyrene into Styrene over Solid Acids and Bases”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995), 4514-4519.
129. Zhibo Zhang, Suehiro Nishio, Yoshio Morioka, Akifumi Ueno, Hironobu Ohkita, Yoshio Tochihara, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, “Thermal and Chemical recycle of waste polymers”, *Catalysis Today*, 29 (1996) 303-308.
130. Seung-Yup Lee, Jik-Hyun Yoon, Jong-Ryeul Kim, Dae-Won Park, “Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysts”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64 (2002) 71-83.
131. S. Y. Lee, J. H. Yoon, J. R. Kim, D. W. Park, “Catalytic degradation of polystyrene over clinoptilolite zeolite”, *Polymer Degradation and Stability*, 74 (2001), 297-305.
132. Vilas Ramdas Chumbhale, Jun-Sik Kim, Sang-Bong Lee, Myoung-Jae Choi, “Catalytic degradation of expandable polystyrene waste (EPSW) over mordenite and modified mordenites”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 222 (2004), 113-141.

133. Roberto Aguado, Martín Olazar, Beatriz Gaisán, Rubén Prieto, Javier Bilbao, "Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor", *Chemical Engineering Journal* 92 (2003) 91-99.
134. Ulrich K. O. Schröder, Klaus H. Ebert, Archie W. Hamielec, "On the kinetics and mechanism of thermal degradation of polystyrene, 2. Formation of volatile compounds", *Macromolecular Chemistry*, 185, (1984), 991-1001.
135. P. Carniti, P. L. Beltrame, A. Massimo, A. Gervasini, G. Audisio, "Polystyrene Thermodegradation. 2. Kinetics of Formation of Volatile Product" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (1991), 1624-1629.
136. Paul T. Williams, Patrick A. Horne, David T. Taylor, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in polystyrene derived pyrolysis oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 25 (1993), 325-334.
137. P. T. Williams, E. A. Williams, "Product composition from the fast pyrolysis of polystyrene", *Environmental Technology*, 20 (1999), 1109-1118.
138. A. Karaduman, E. H. Şimşek, B. Çiçek. A. Y. Bilgesü, "Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60 (2001), 179-186.
139. H. Ukei, T. Hirose, S. Horikawa, Y. Takai, M. Taka, N. Azuma, A. Ueno, "Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts", *Catalysis Today* 62 (2000), 67-75.
140. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, "Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: comparison with thermal cracking", *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000), 181-189.
141. Xi Guoxi, Liang Rui, Tang Qinhua, Li Jinghua, "Mechanism studies on the catalytic degradation of waste polystyrene into styrene in the presence of metal powders", *Journal of Applied Polymer Science*, 73 (1999), 1139-1143.
142. Jun-Sik Kim, Won-Young Lee, Sang-Bong Lee, Seong-Bo Kim, Myoung-Jae Choi, "Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysts", *Catalysis Today* 87 (2003), 59-68.
143. Tadahiro, Murakata, Yasunobu Saito, Tadayoshi Yosikawa, Tohru Suzuki, Shimio Sato, "Solvent effect on Thermal degradation of polystyrene and poly- α -methylstyrene", *Polymer*, 34 (1993), 1436-1439.
144. Shimio Sato, Tadahiro Murakata, Syunji Baba, Yasunobu Saito, Sinya Watanabe, "Solvent effect on thermal degradation of polystyrene", *Journal of Applied Polymer Science*, 40 (1990), 2065-2071.
145. Ali Karaduman, "Pyrolysis of Polystyrene Plastic Wastes with Some Organic Compounds for Enhancing Styrene Yield", *Energy Sources*, 24 (2002), 667-674.

146. Ali Karaduman, Emir H. Şimşek, Burhanettin Çiçek, Ali Y. Bilgesü, "Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62 (2002) 273-280.
147. P. L. Beltrame, L. Bergamasco, P. Carniti, A. Castelli, F. Bertini, G. Audisio, "Hydrous pyrolysis of polystyrene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 (1997), 451-461.
148. G. Audisio, F. Bertini, P. L. Beltrame, L. Bergamasco, A. Castelli, "New Chemical Recycling Methodologies: Hydrous Pyrolysis to Recover Monomers from Polyolefins", *macromolecular Symposia*, 135 (1998), 175-182.
149. F. Bertini, G. Audisio, P. L. Beltrame, L. Bergamasco, A. Castelli, "Hydrous pyrolysis of Silica-Supported polystyrene", *Journal of Applied Polymer Science* 70 (1998) 2291-2298.
150. H. G. Jellinek, "Thermal degradation of polystyrene. Part I", *Journal Polymer Science*, 3 (1948), 850-865.
151. G. G. Cameron, "Mechanism of Volatile Production during Pyrolysis of Polystyrene", *Macromolecular Chemistry*, 100 (1967), 255-261.
152. "Thermal degradation of polystyrene - I. Chain scission at low temperatures", G. Cameron, G. P. Kerr, *European Polymer Journal*, 4 (1968), 709-717.
153. I. C. McNeill, M. Zulfiqar, T. Kousar, "A detailed investigation of the products of the thermal degradation of polystyrene", *Polymer Degradation and Stability*, 28 (1980), 131-151.
154. P. Carniti, A. Gervasini, P. L. Beltrame, G. Audisio, "Evidence of formation of radicals in the polystyrene thermodegradation", *J. Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 27 (1989) 3865-3873.
155. T. Faravelli, M. Pinciroli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, "Thermal degradation of Polystyrene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60 (2001) 103-121.
156. Bok Nam Jang, Charles A. Wilkie, "The thermal degradation of polystyrene nanocomposite", *Polymer* 46 (2005), 2933-2942.
157. G. Audisio, F. Bertini, "Molecular weight and pyrolysis products distribution of polymers: I. Polystyrene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 24 (1992) 61-74.
158. Shadi L. Malhotra, Jean Hesse e Louis-P. Blanchard, "Thermal decomposition of polystyrene", *Polymer*, 16 (1975), 81-93.
159. Takeshi Kuroki, Tadashi Ikemura, Taichi Ogawa Yuki Sekiguchi, "Kinetic study on the first stage during thermal degradation of polystyrene", *Polymer*, 23 (1982), 1091-1094.

160. A. Marcilla, M. Beltrán, "Kinetic study of the thermal decomposition of polystyrene and polyethylene-vinyl acetate graft copolymers by thermogravimetric analysis", *Polymer Degradation and Stability*, 50, (1995), 117-124.
161. B. V. Kokta, J. L. Valade, W. N. Martin, "Dynamic thermogravimetric analysis of polystyrene: Effect of molecular weight on thermal decomposition", *Journal of Applied Polymer Science*, 17, (1973), 1-19.
162. K. Kishore, V. R. Pai Verneker, M. N. R. Nair, "Thermal degradation of polystyrene", *Journal of Applied Polymer Science*, 20, (1976), 2355-2365.
163. David A. Anderson, Eli S. Freeman, "The kinetics of the thermal degradation of polystyrene and polyethylene", *Journal of Polymer Science*, 54, (1961), 253-260.
164. C. Bouster, P. Vermande, J. Veron, "Study of the pyrolysis Polystyrene 1. Kinetics of Thermal Decomposition", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1 (1980), 297-313.
165. O. F. Shlensky, E. F. Vaynsteyn, A. A. Matyukhin, "Dynamic thermal decomposition of linear polymers and its study by thermoanalytical methods", *Journal of Thermal Analysis*, 34 (1988), 645-655.
166. M. M. Shapi, "Thermal decomposition of polystyrene: volatile compounds from large-scale pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 18 (1990) 143-161.
167. M. Swistek, G. Nguyen, D. Nicole, "Contribution to the modeling of pre-depolymerisation of polystyrene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 37 (1996) 15-26.
168. L. Costa, G. Camino, A. Guyot, M. Bert , G. Clouet , J. Brossas, "The role of chain ends on the thermal degradation of anionic polystyrene", *Polymer Degradation and Stability*, 4 (1982), 245-260.
169. L. Costa, G. Camino, A. Guyot, M. Bert , G. Clouet , J. Brossas, "The effect of the chemical structure of chain ends on the thermal degradation of polystyrene", *Polymer Degradation and Stability*, 14 (1986), 85-93.
170. Y. D. M. Simard, M. R. Kamal, D. G. Cooper, "Thermolysis of Polystyrene", *Journal of Applied Polymer Science*, 58 (1995), 843-851.
171. Jeffery D. Peterson, Sergey Vyazovkin, Charles A. Wight, "Kinetic of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (2001), 775-784.
172. Samuel L. Madorsky, "Rates of thermal degradation of polystyrene and polyethylene in a vacuum reactor", *Journal of Polymer Science*, 9, (1952), 133-156.
173. Chao-Hsiung Wu, Ching-Yuan Chang, Jwo-Luen Hor, Shin-Min Shih, Leo-Wang Chen, Feng-Wen Chang, "On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis kinetics", *Waste Management*, 13 (1993), 221-235.

174. Elizabeth A. Williams, Paul T. Williams, "Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 (1997) 347-363.
175. H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Bockhorn, U. Hornung, "Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste", *Chemical Engineering Science*, 54 (1999), 3043-3051.
176. Paul T. Williams, Elizabeth A. Williams, "Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis", *Energy & Fuel*, 13 (1999), 188-196.
177. Prakash K. Ramdoss, Arthur R. Tarrer, "High-temperature liquefaction of waste plastic", *Fuel*, 77 (1998) 293-299.
178. S. Y. Lee, J. H. Yoon, J. R. Kim, D. W. Park, "Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene", *Polymer Degradation and Stability*, 76 (2002), 61-67.
179. Jong-Ryeul Kim, Jong-Ho Van, Dae-Won Park, Mi-Hye Lee, "Catalytic Degradation of mixed plastics using natural clinoptilolite catalysts", *Reaction Kinetics Catalysis Letter*, 81 (2004), 73-81.
180. A. Marcilla, J. C. García –Quesada, S. Sánchez, R. Ruiz, "Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene–polypropylene mixtures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74 (2005) 387-392.
181. Filomena Pinto, I. Gulyurtlu, Paula Costa, I. Cabrita, "Pyrolysis of Plastic Waste. 2. Effect of Catalyst on Product Yield", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999), 57-71.
182. N. Miskolczi, L. Baryha, Gy, Deák, "Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks", *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006), 517-526.
183. C. Bouster, P. Vermande, J. Veron, "Evolution of the product yield with temperature and molecular weight in the pyrolysis of polystyrene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 15 (1989) 249-259.
184. M. T. Sousa Pessoa de Amorim, C. Bouster, P. Vermande, J. Veron, "Study of the pyrolysis of Polystyrene: II. Study of transfer reactions by identification of the most important by-products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3 (1981) 19-34.
185. A. Guyot, "Recent developments in the thermal degradation of Polystyrene – A review", *Polymer Degradation and Stability*, 15 (1986), 219-235.
186. Oh Sang Woo, Nancy Ayala, Linda J. Broadbelt, "Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene", *Catalysis Today*, 55 (2000), 161-171.
187. N. Miskolczi, L. Baryha, Gy, Deák, B. Jóver, "Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons", *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004), 357-366.

188. Vishal Karmore, Giridhar Madras, "Continuous Distribution Kinetics for the degradation of Polystyrene in Supercritical Benzene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000), 4020-4023.
189. Vishal Karmore, Giridhar Madras, "Thermal Degradation of Polystyrene by Lewis Acids in Solution", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002), 657-660.
190. Xinsheng Zhu, Matti Elomaa, Franciska Sundholm, Charles H. Lochmüller, "Infrared and thermogravimetric studies of thermal degradation of polystyrene in the presence of ammonium sulfate", *Polymer Degradation and Stability*, 62 (1998), 487-494.
191. "IP59 – Density and Relative Density, IP Standards for Petroleum and its Products", The Institute of Petroleum, John Wiley and Sons, London, Volume 1, 1989.
192. Maria Filomena Pinto, "Produção de hidrocarbonetos por liquefação catalítica de carvão sob pressão", Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa, 1996.
193. O. Hougen, K. Watson, R. Ragatz, "Princípios dos processos químicos", Lopes da Silva editora, 1984, Capítulo 11, p.446.
194. "Gas engineers handbook", Industrial Press Inc., Nova York, 1ª edição, 1965, capítulo 12, p. 246.
195. NP 1336 – Determinação das Características de Destilação – Produtos Petrolíferos, Norma Portuguesa, 1976.
196. ASTM D86 – Standard test method for distillation of petroleum products –petroleum products, lubricants, and fossil fuels, Annual Book of ASTM Standards, 1994.
197. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, E. Garagorri, "Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59 (2001) 789-801.
198. Ja-Kong Koo, Seok-Wan Kim, Young-Hwa Seo, "Characterization of aromatic hydrocarbon formation from pyrolysis of polyethylene-polystyrene mixtures", *Resources, Conservation and Recycling*, 5 (1991), 365-382.
199. Stanley H. Pine, "Organic Chemistry", McGraw – Hill, 5ª Edição, capítulos 2, 14 e 18.
200. R. Morrison, R. Boyd, "Química Orgânica", Fundação Calouste Gulbenkian, 9ª Edição, 1983, capítulos 1, 2, 3, 8, 14 e 16.
201. Filomena Pinto, I. Gulyurtlu, Paula Costa, I. Cabrita, "Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield" *"Journal of Analytical and Applied Pyrolysis"*, 51 (1999), 39-55.
202. Keith J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper Collins Publisher, 1987, capítulo 2, p.40.
203. P. Arnaud, "Curso de química orgânica", Dinalivro, 1979, capítulo 7 - p.125 e 129, capítulo 8 – p. 137 e capítulo 11 – p. 179.

Anexos

Anexo I

Efeito do aumento de escala na composição dos produtos obtidos por pirólise de misturas de resíduos plásticos.

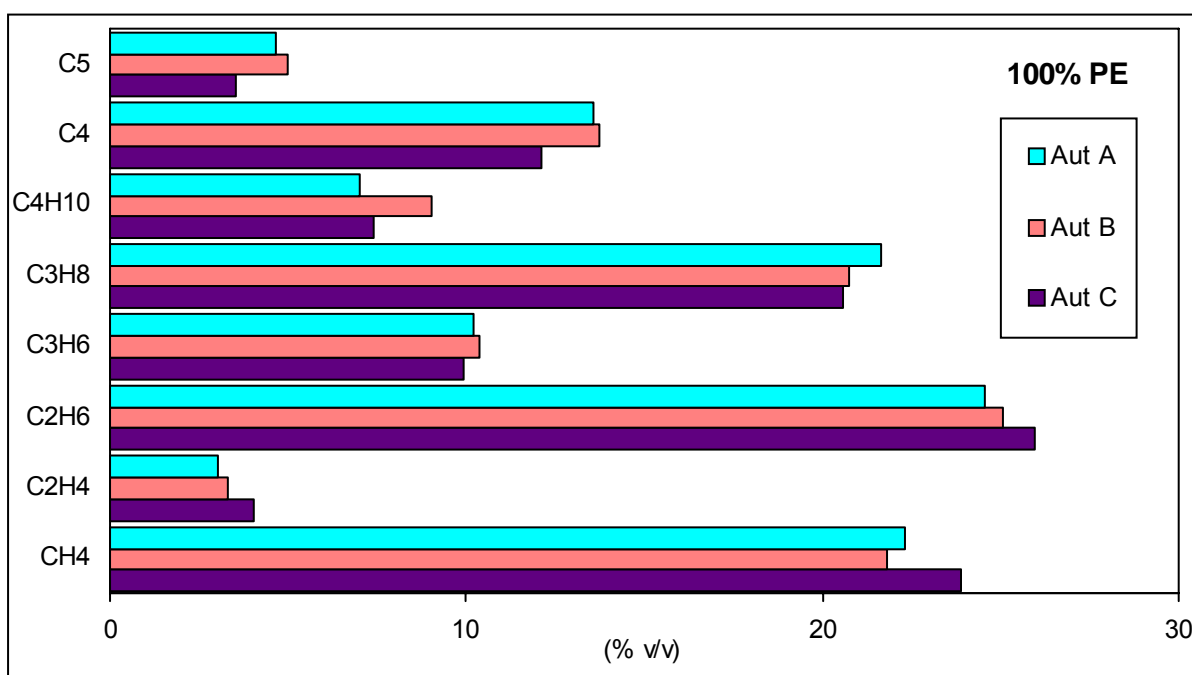


Figura Al.1. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

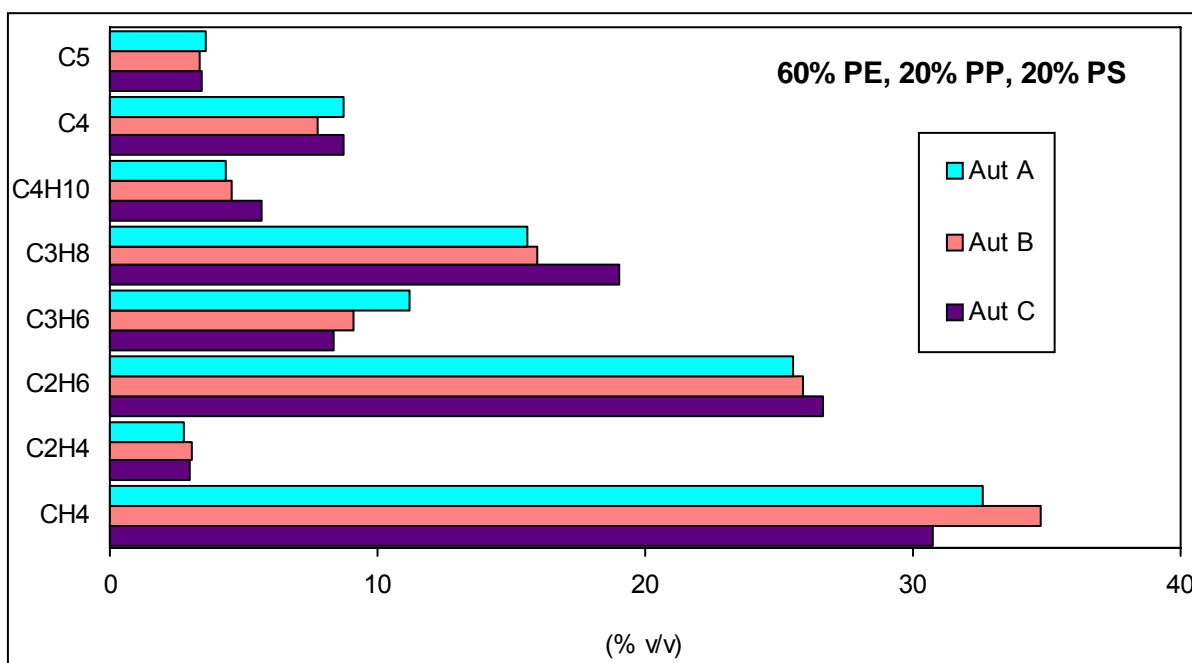


Figura Al.2. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

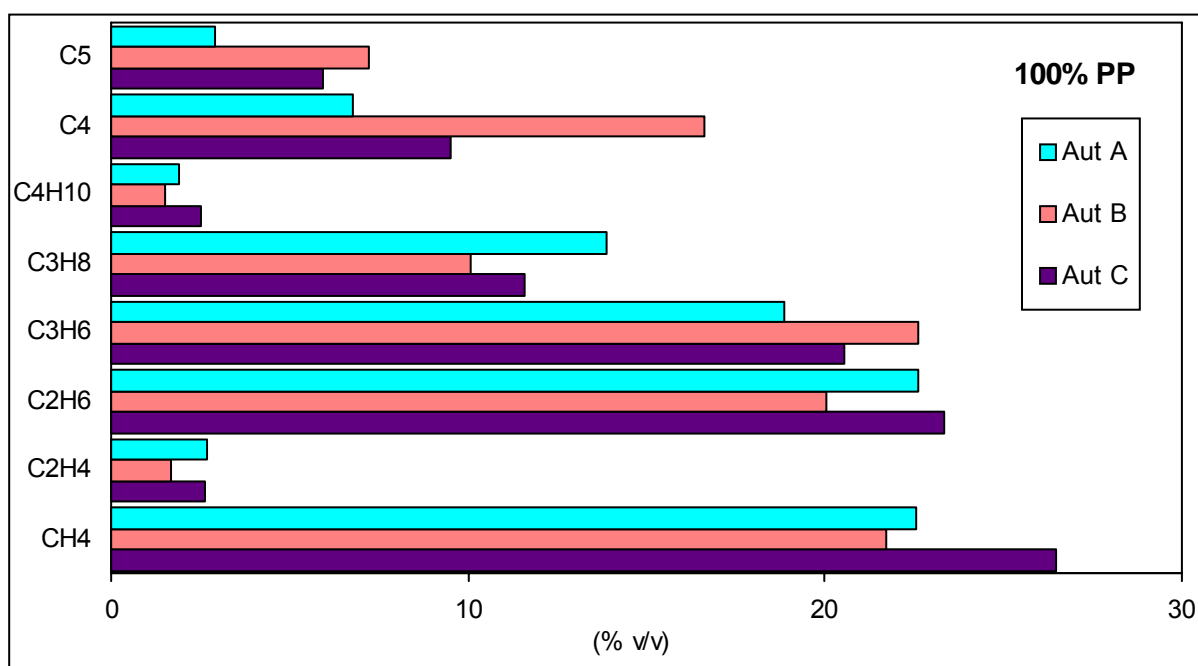


Figura AI.3. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

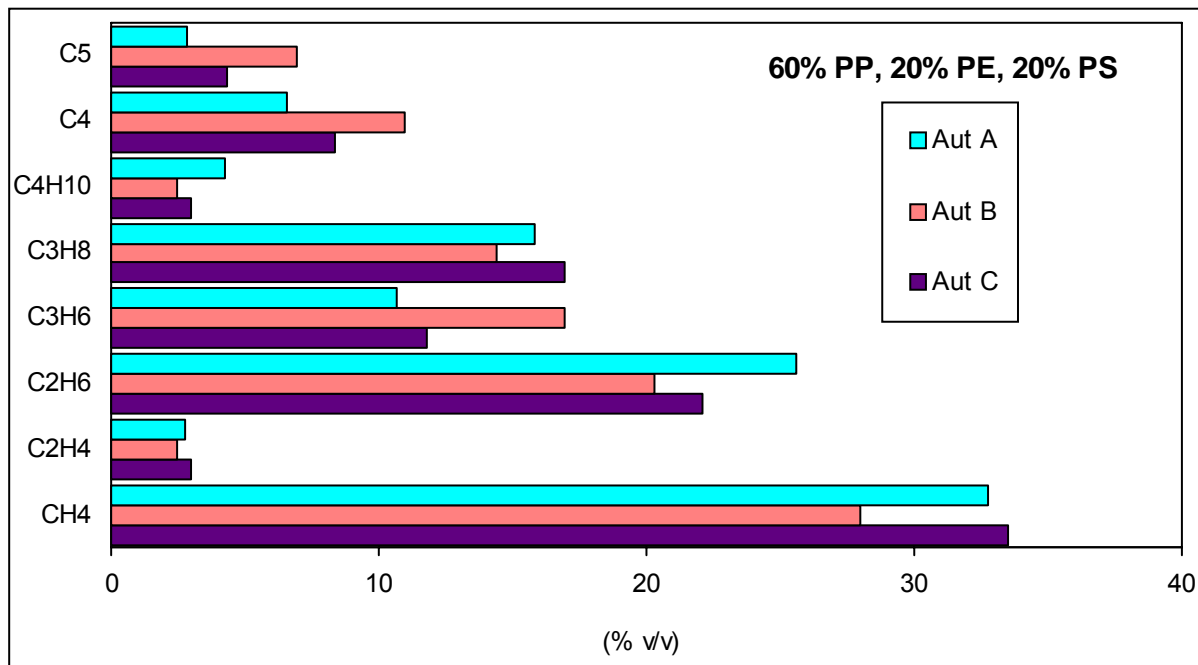


Figura AI.4. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

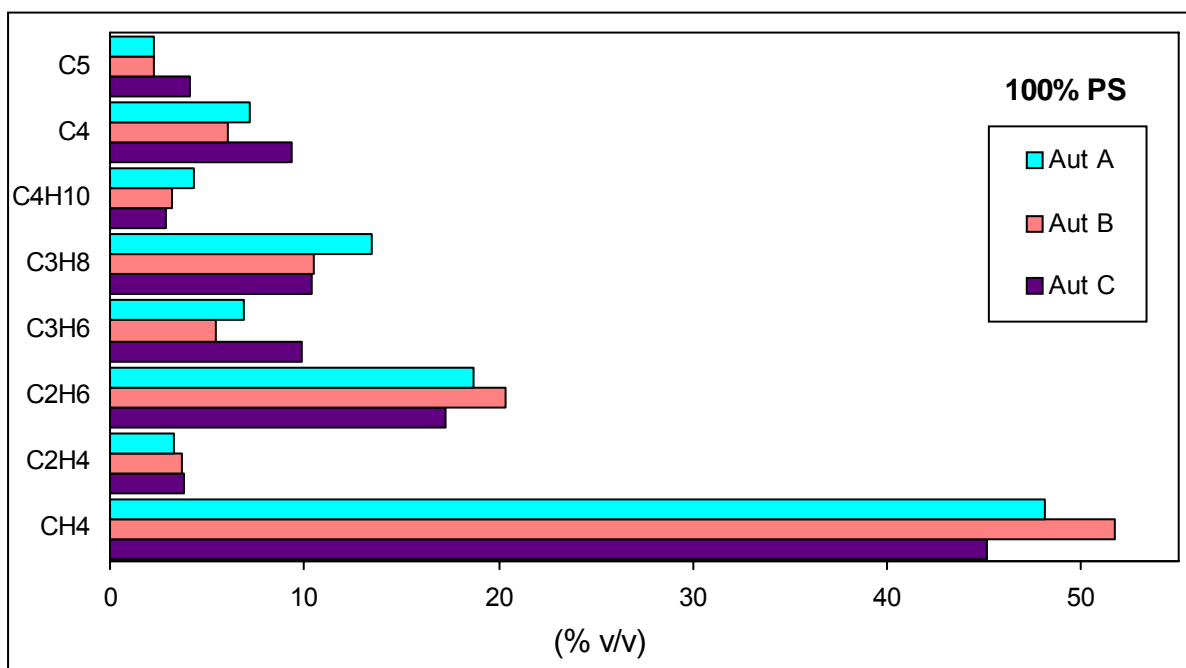


Figura AI.5. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

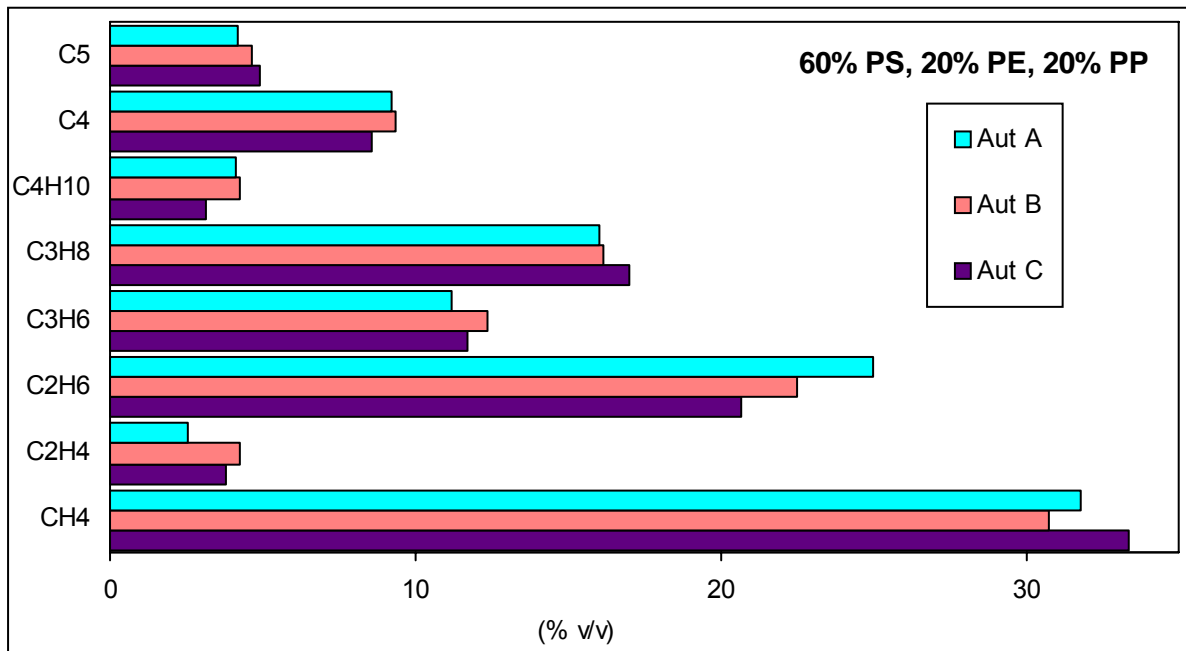


Figura AI.6. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

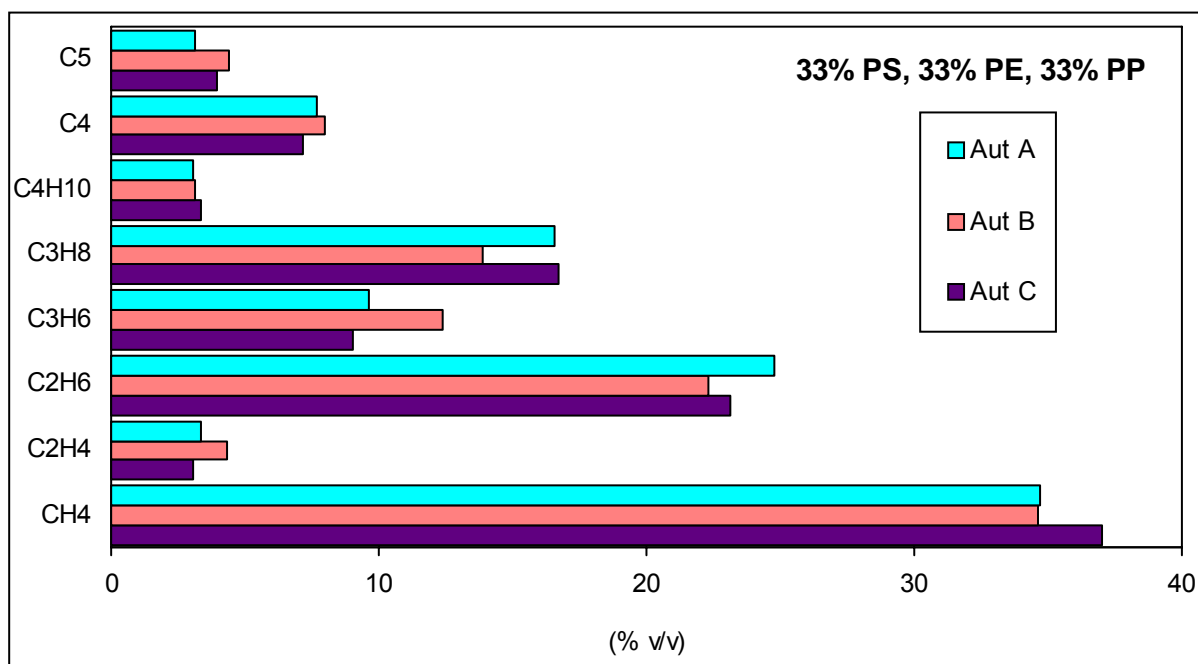


Figura AI.7. Efeito das características do reactor na composição dos hidrocarbonetos gasosos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

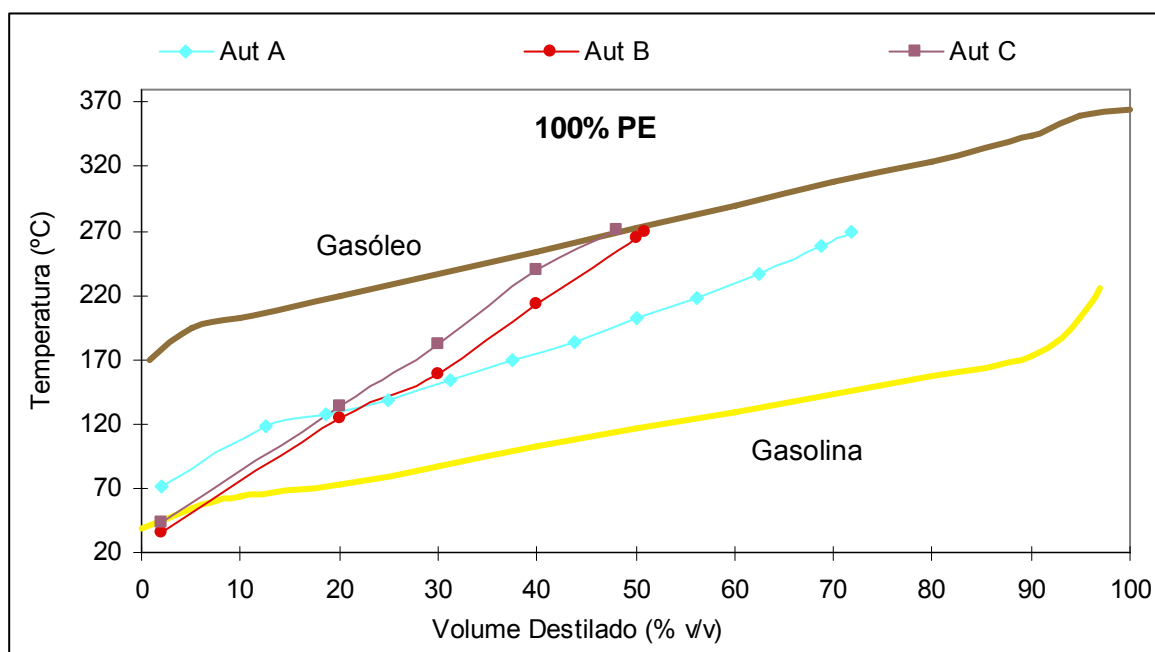


Figura AI.8. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

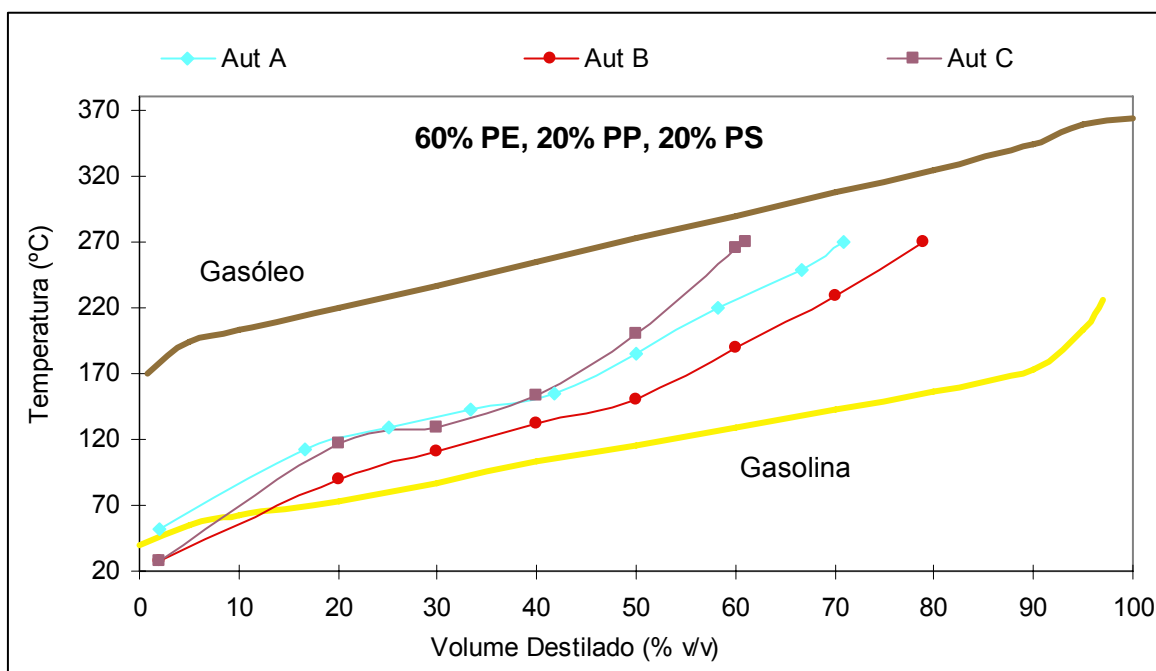


Figura Al.9. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

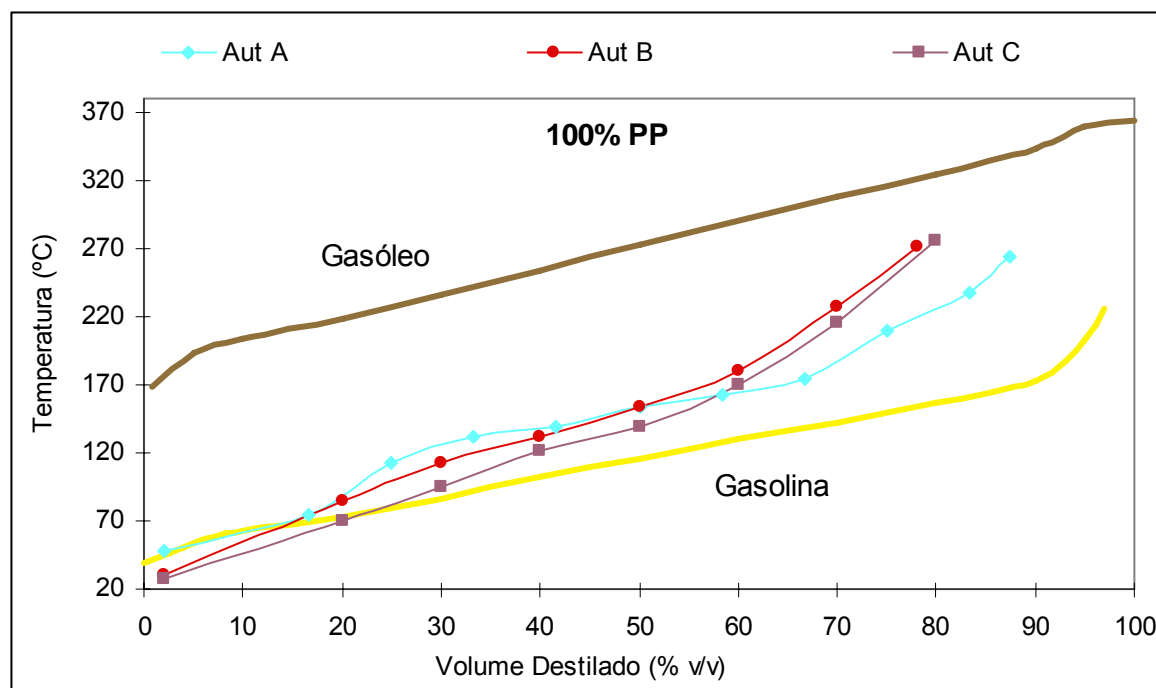


Figura Al.10. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

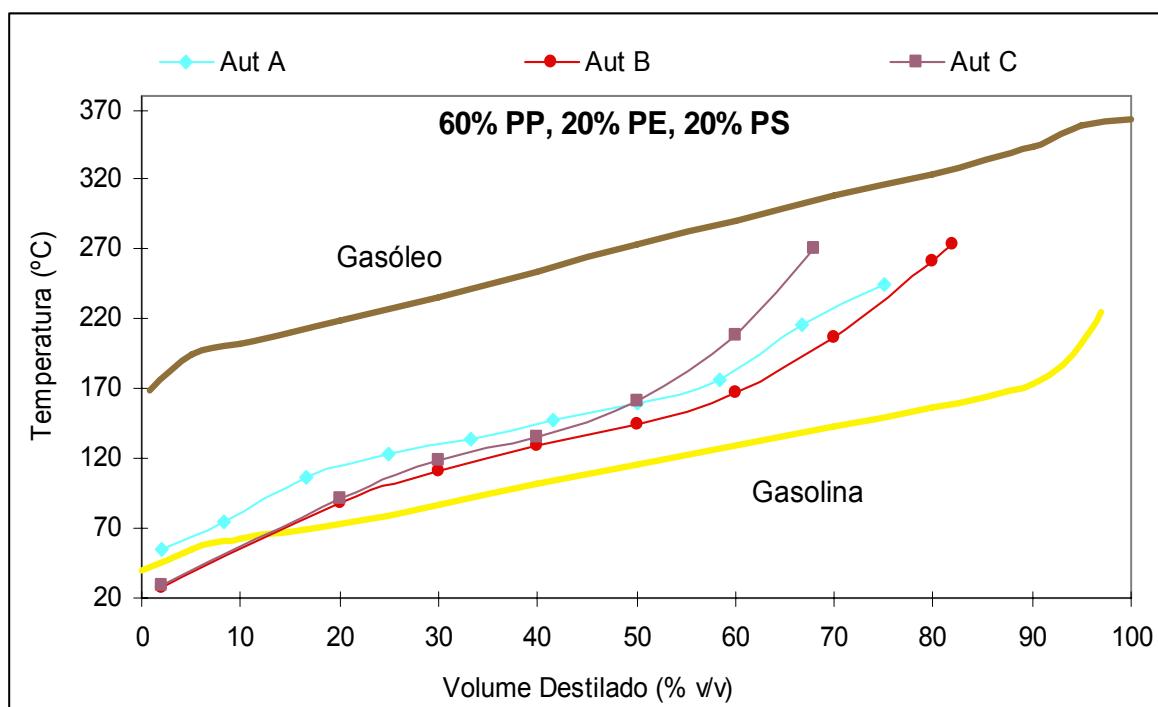


Figura Al.11. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

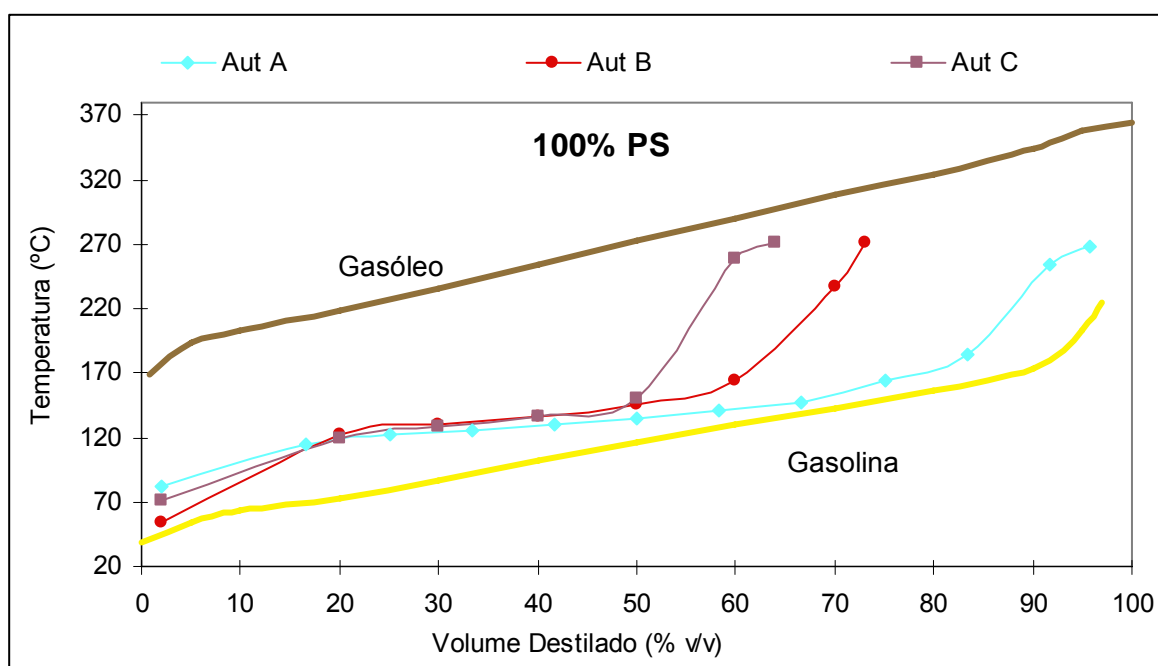


Figura Al.12. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

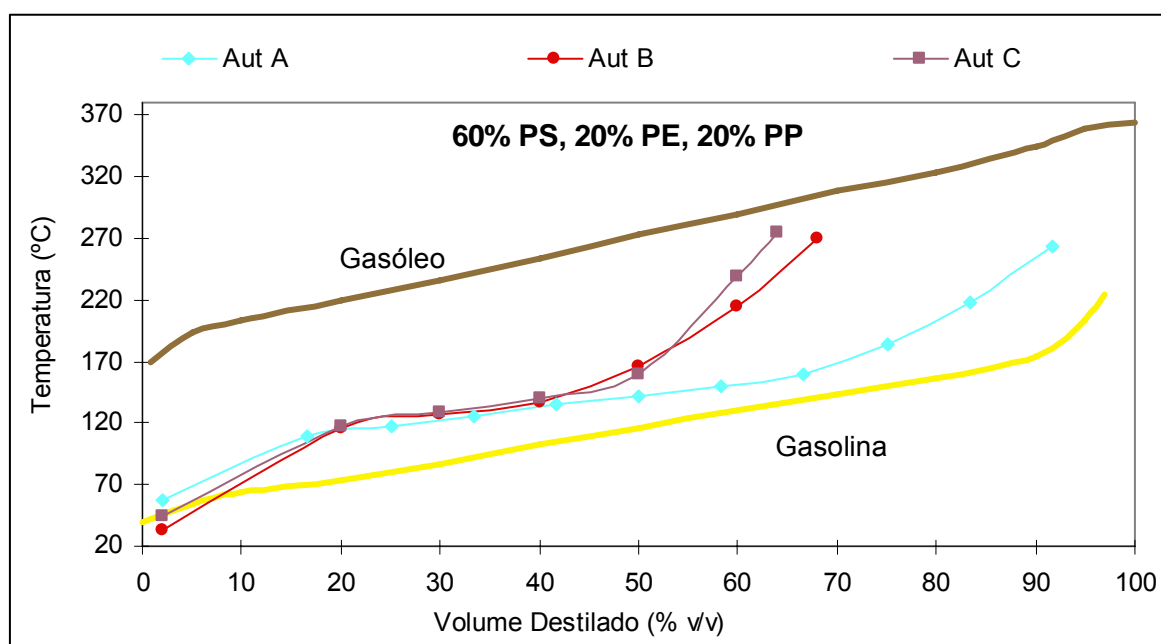


Figura Al.13. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

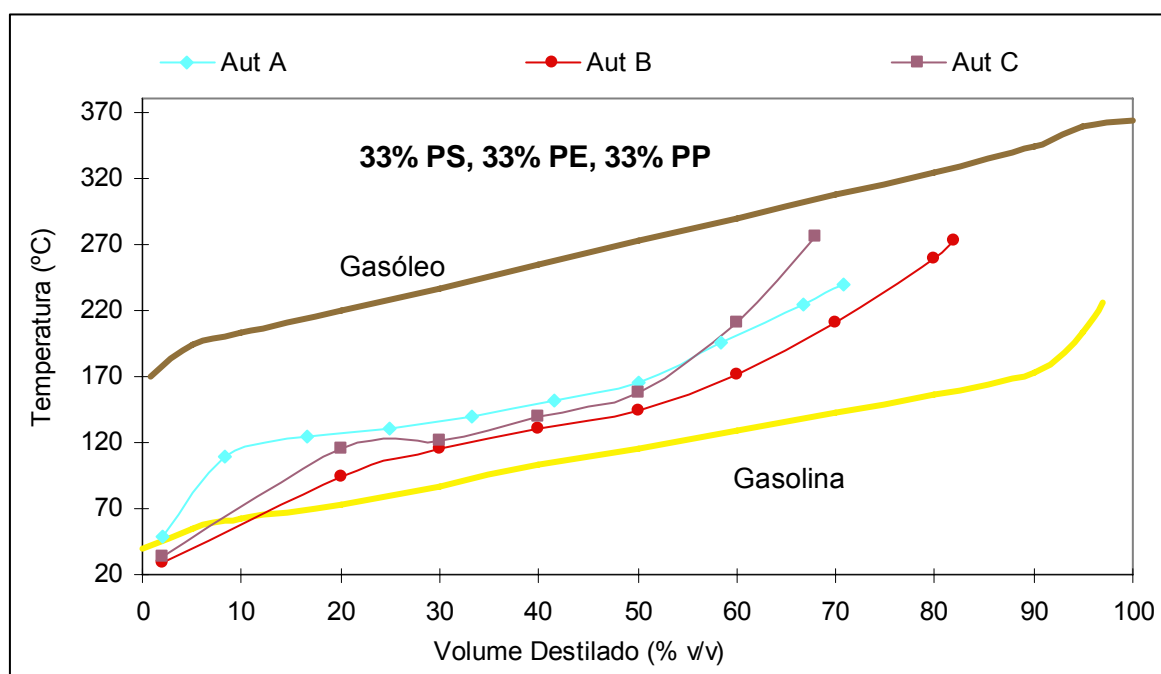


Figura Al.14. Efeito das características do reactor na curva de destilação dos compostos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

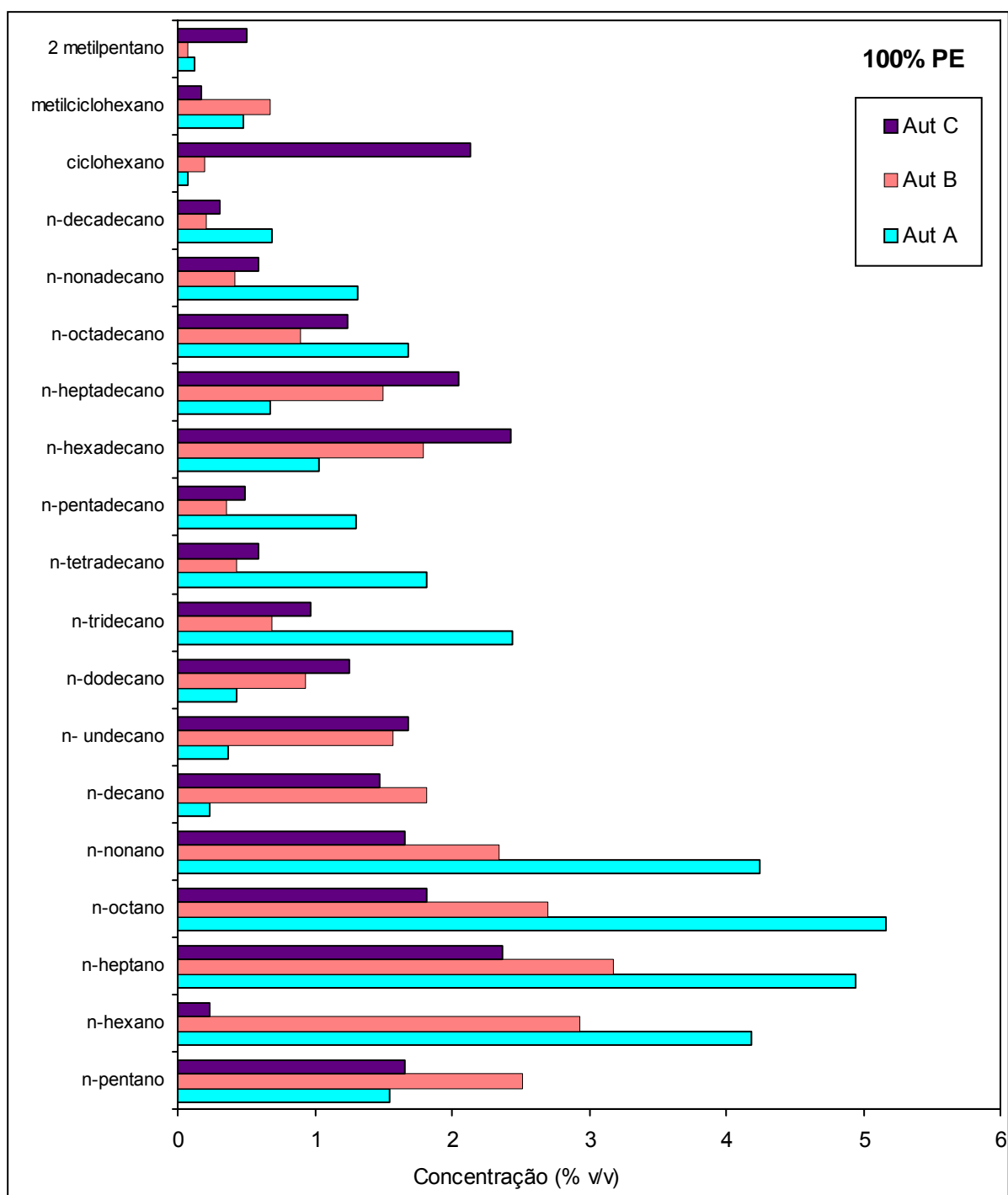


Figura AI.15. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

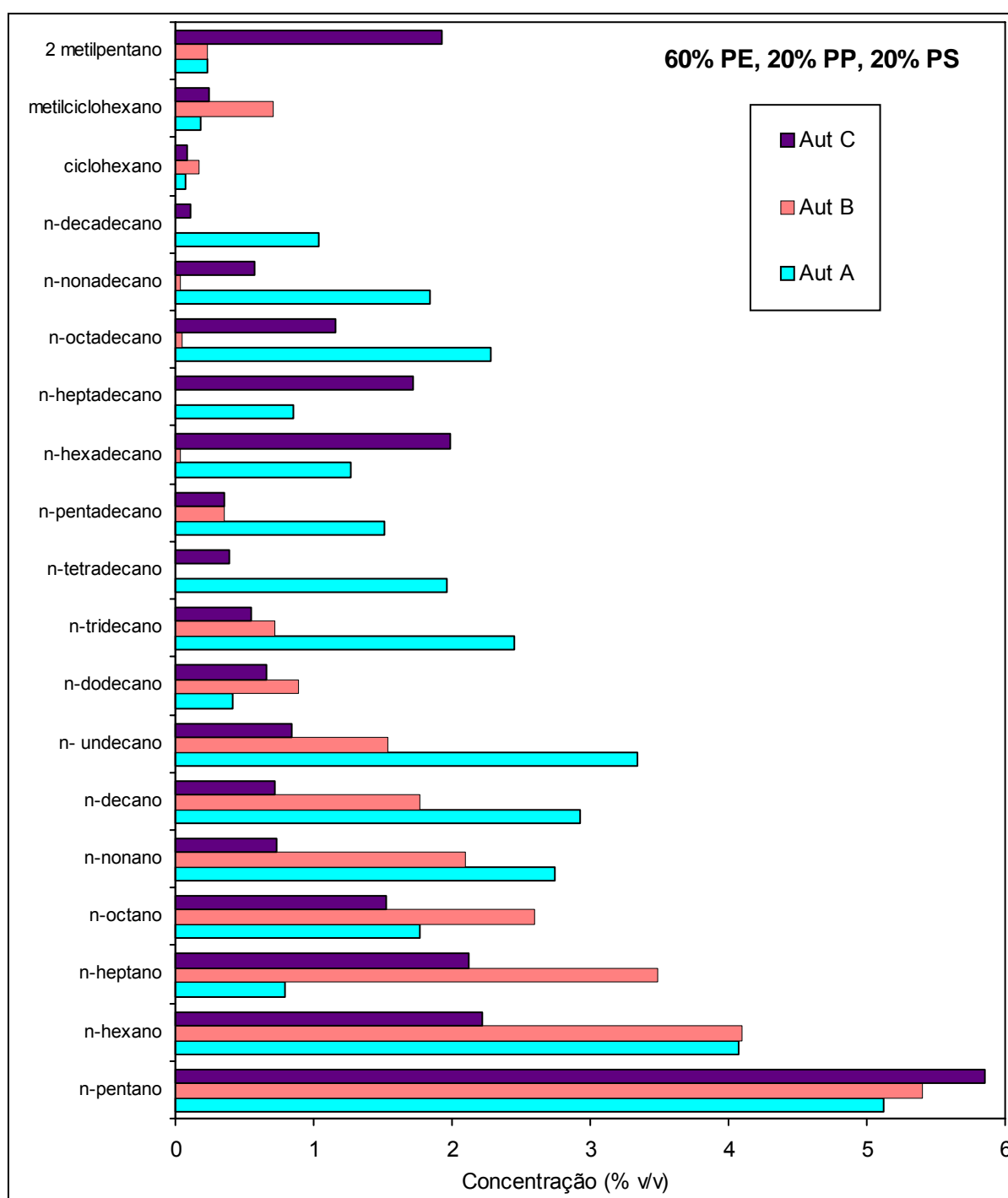


Figura AI.16. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

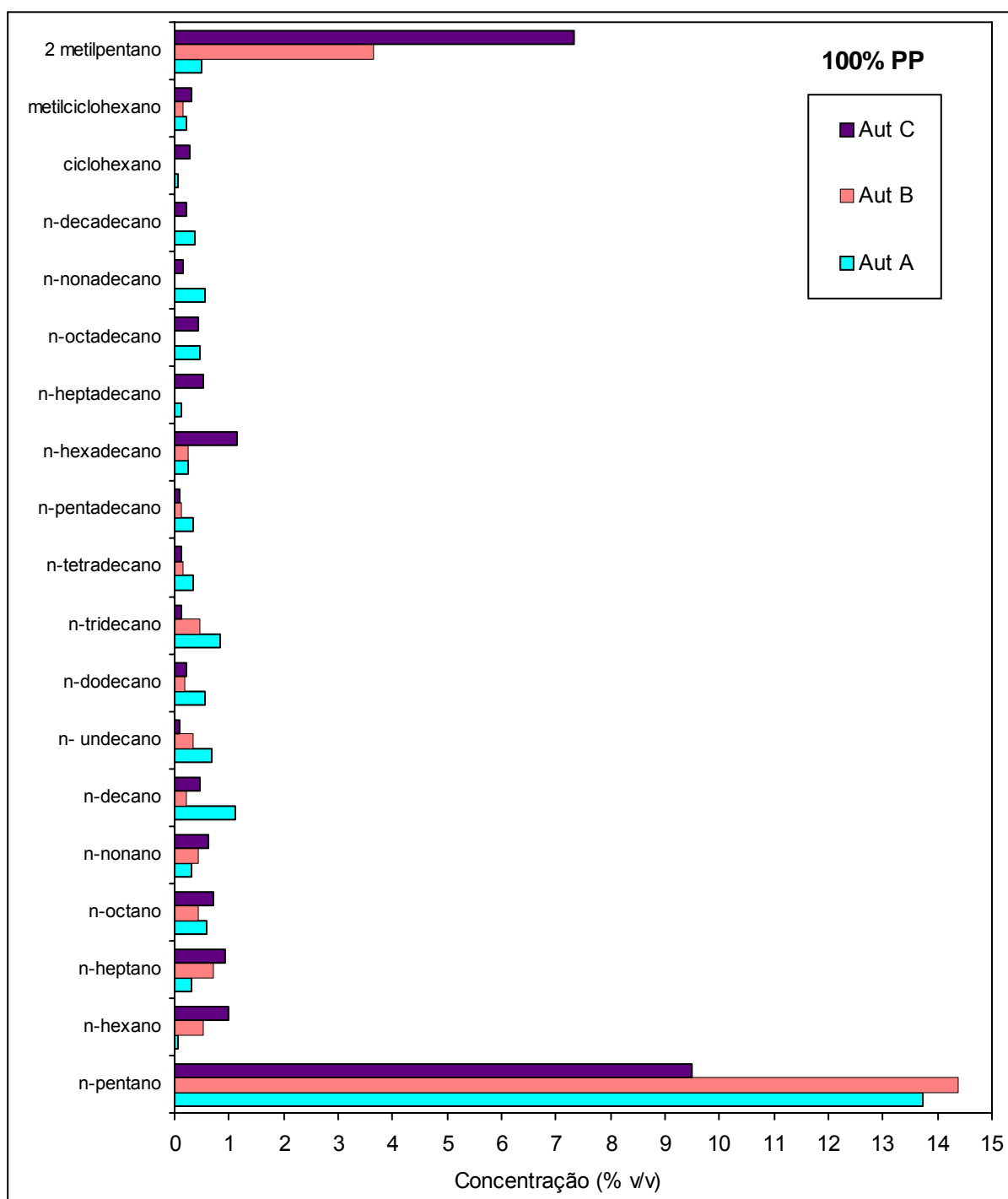


Figura Al.17. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

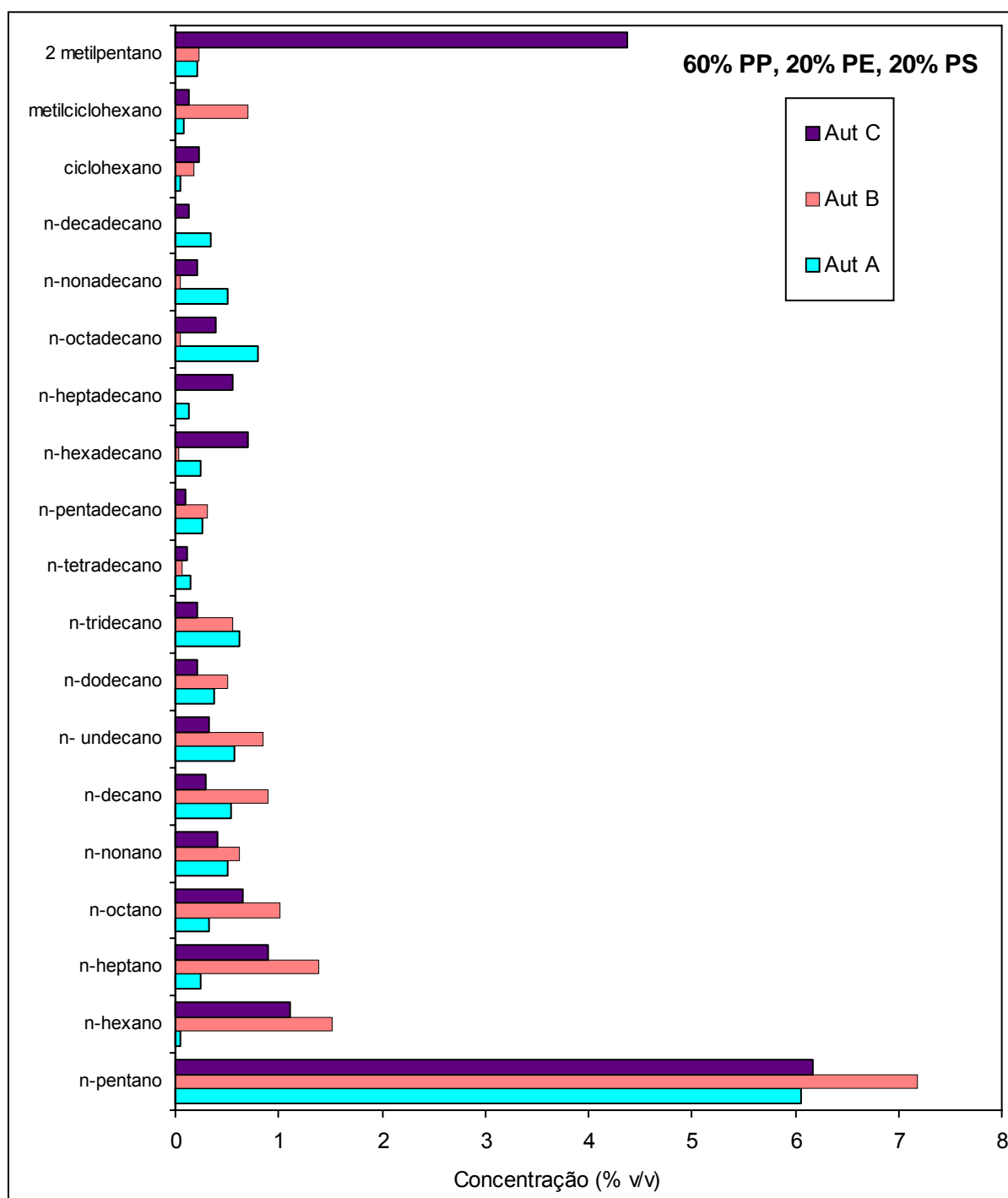


Figura AI.18. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

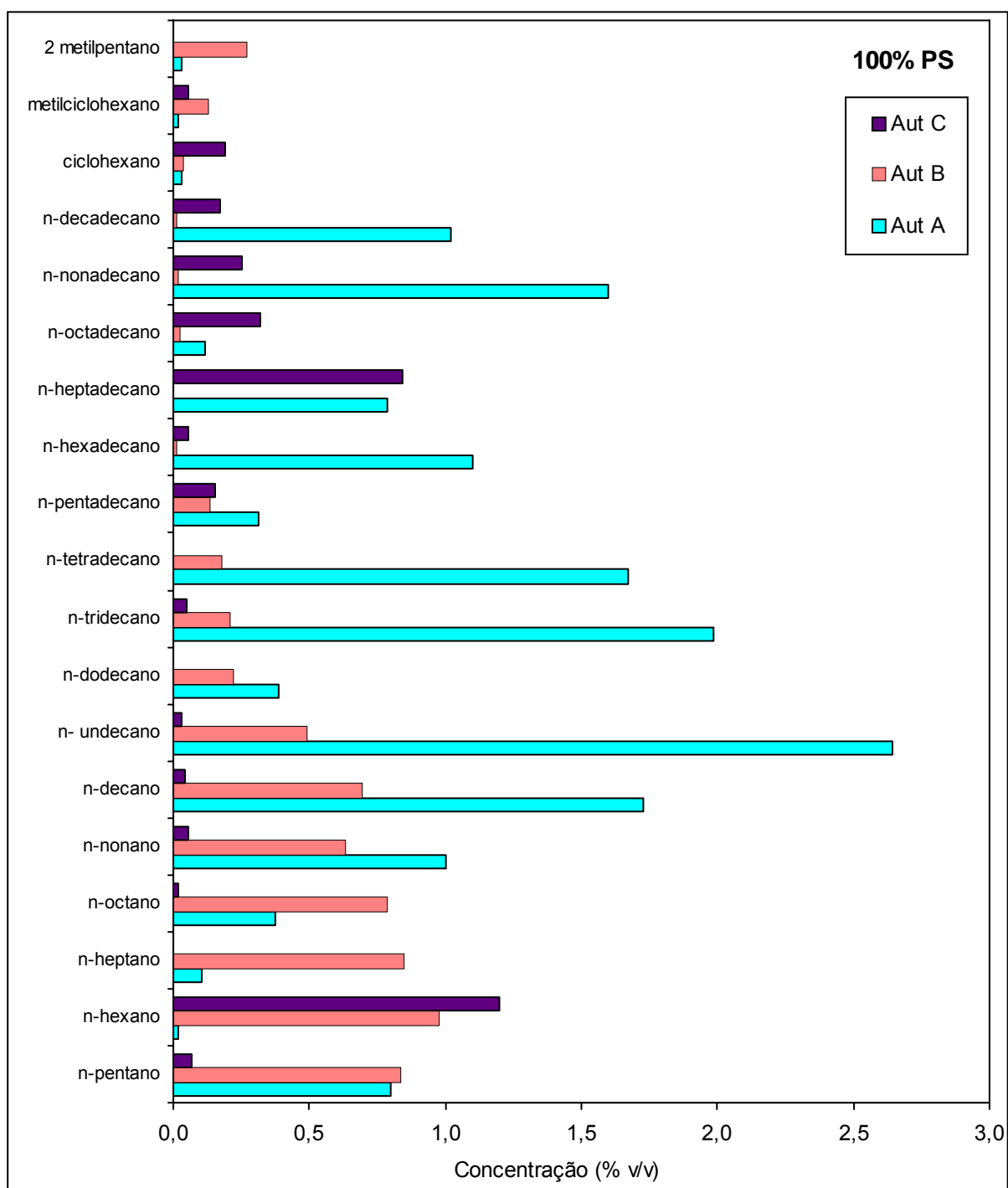


Figura AI.19. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

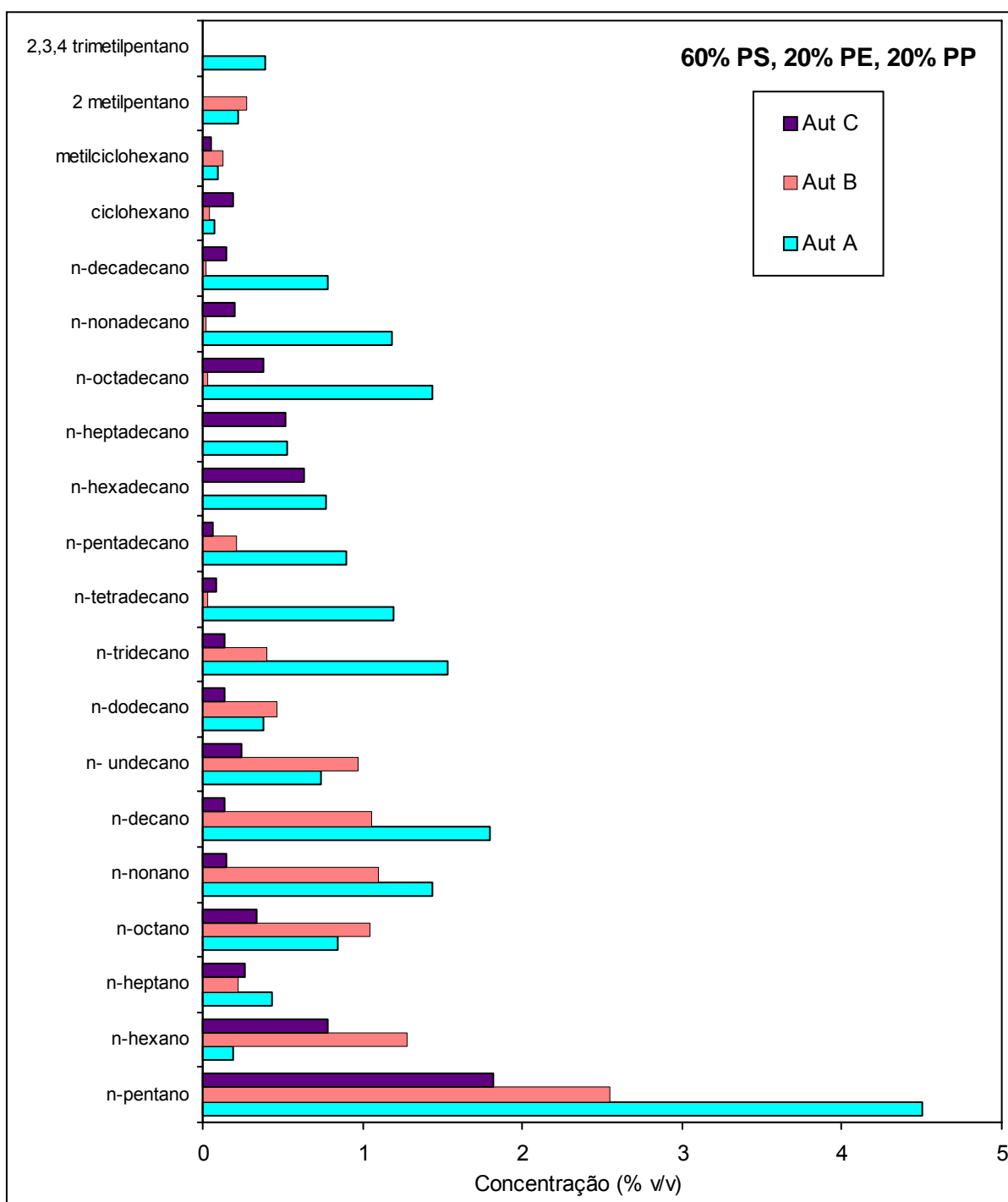


Figura AI.20. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

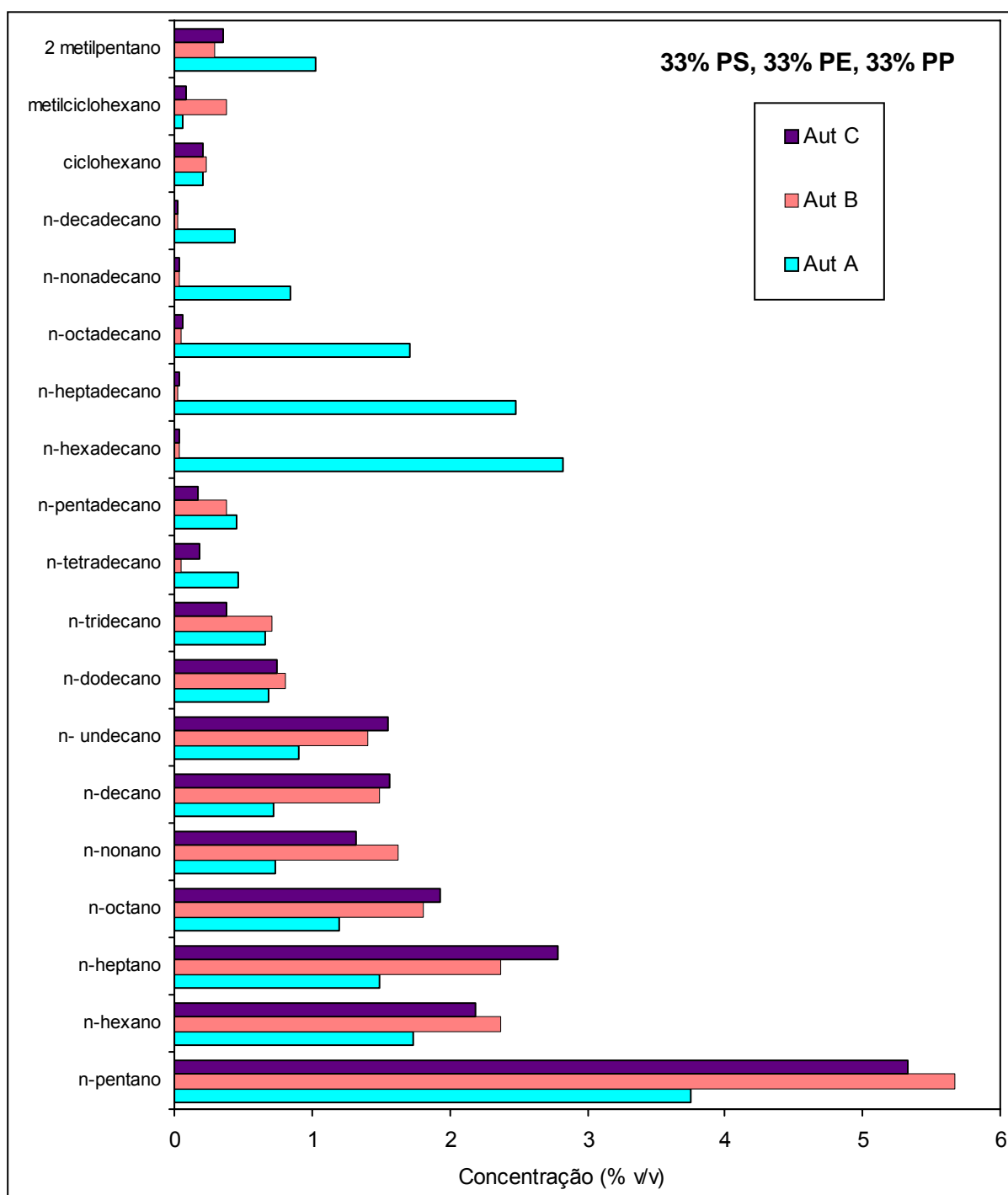


Figura AI.21. Efeito das características do reactor na concentração dos alcanos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

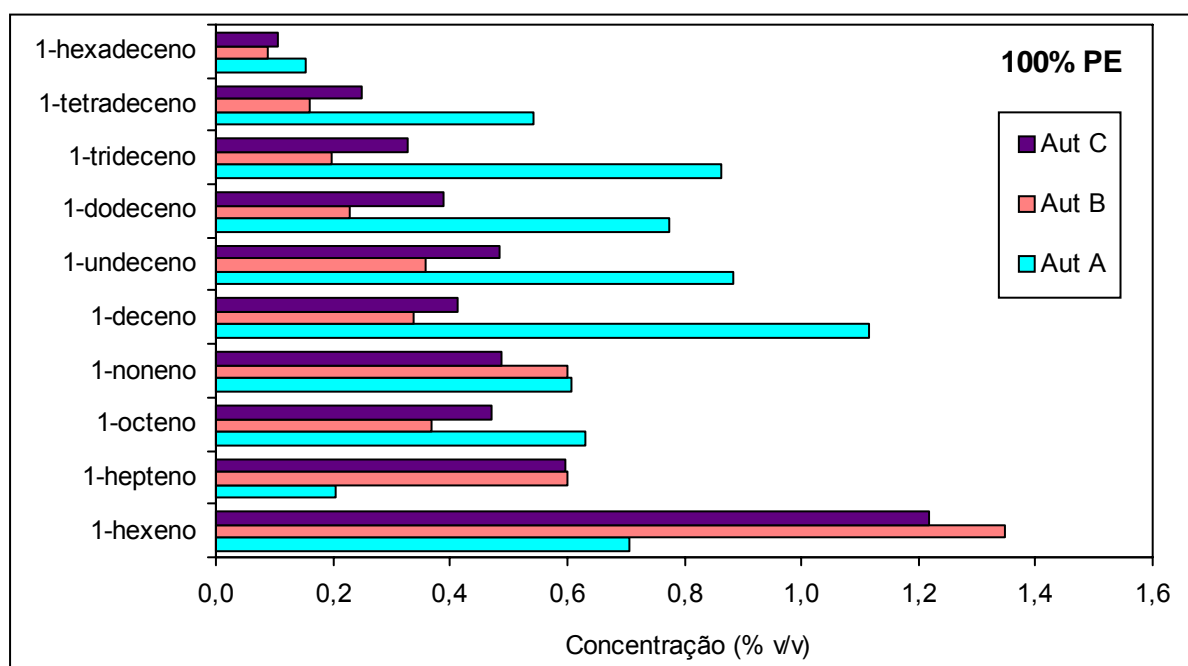


Figura AI.22. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

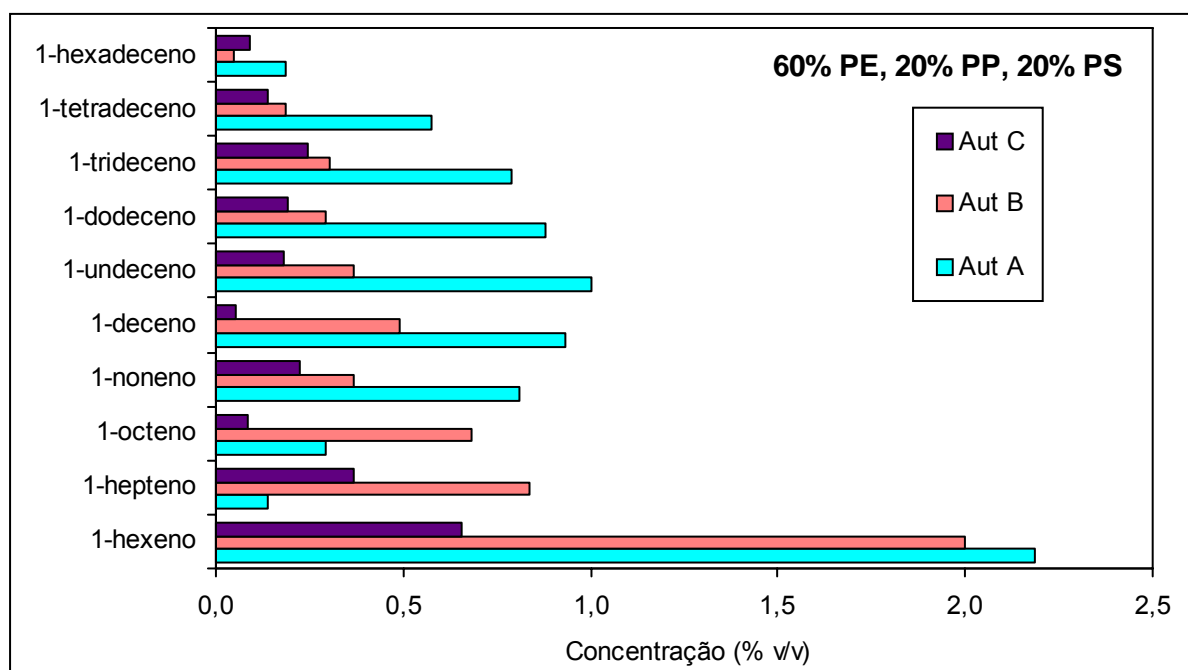


Figura AI.23. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

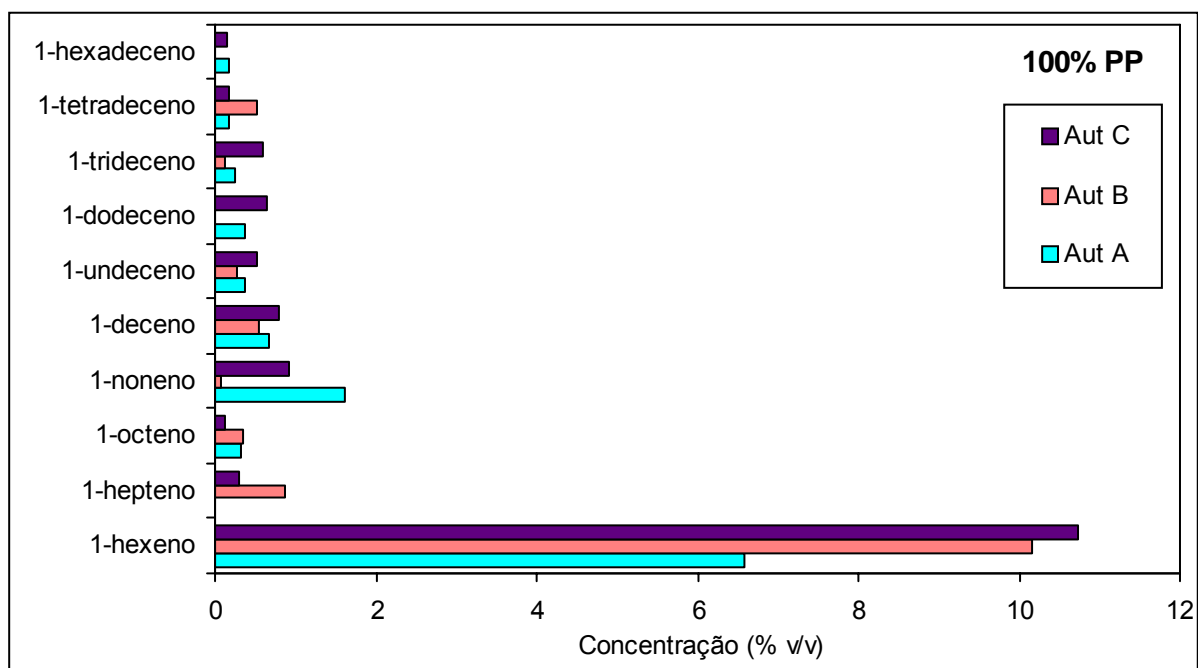


Figura AI.24. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

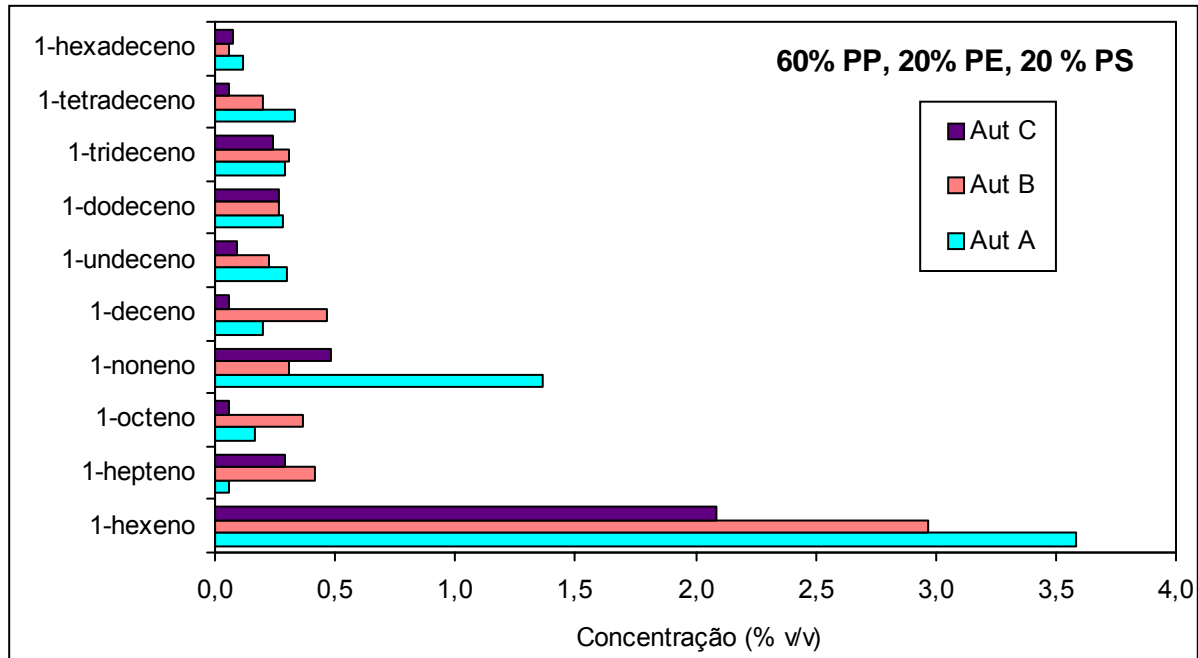


Figura AI.25. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

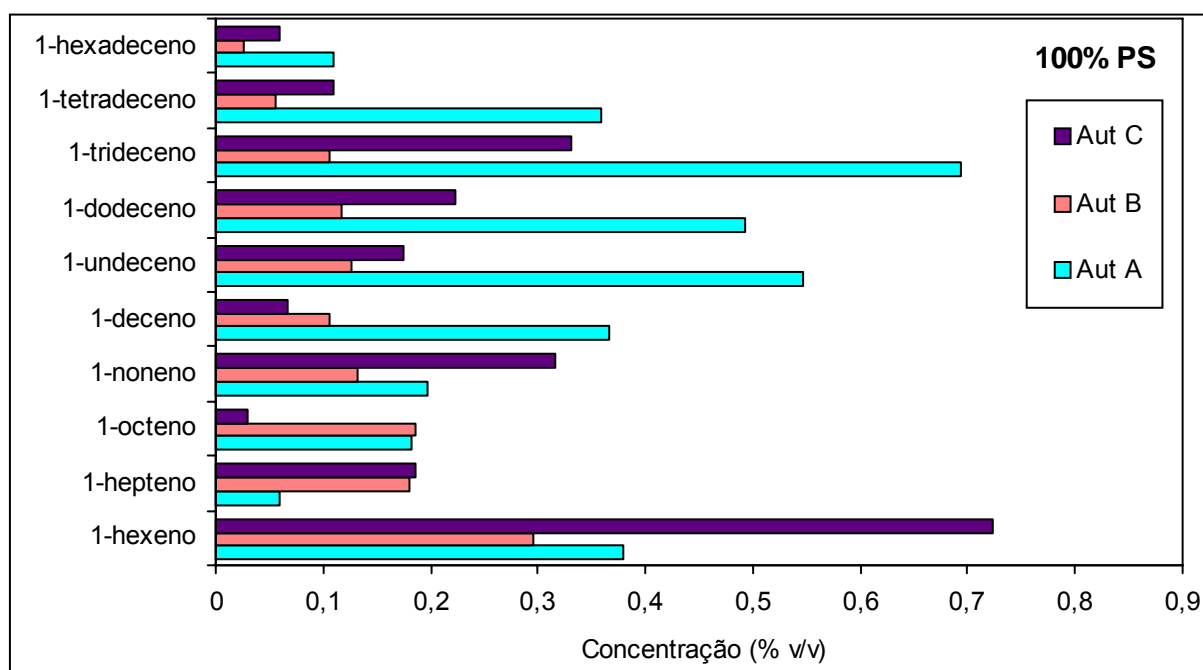


Figura Al.26. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

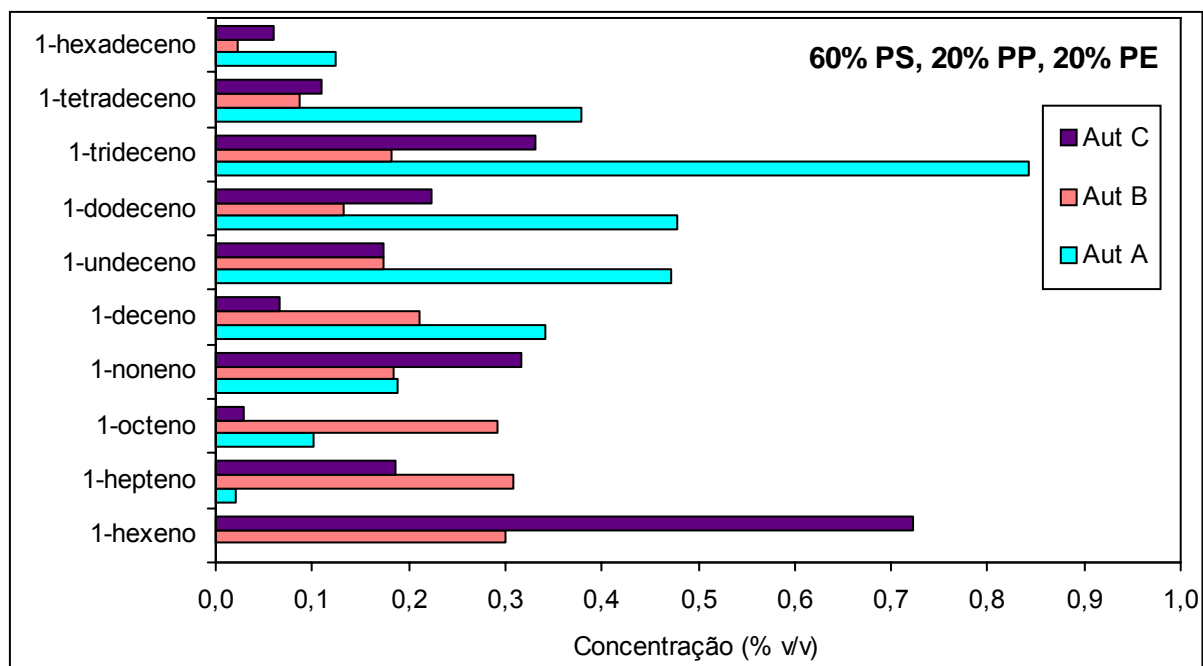


Figura Al.27. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

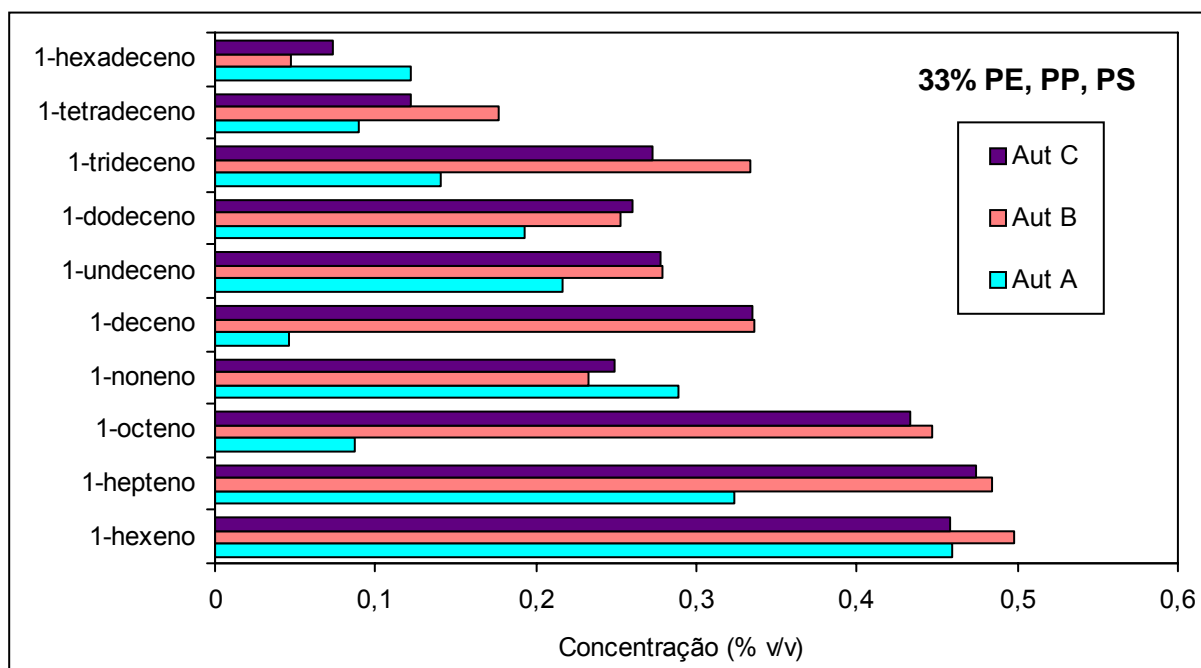


Figura AI.28. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

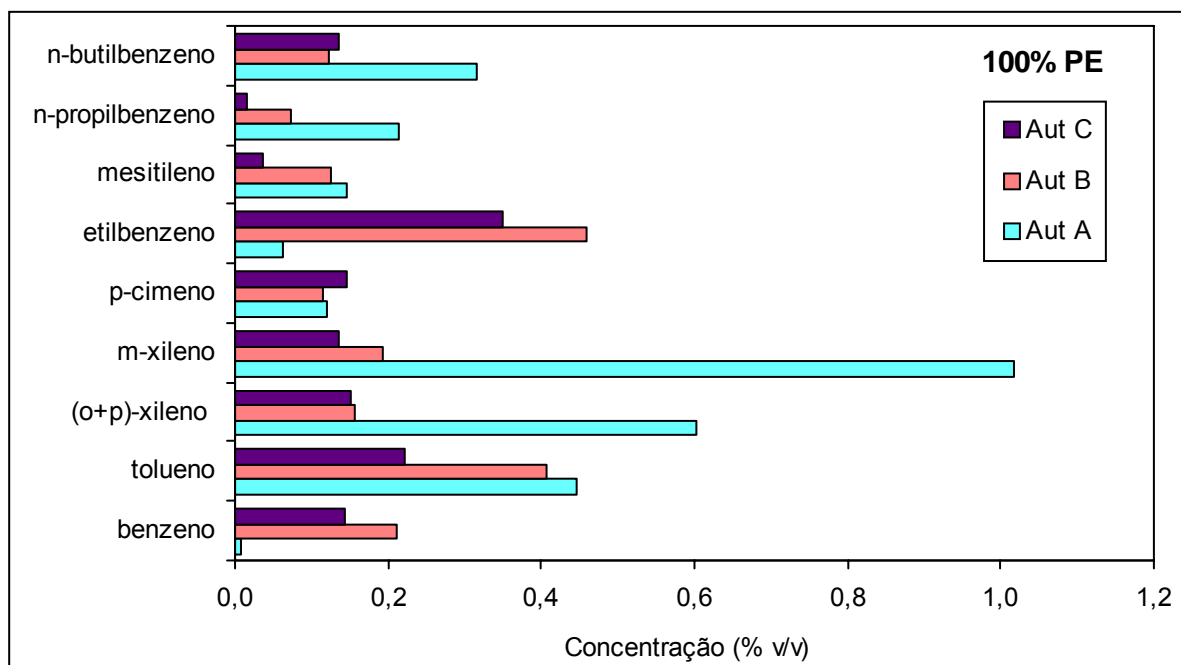


Figura AI.29. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

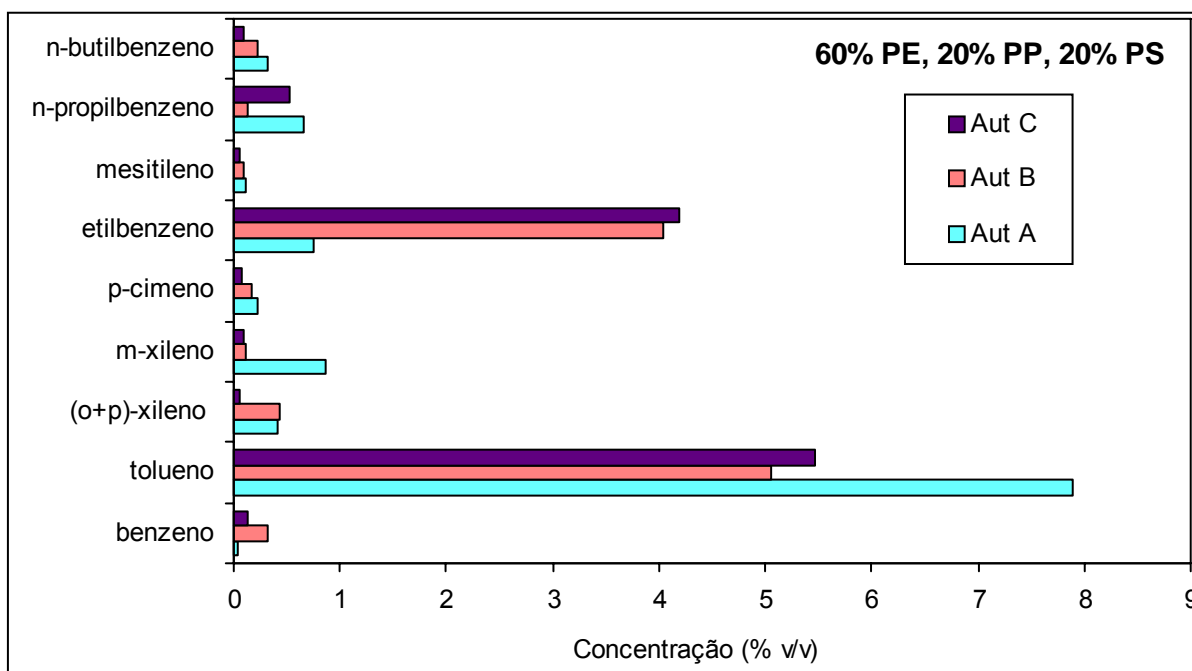


Figura AI.30. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PE, 20% de PP e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

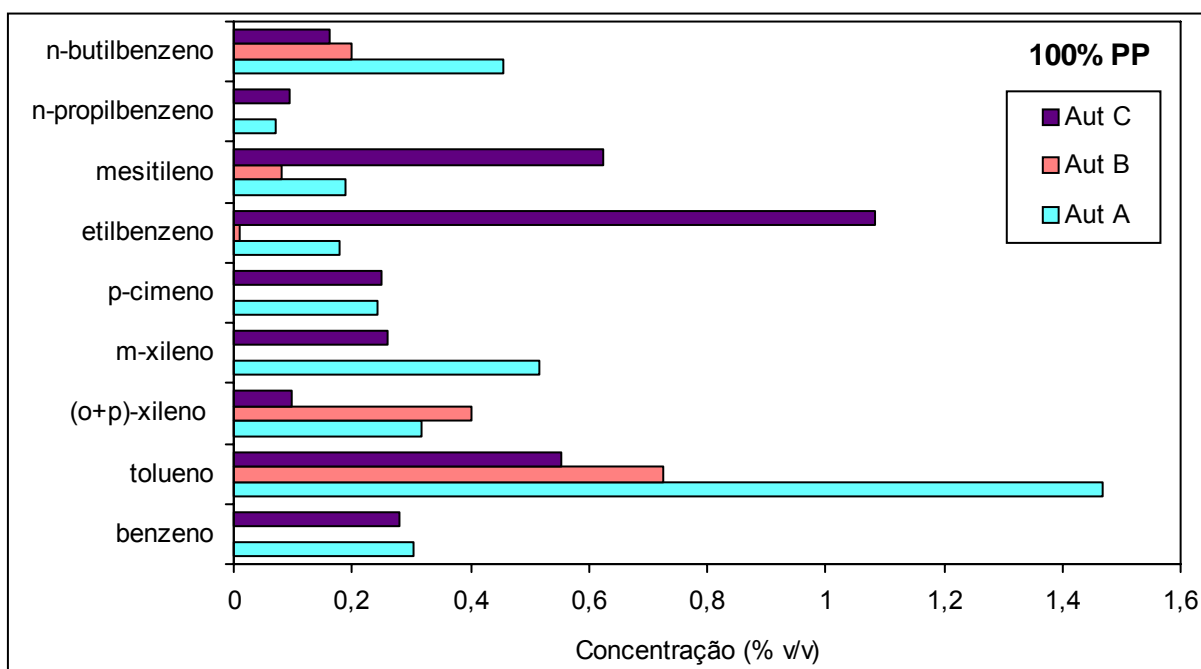


Figura AI.31. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

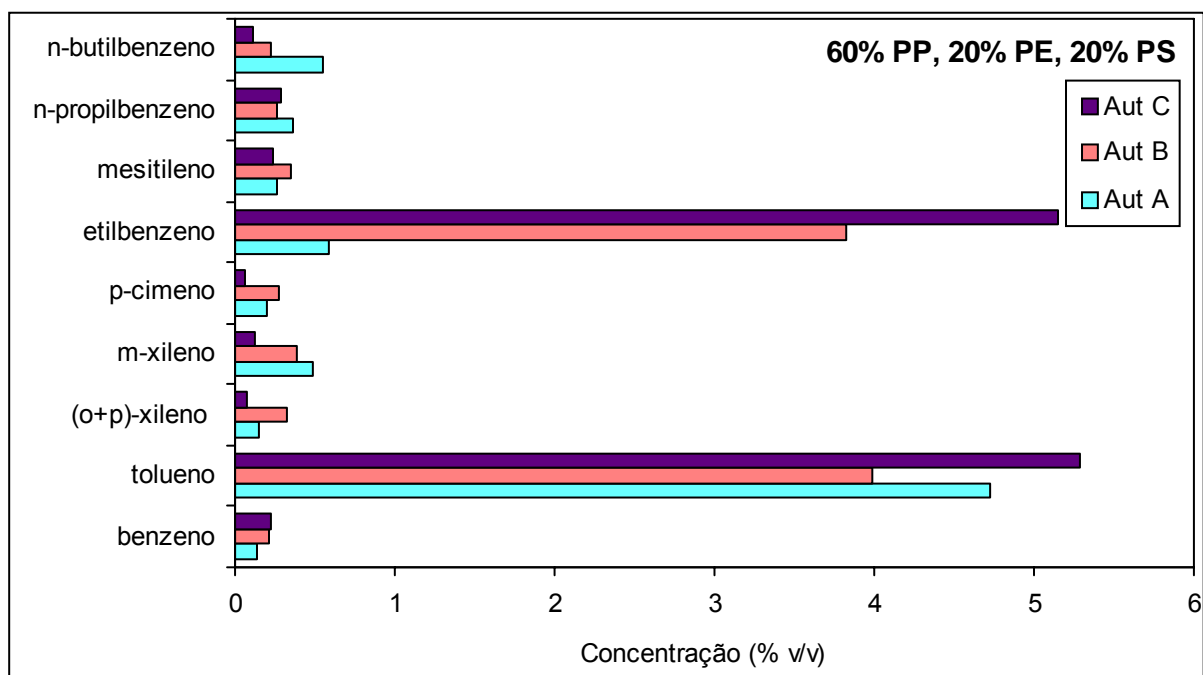


Figura AI.32. Efeito das características do reactor na concentração dos alcenos líquidos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PP, 20% de PE e 20% de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

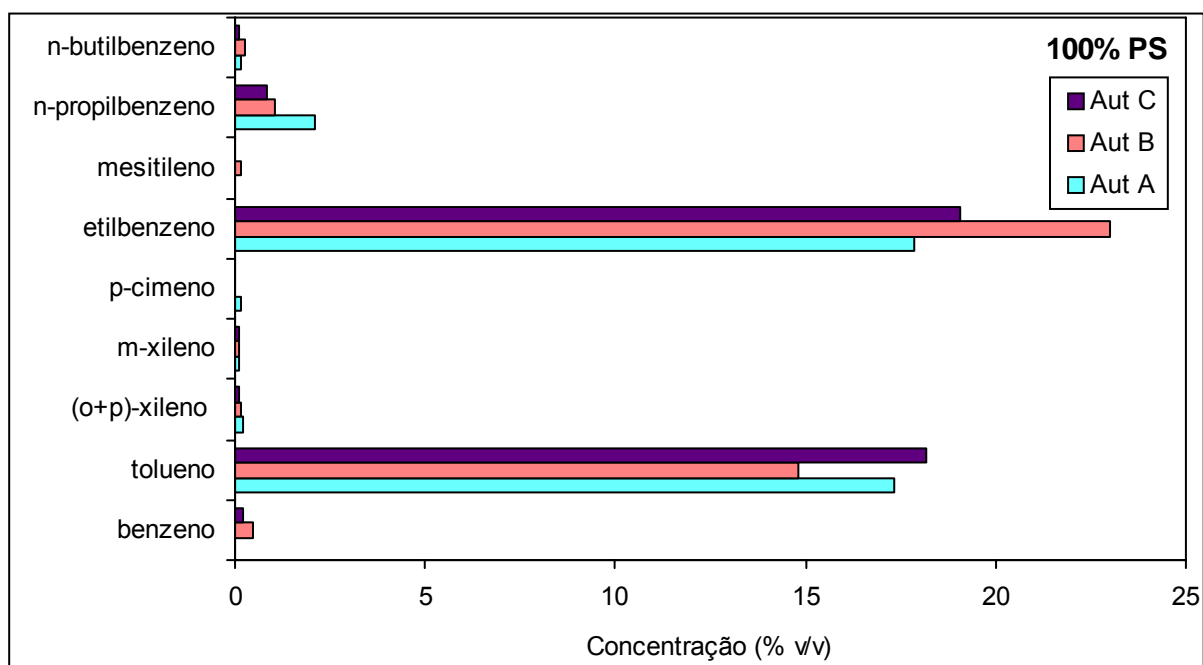


Figura AI.33. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

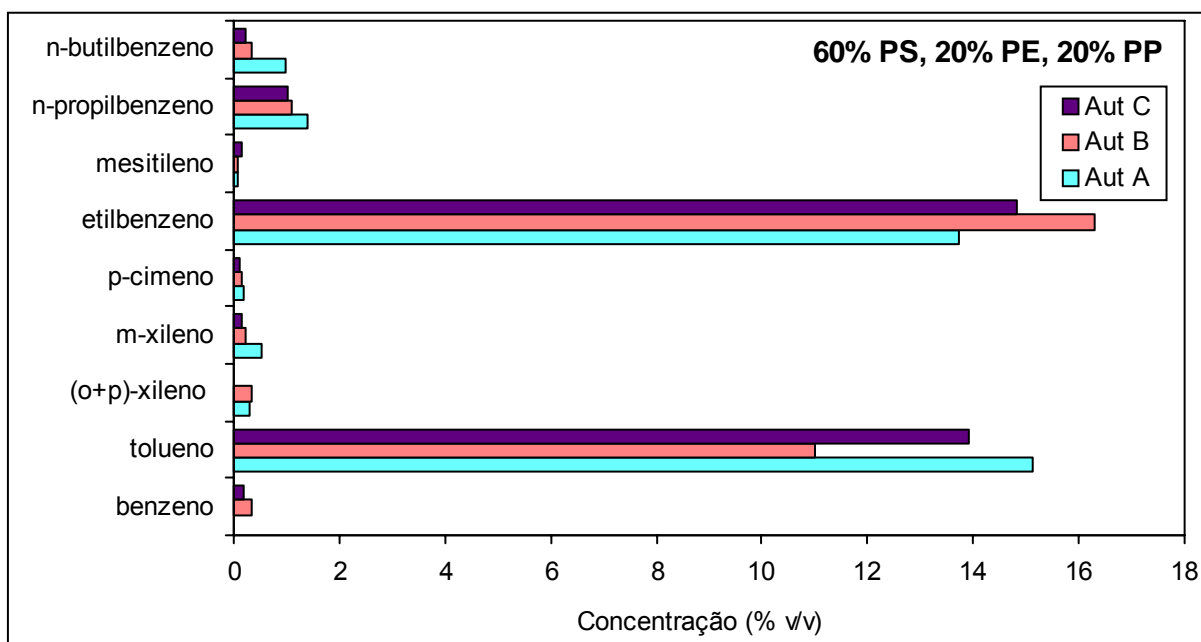


Figura AI.34. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos formados por pirólise de uma mistura contendo 60% de PS, 20% de PE e 20% de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

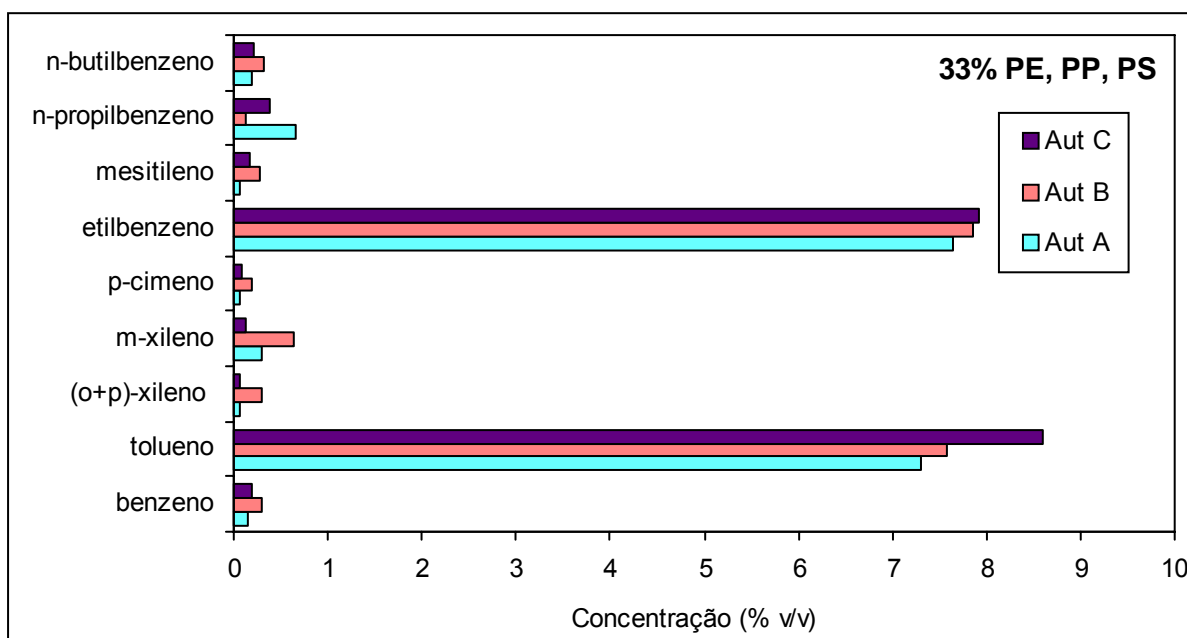


Figura AI.35. Efeito das características do reactor na concentração dos compostos aromáticos formados por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PS, PE e PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos.

Anexo II

Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de PE durante os estudos cinéticos.

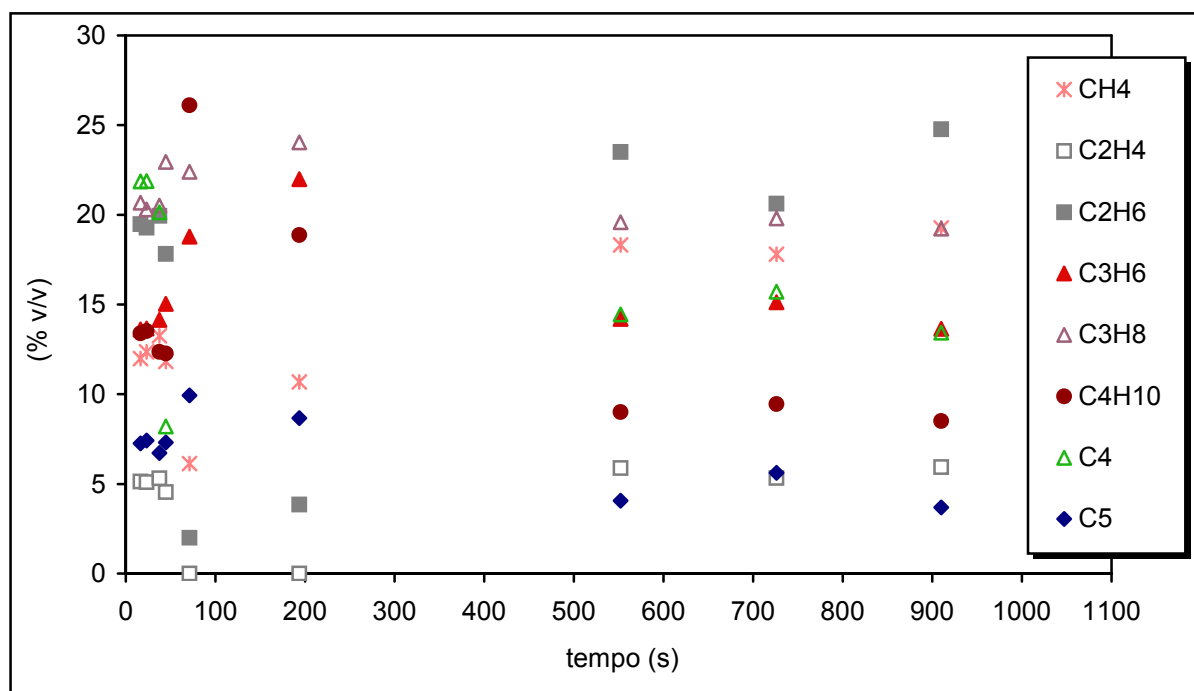


Figura AII.1. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.

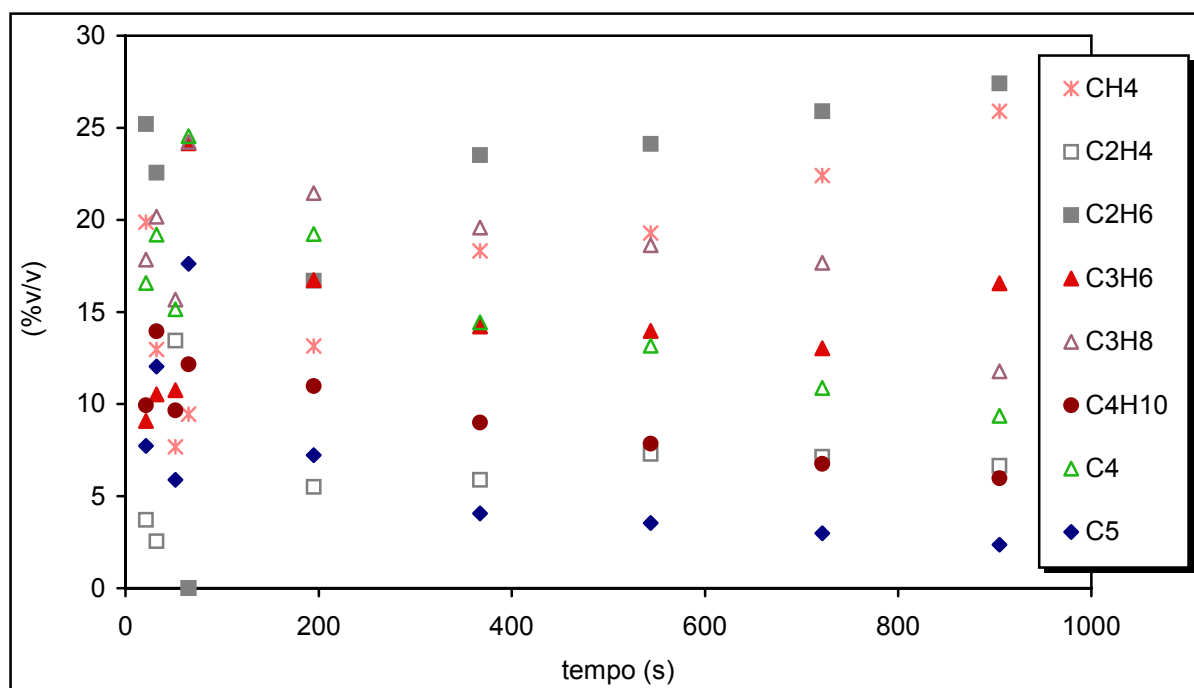


Figura AII.2. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.

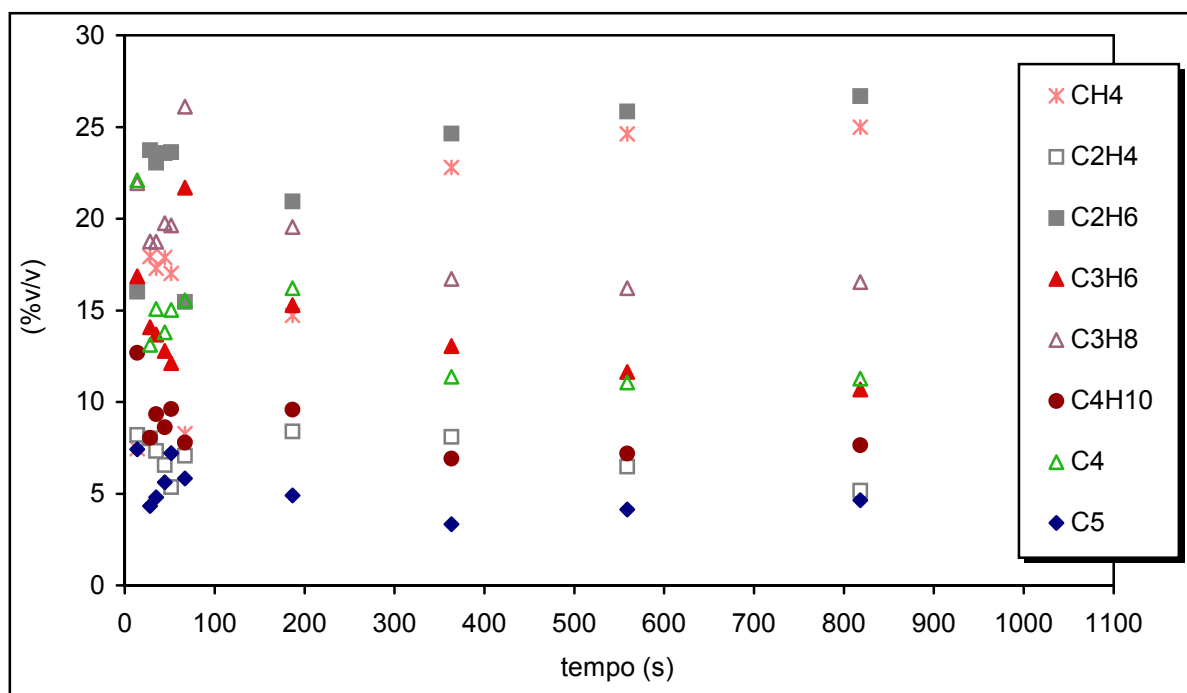


Figura AII.3. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C e pressão inicial de 0,41MPa.

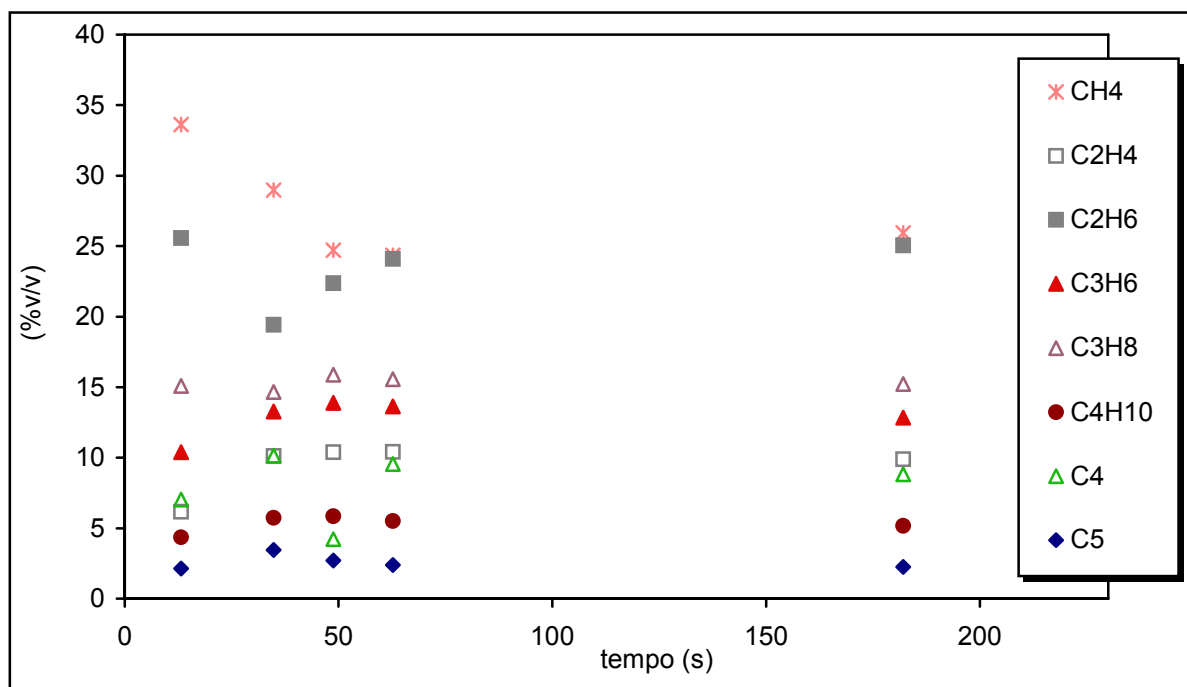


Figura AII.4. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C e pressão inicial de 0,41MPa.

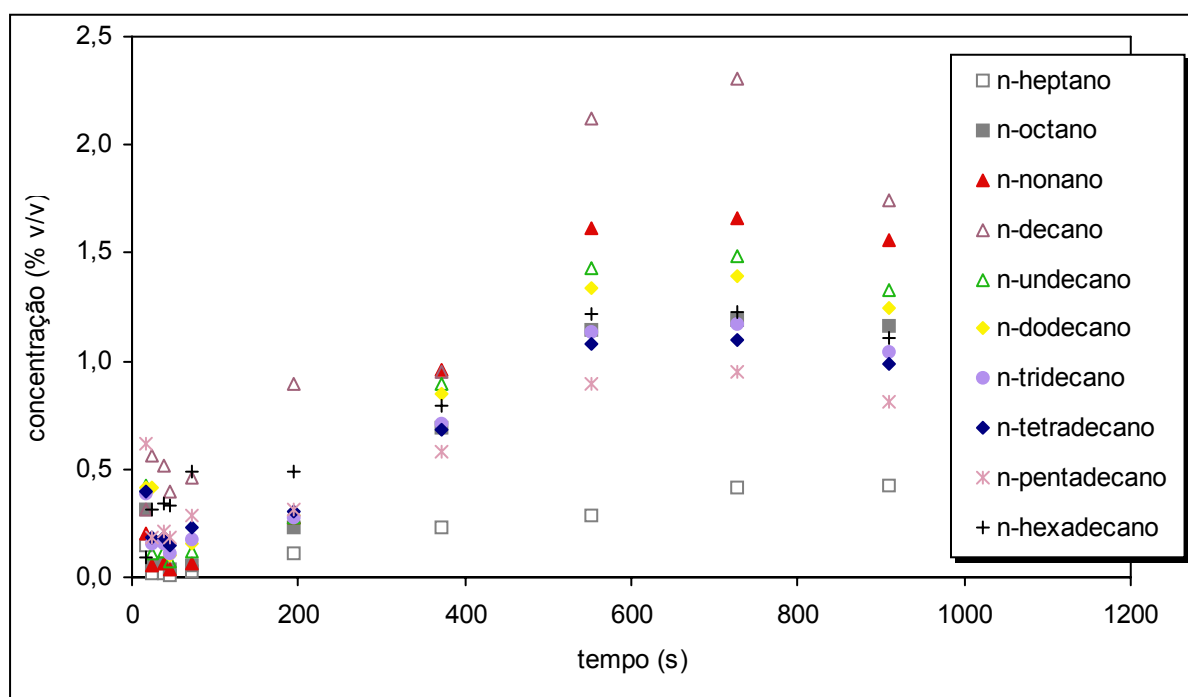


Figura AII.5. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 7 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

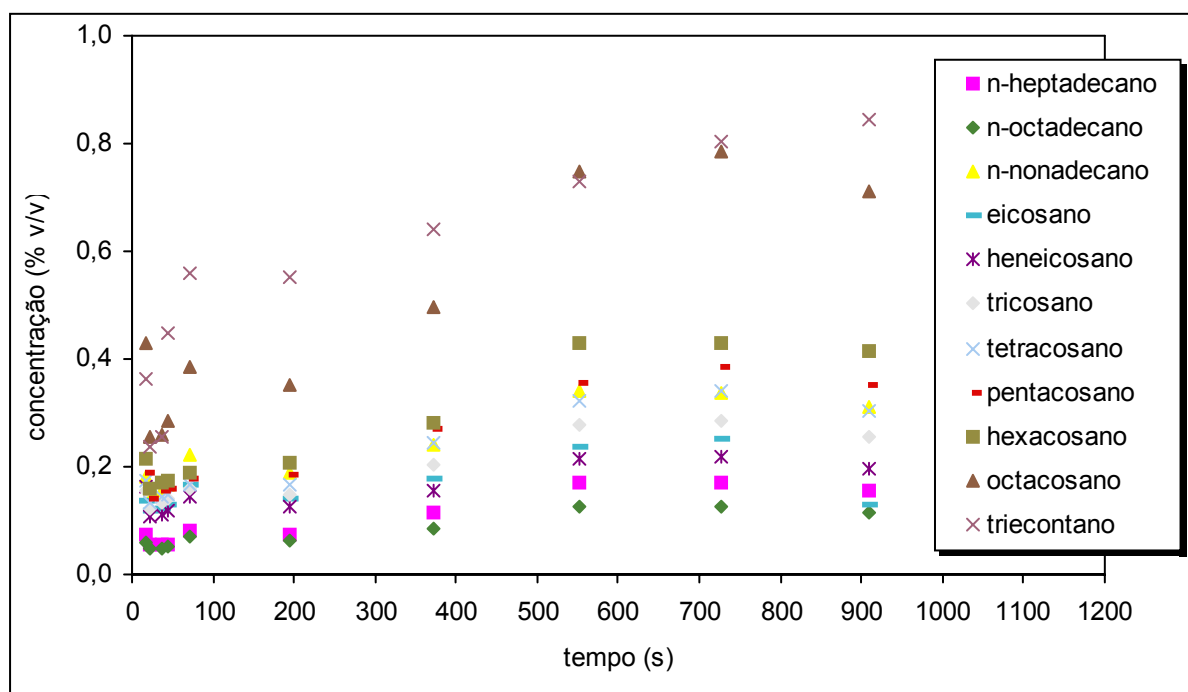


Figura AII.6. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

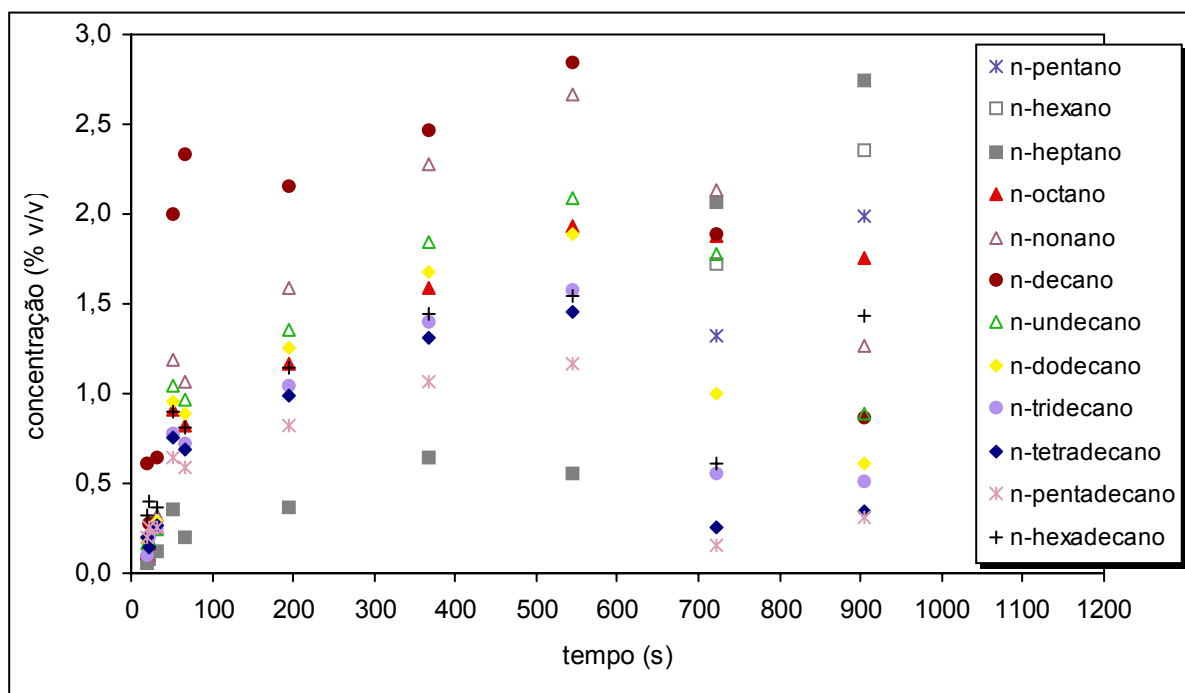


Figura AII.7. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

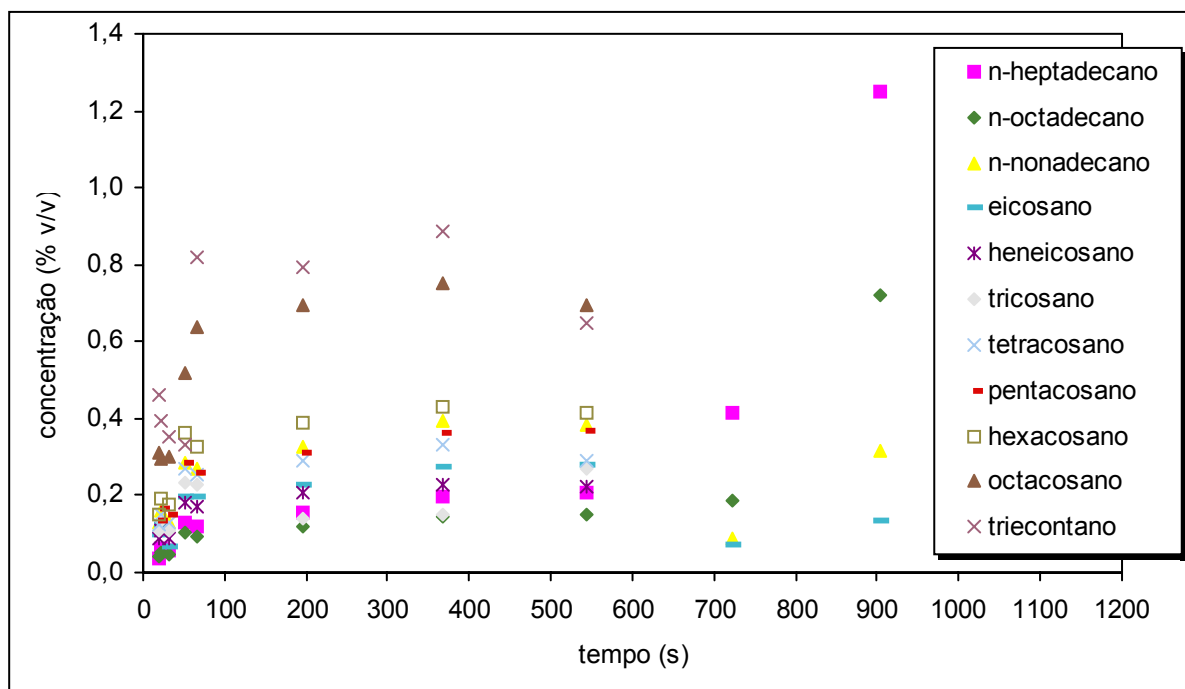


Figura AII.8. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

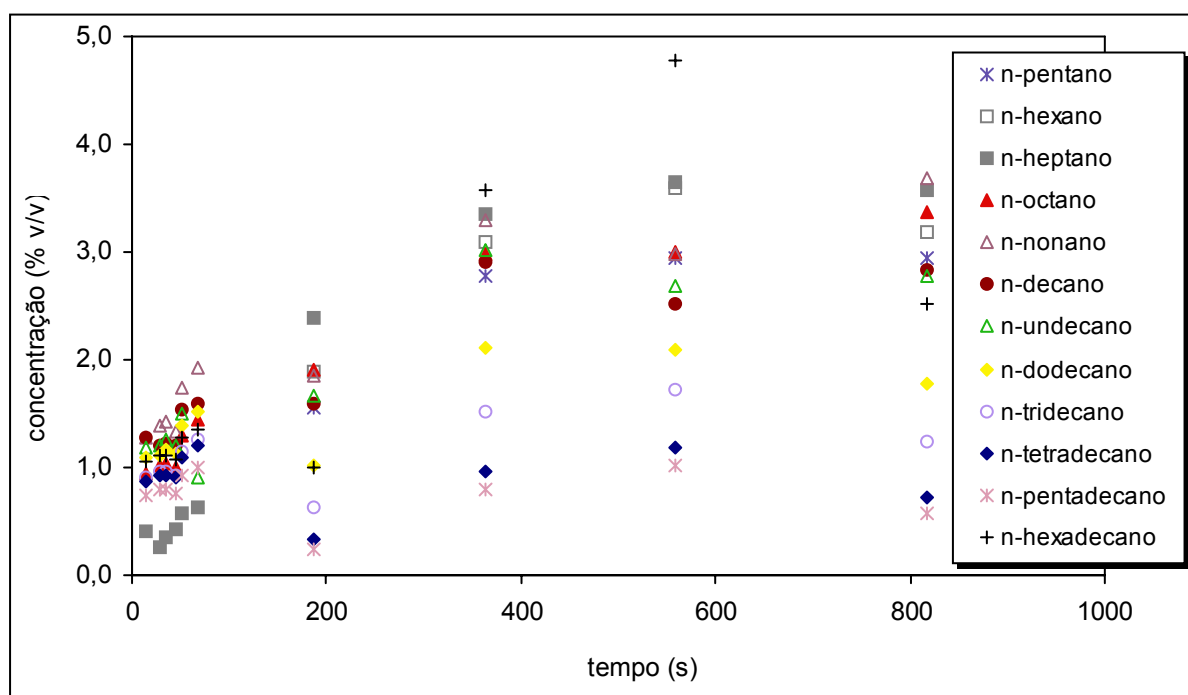


Figura AII.9. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

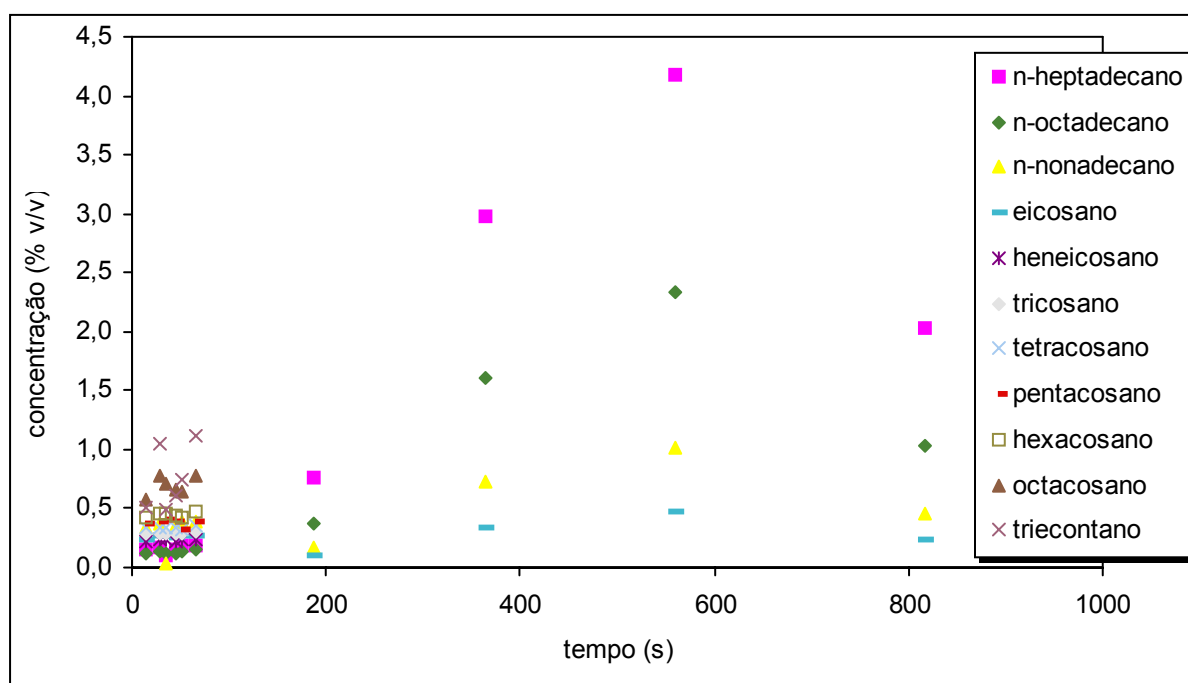


Figura AII.10. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

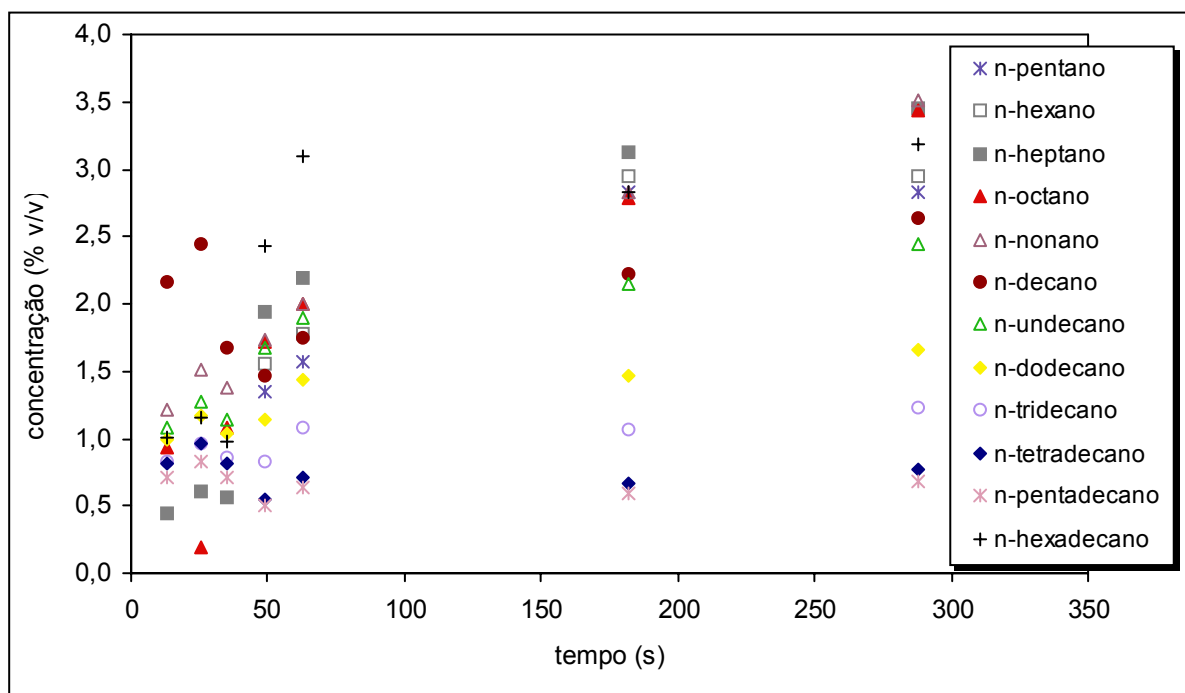


Figura AII.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

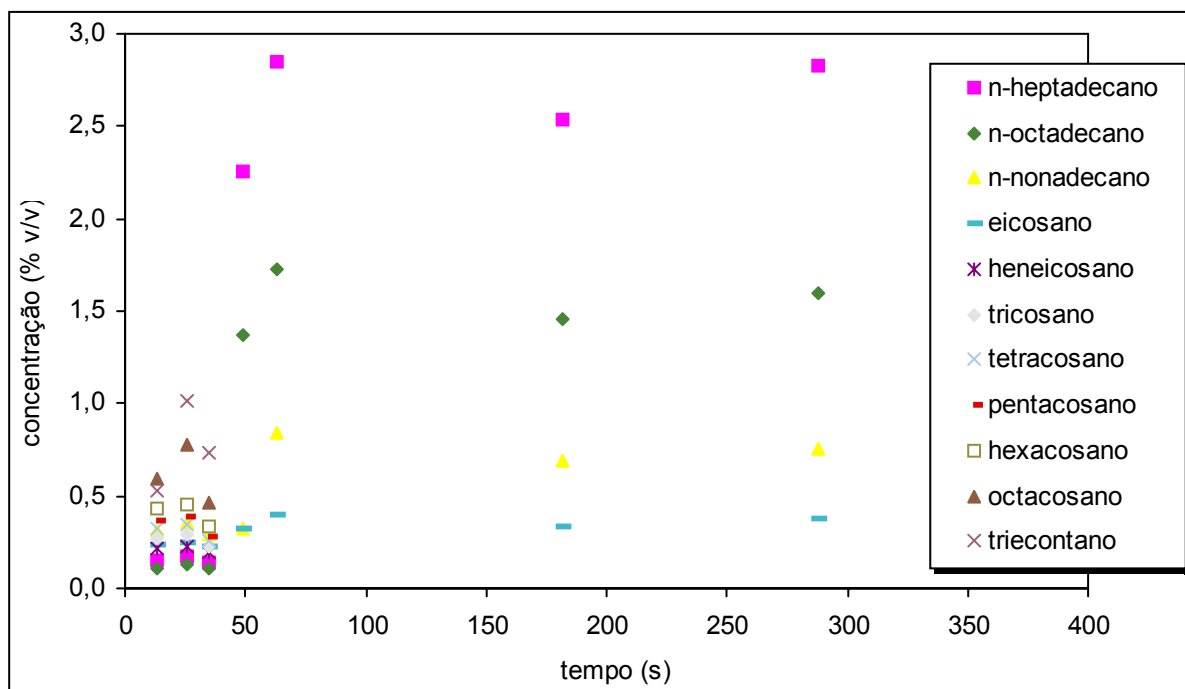


Figura AII.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

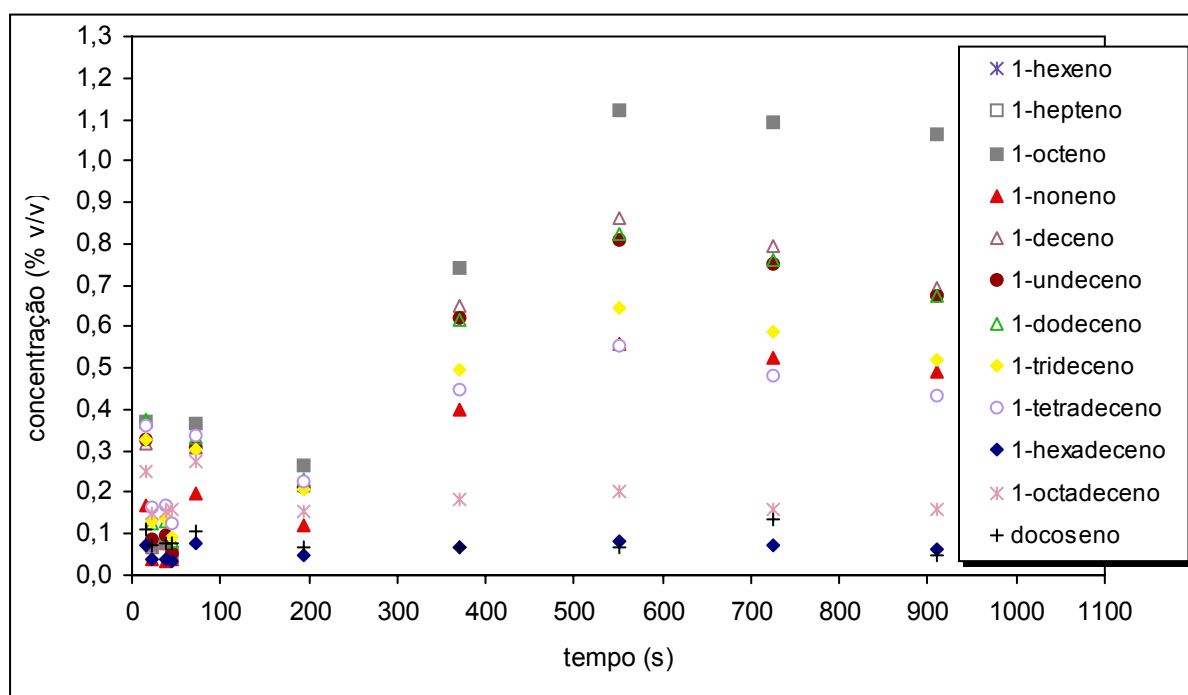


Figura All.13. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

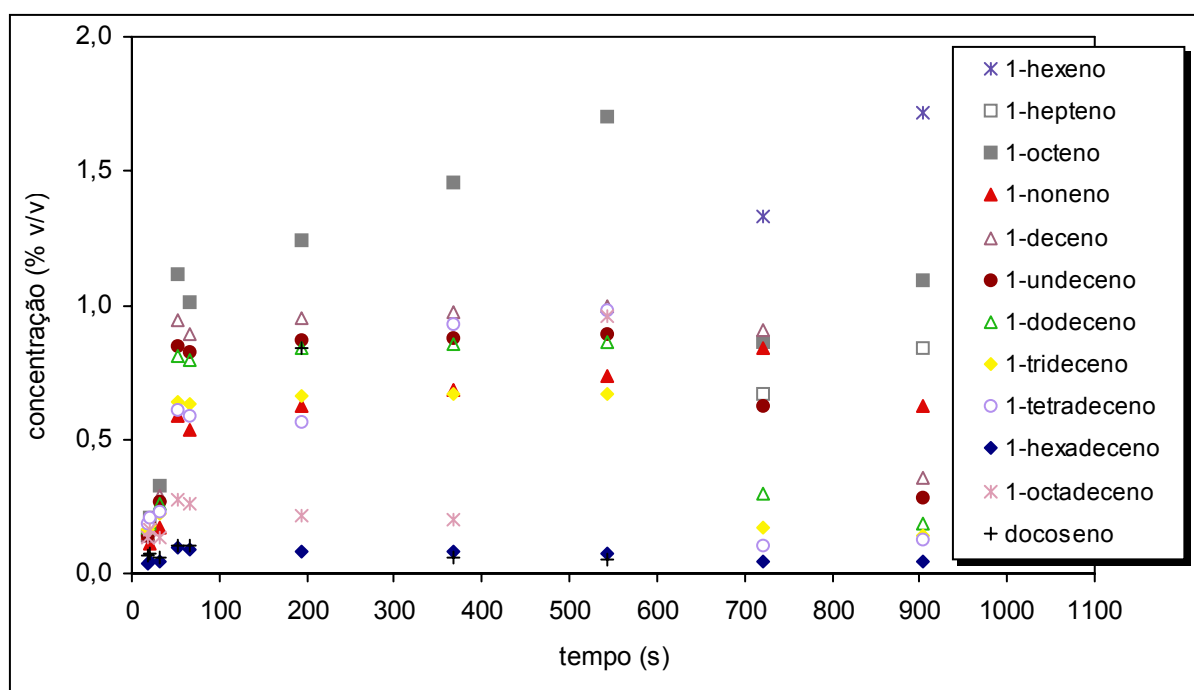


Figura All.14. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

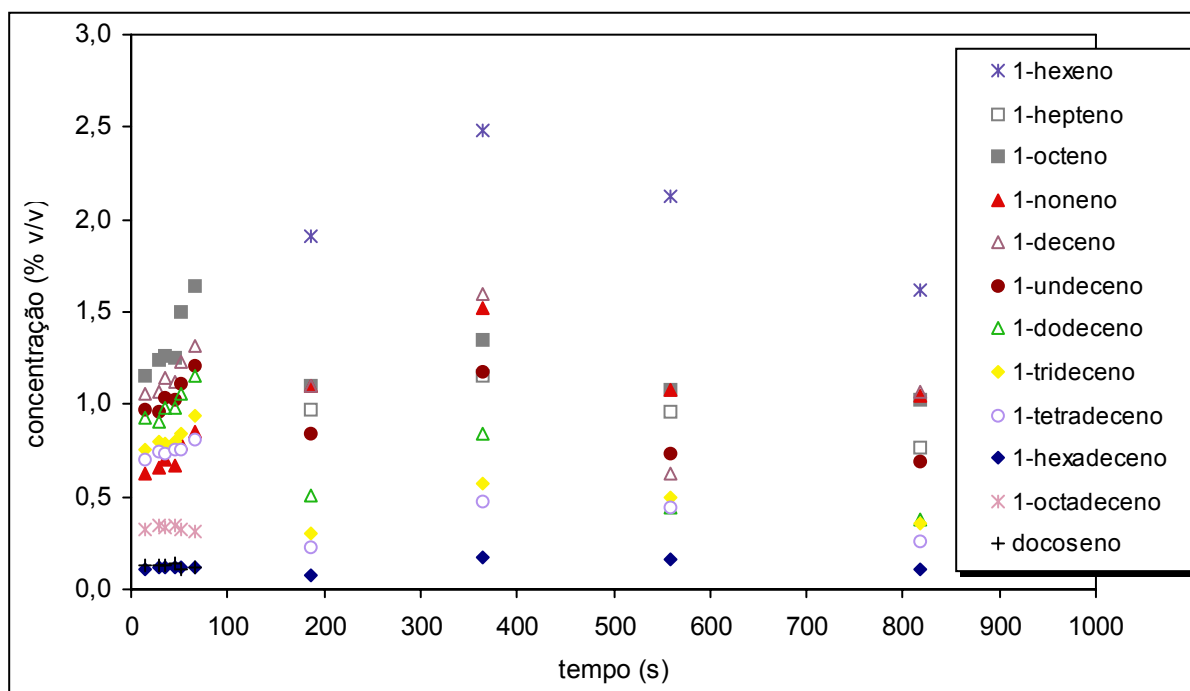


Figura AII.15. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

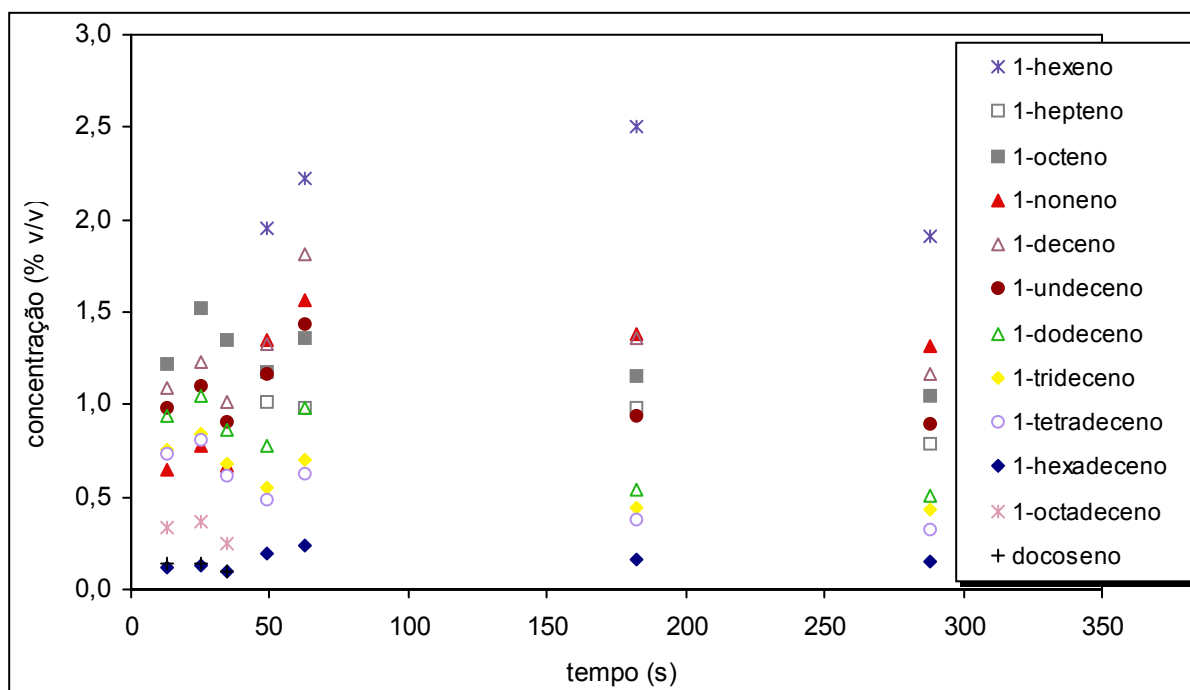


Figura AII.16. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

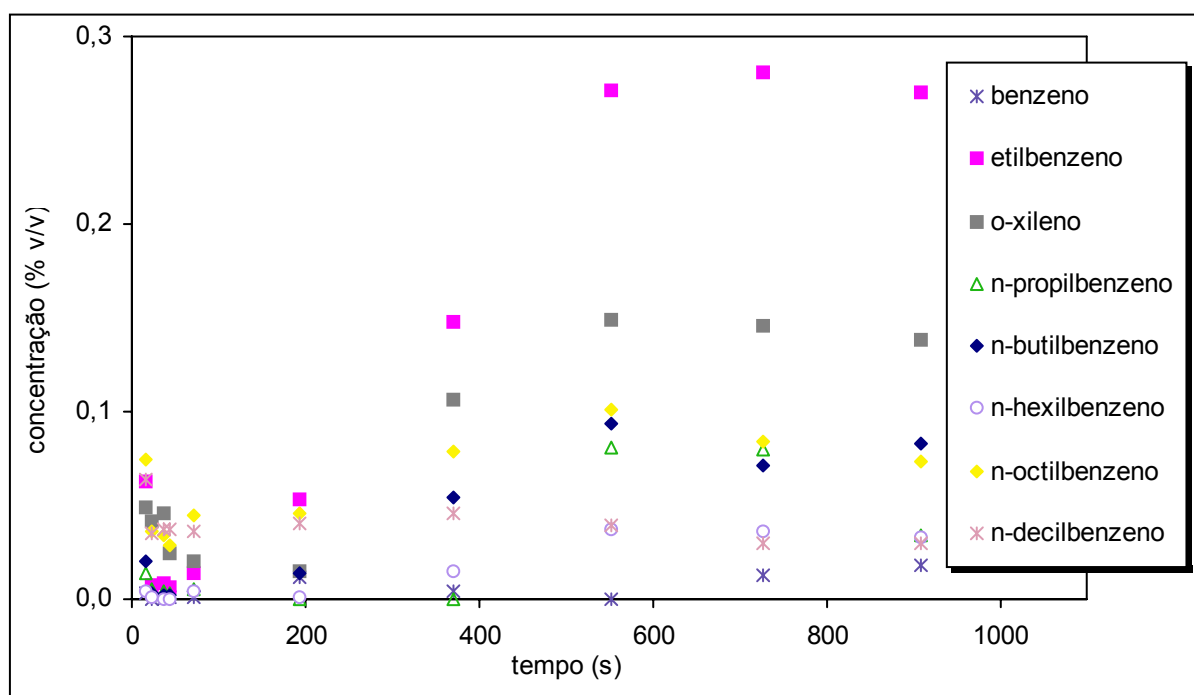


Figura All.17. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

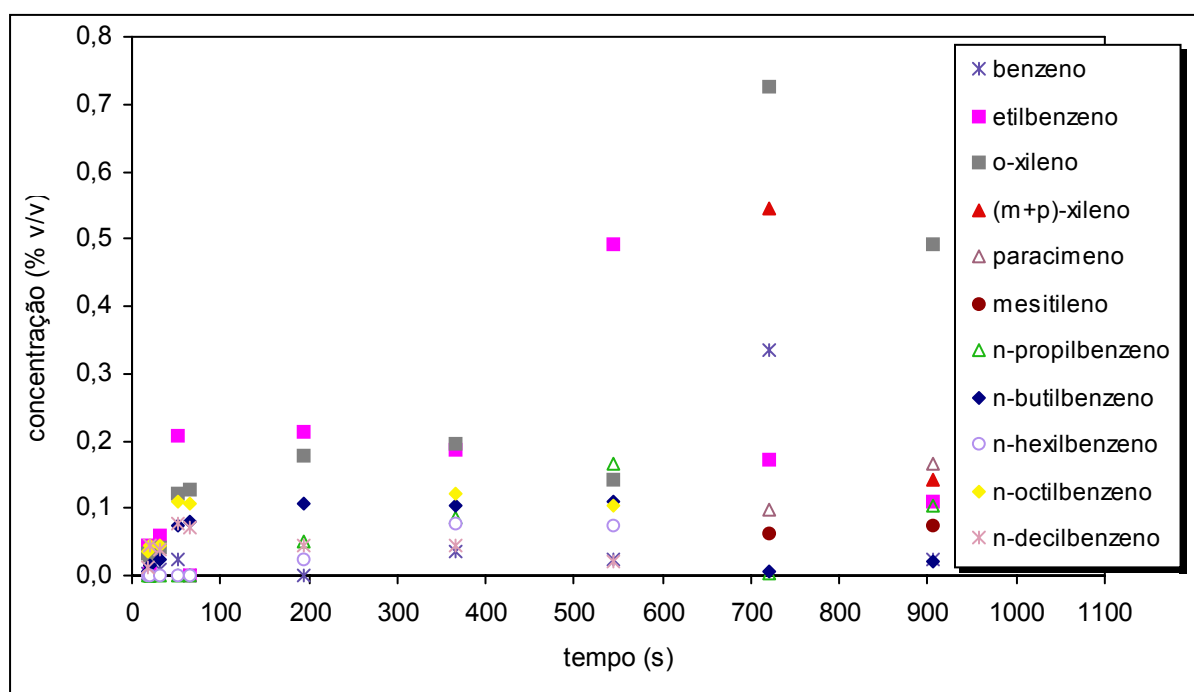


Figura All.18. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

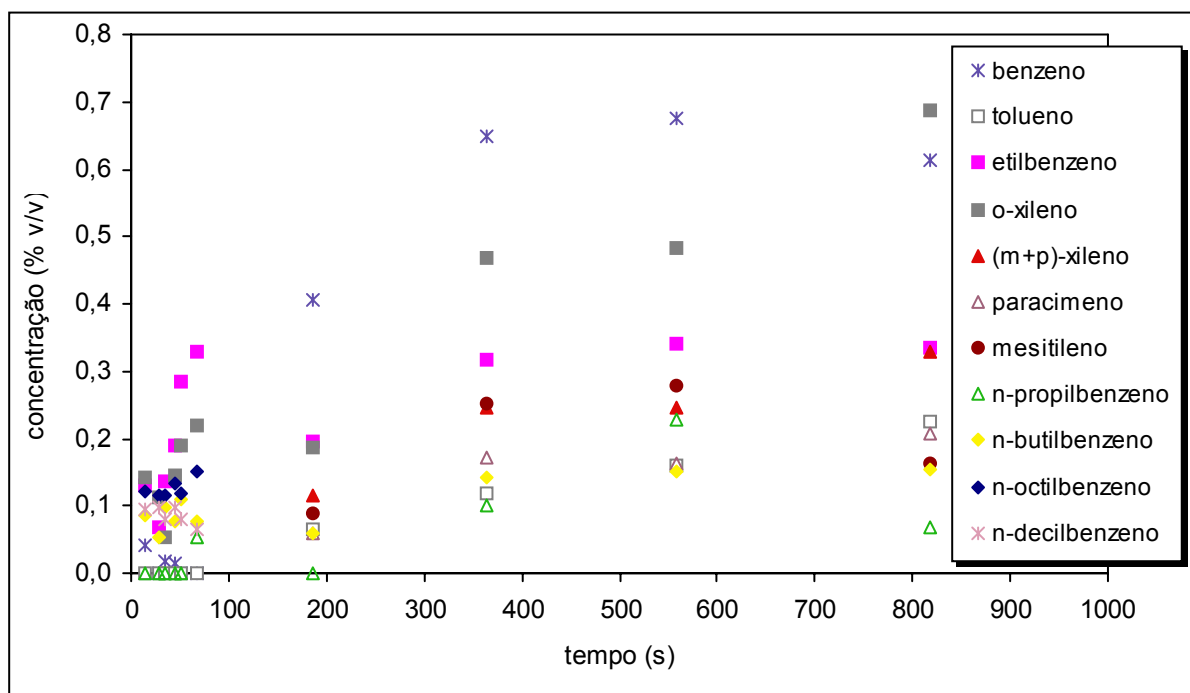


Figura AII.19. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 450°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

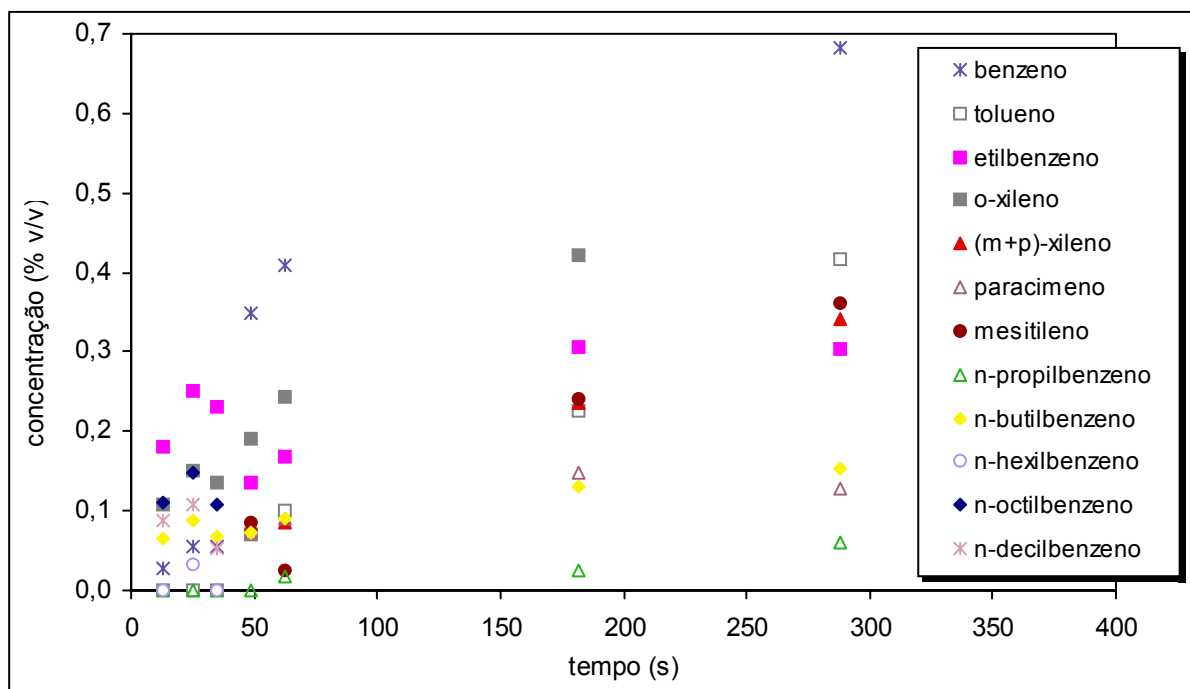


Figura AII.20. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PE. Valores obtidos para uma temperatura de 470°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

Anexo III

Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de PP durante os estudos cinéticos.

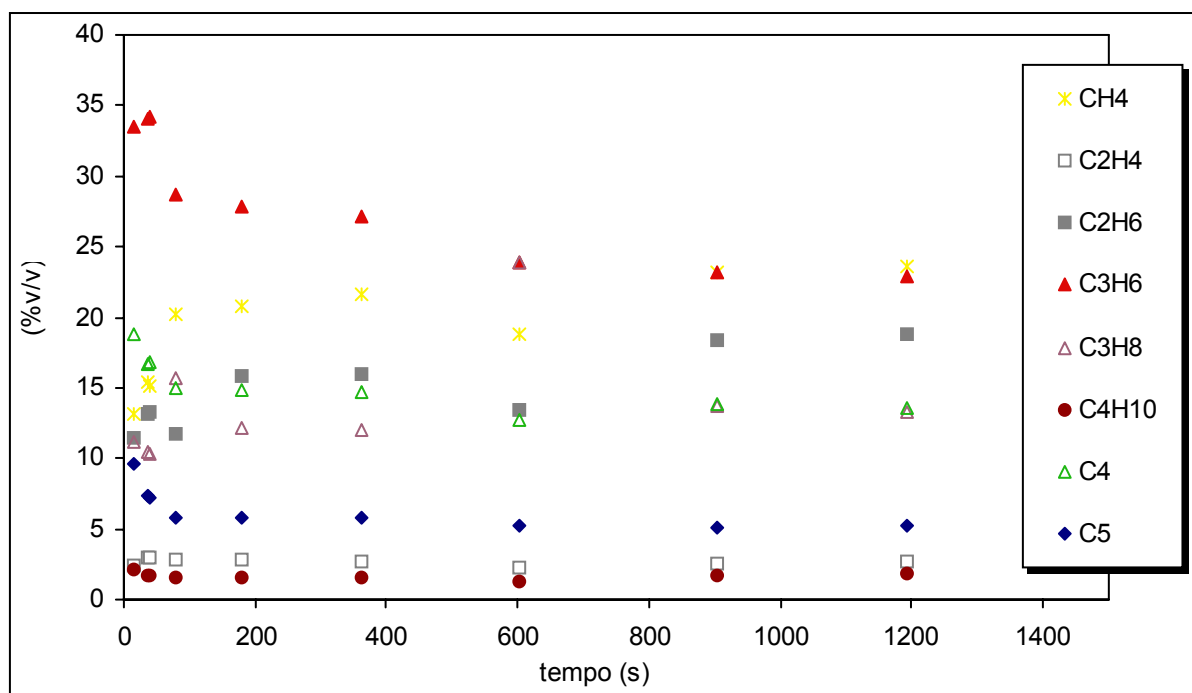


Figura AIII.1. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C e pressão inicial de 0,41MPa.

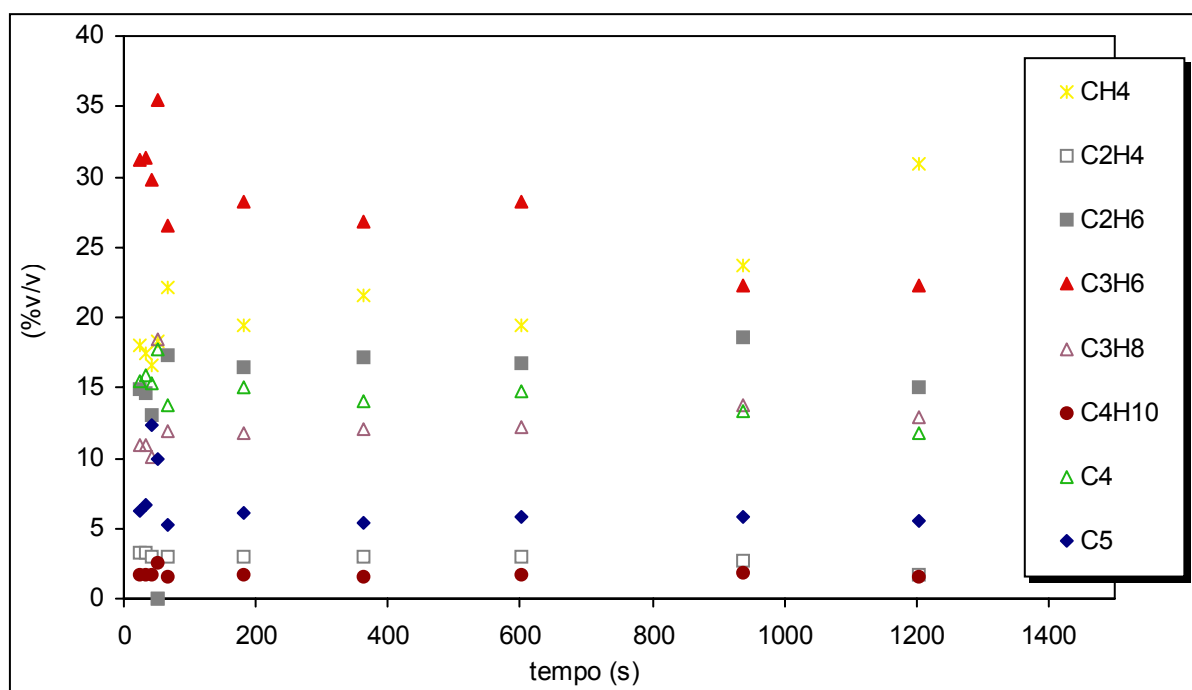


Figura AIII.2. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.

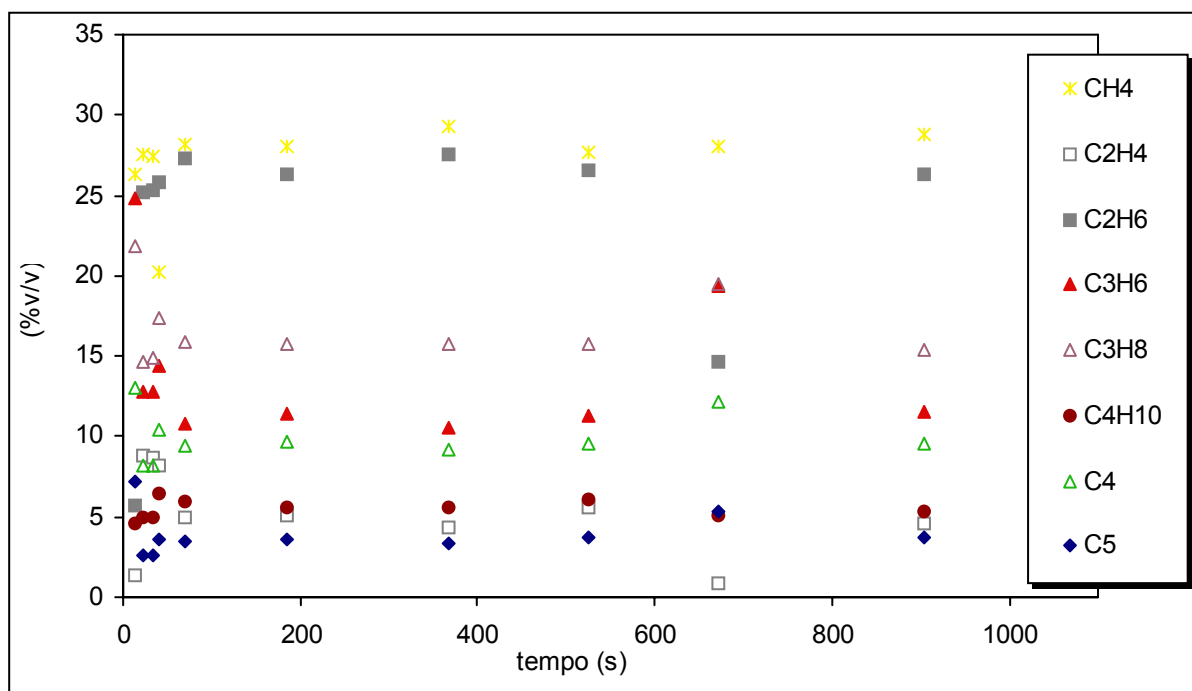


Figura AIII.3. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.

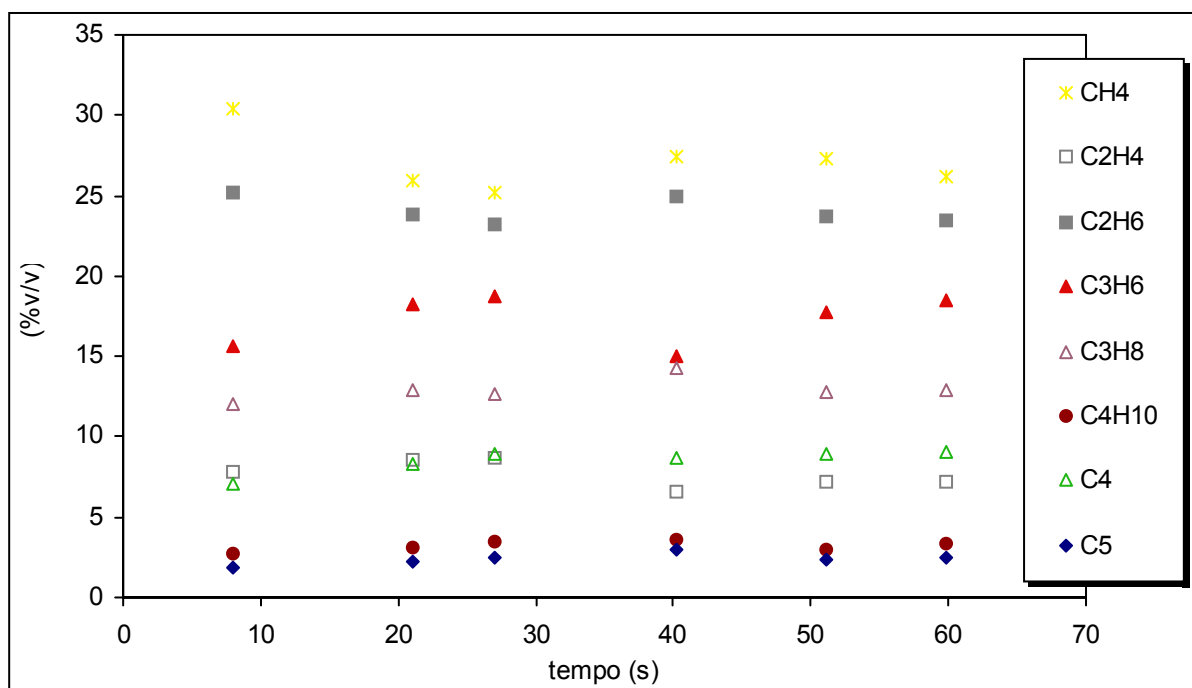


Figura AIII.4. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C e pressão inicial de 0,41MPa.

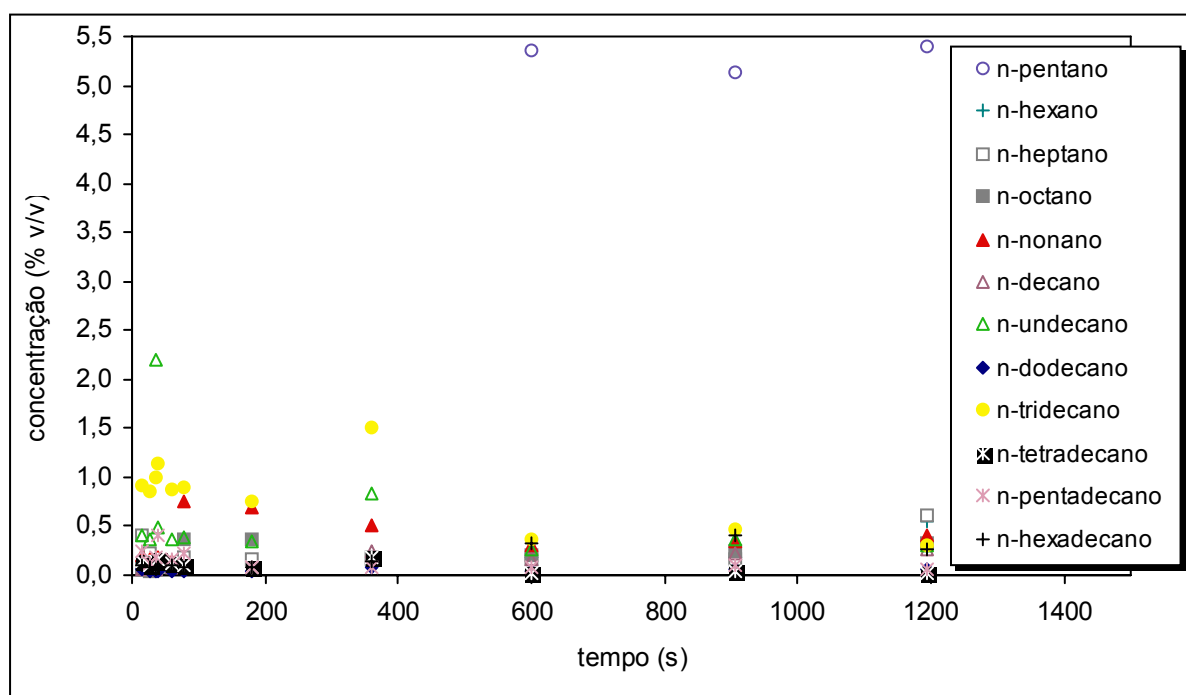


Figura AIII.5. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

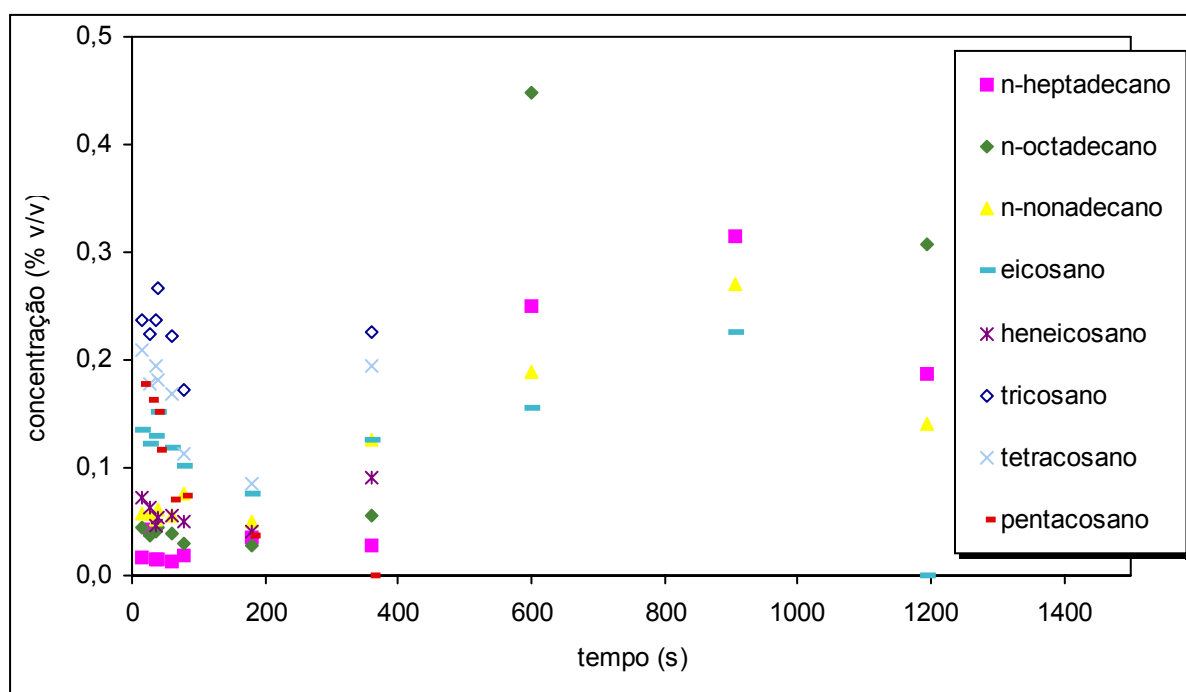


Figura AIII.6. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

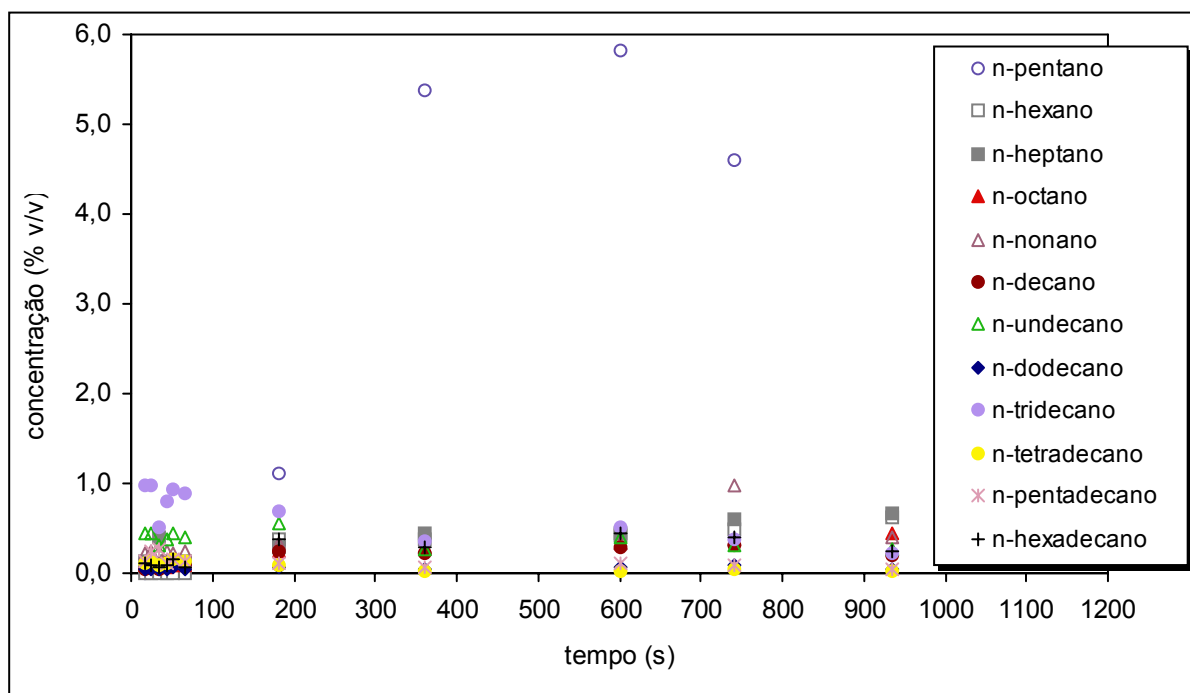


Figura AIII.7. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

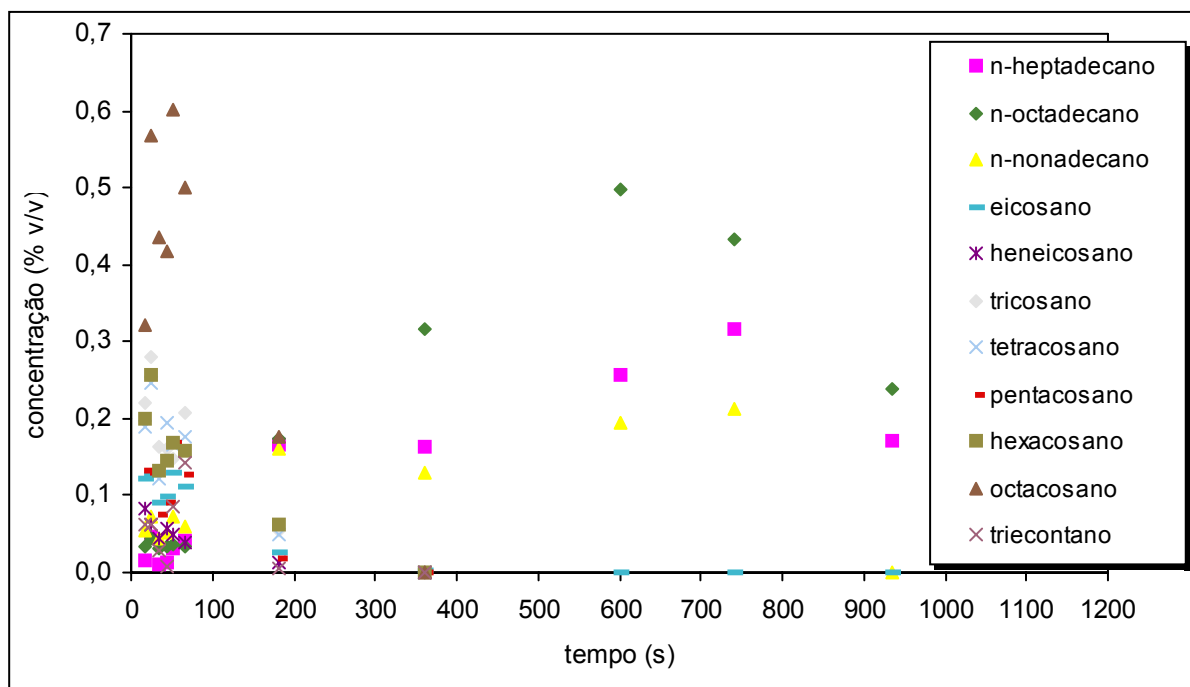


Figura AIII.8. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

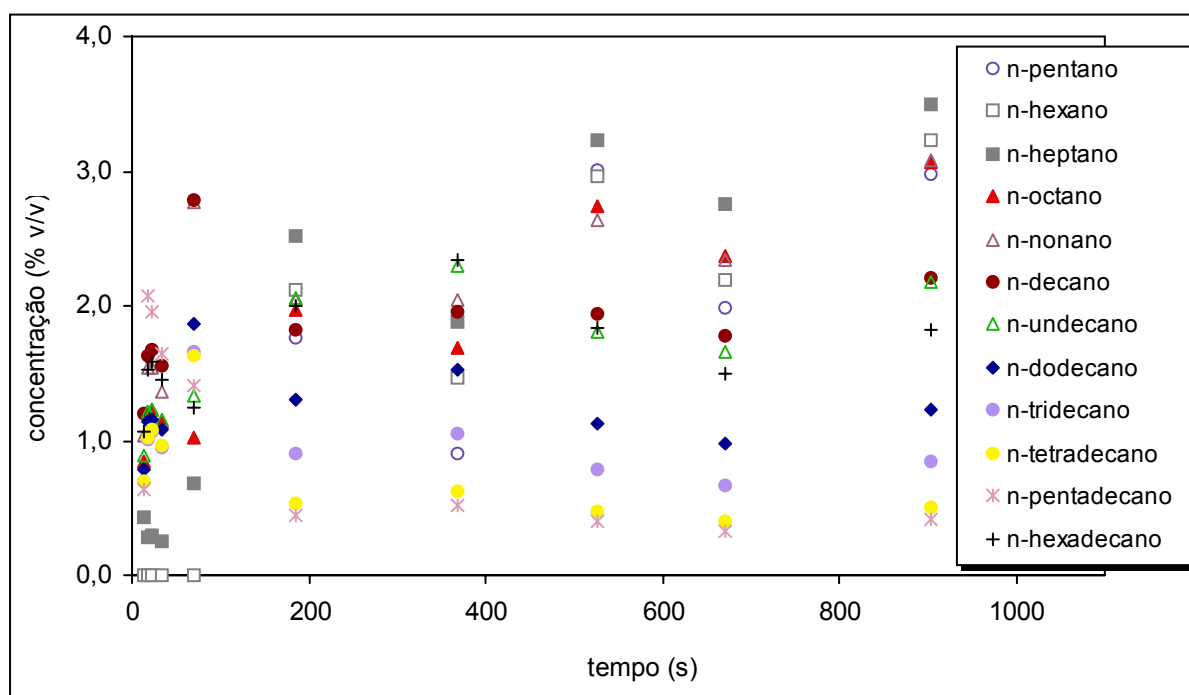


Figura AIII.9. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

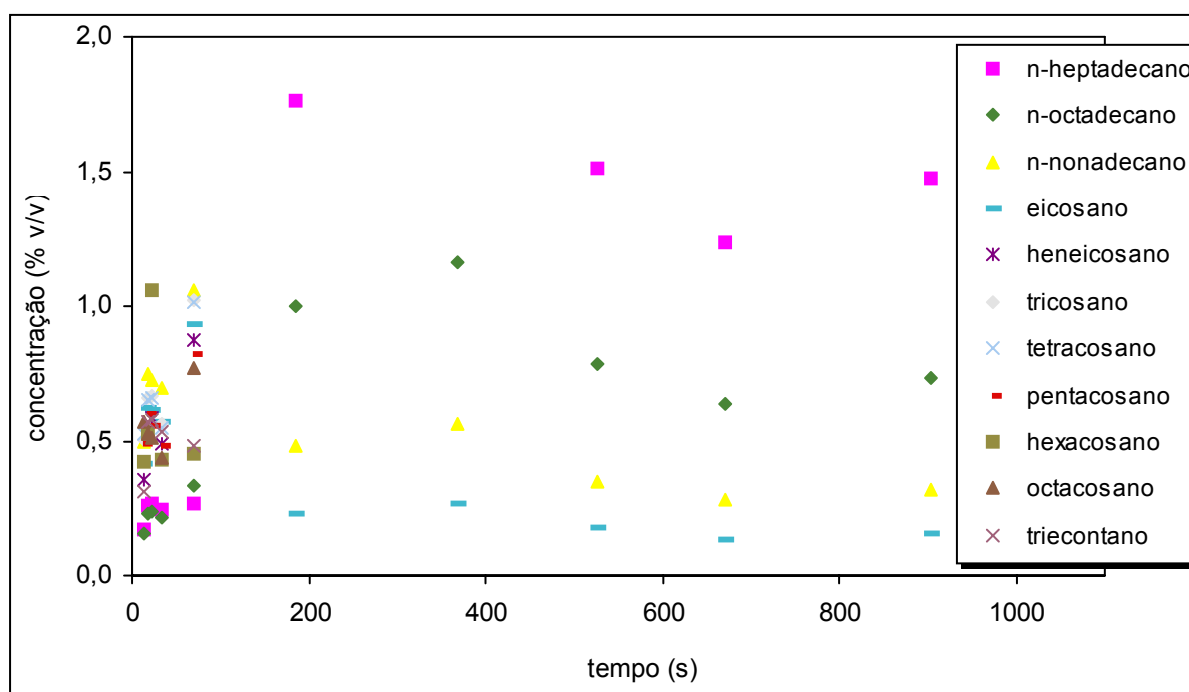


Figura AIII.10. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

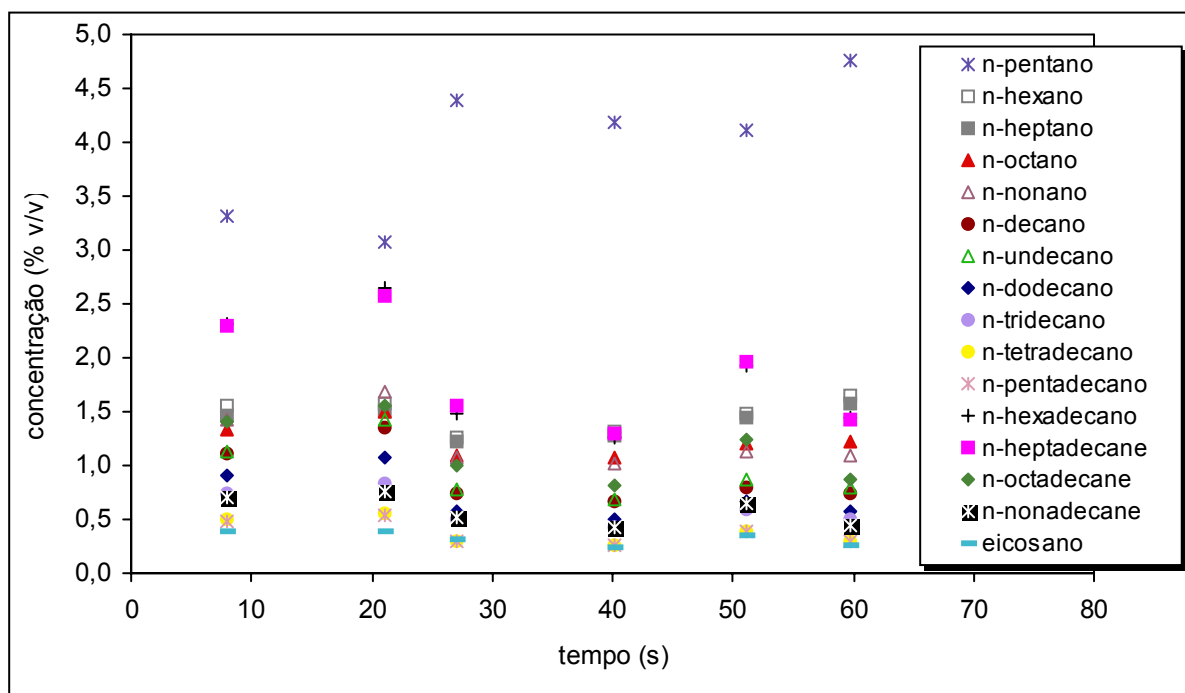


Figura AIII.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 20 átomos de carbono) formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

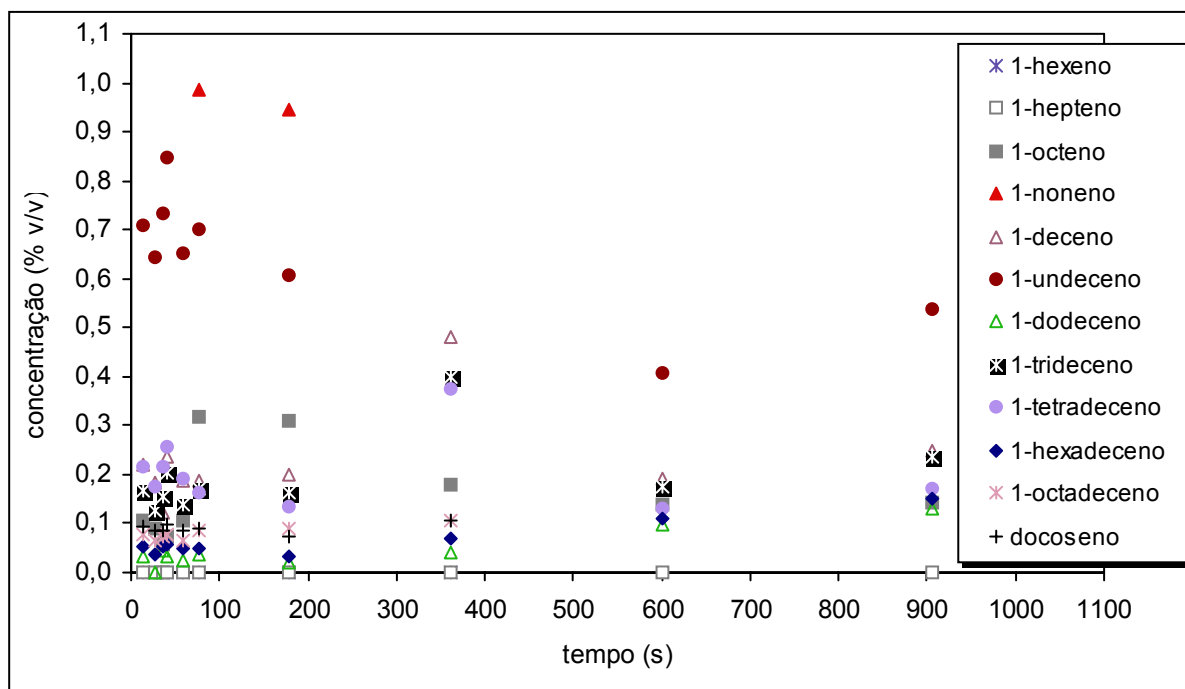


Figura AIII.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

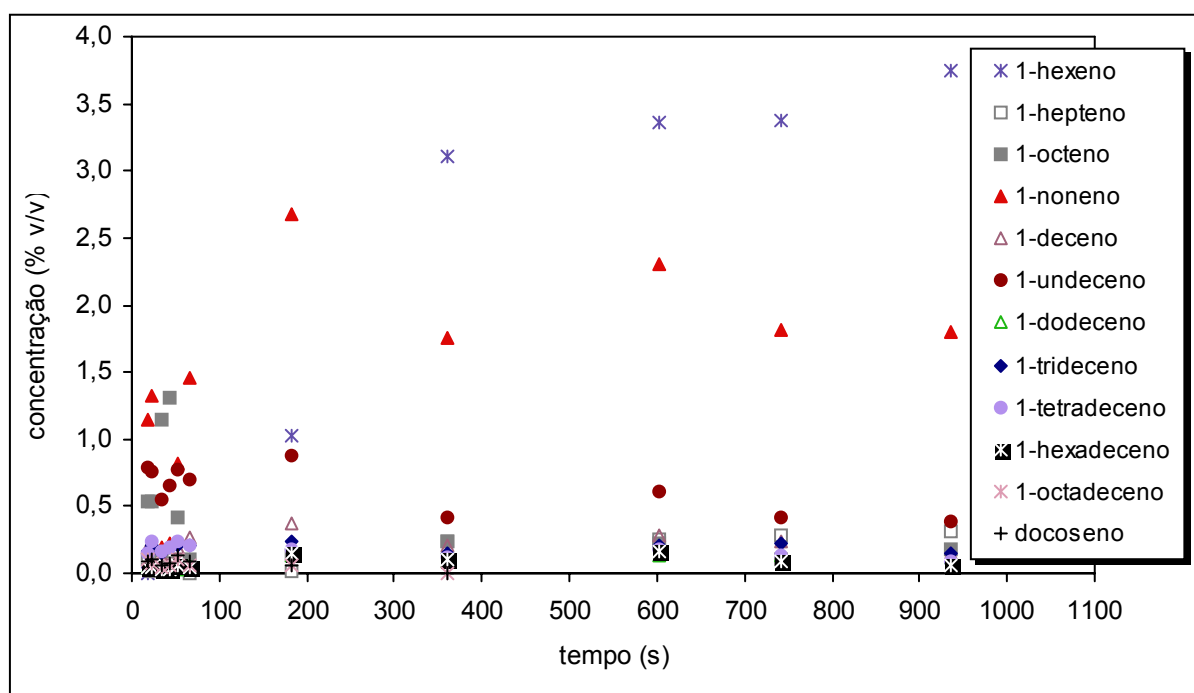


Figura AIII.13. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

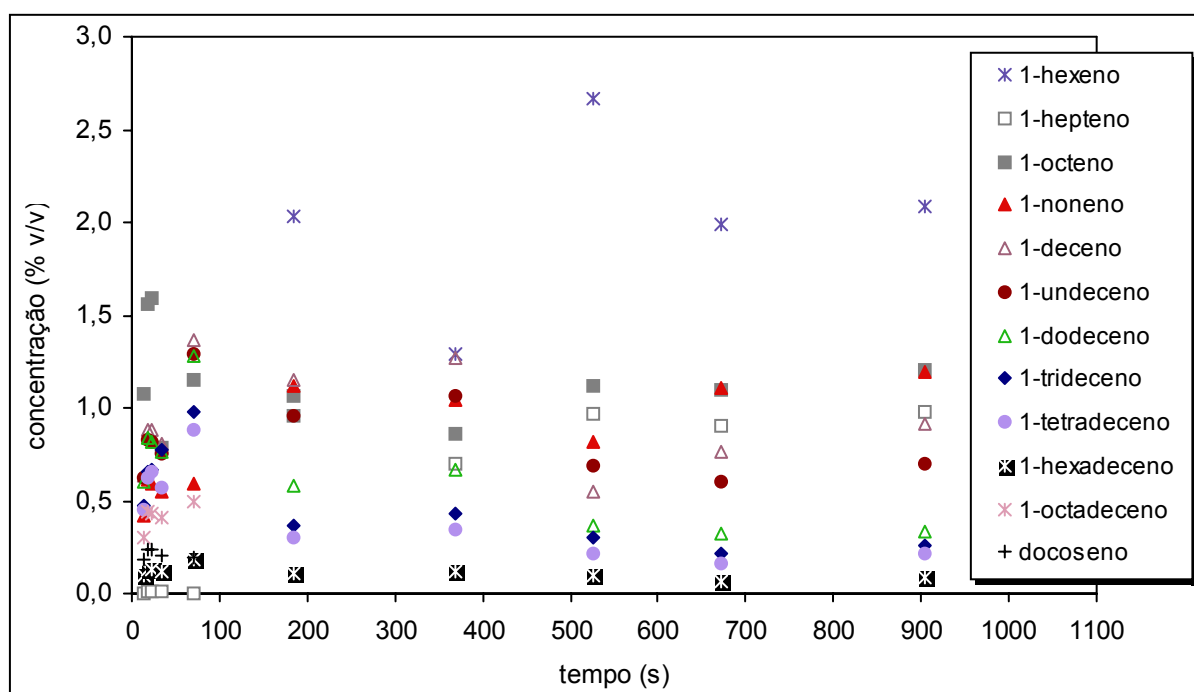


Figura AIII.14. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

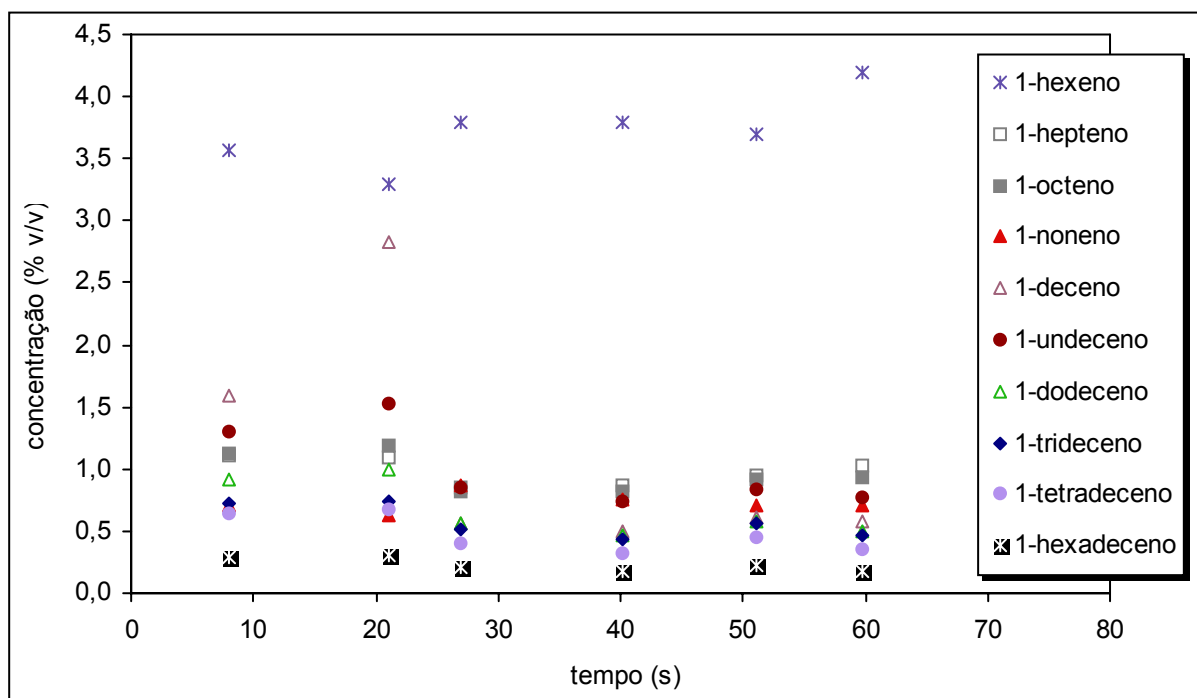


Figura AIII.15. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

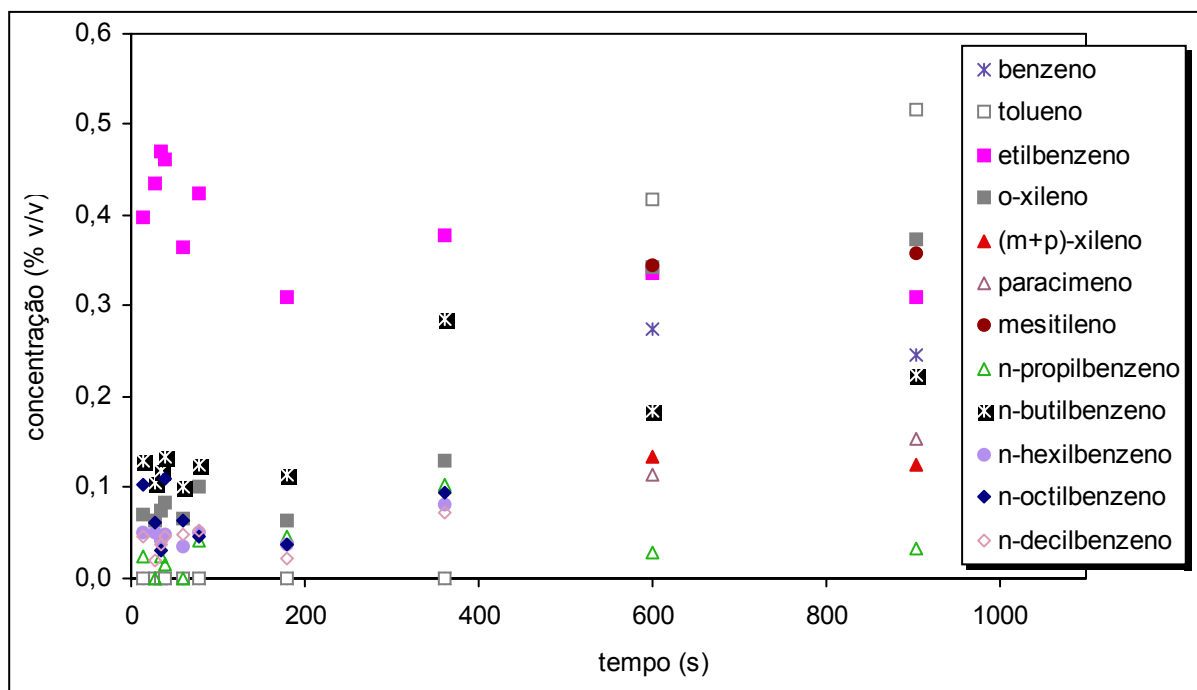


Figura AIII.16. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

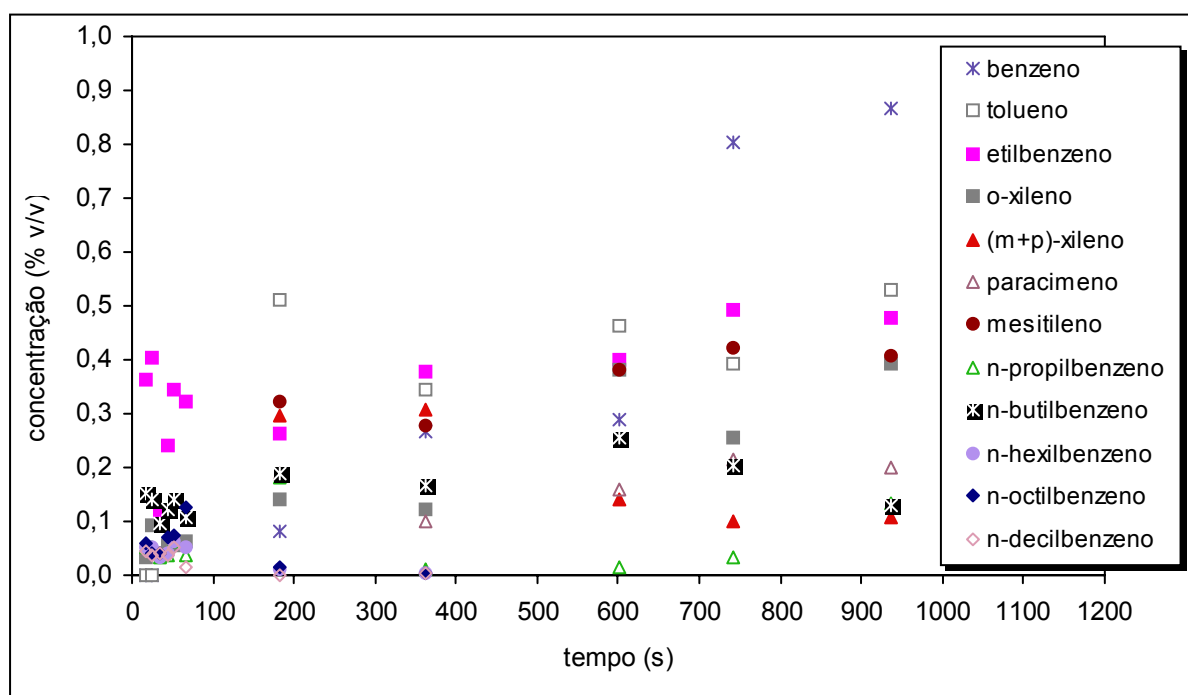


Figura AIII.17. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

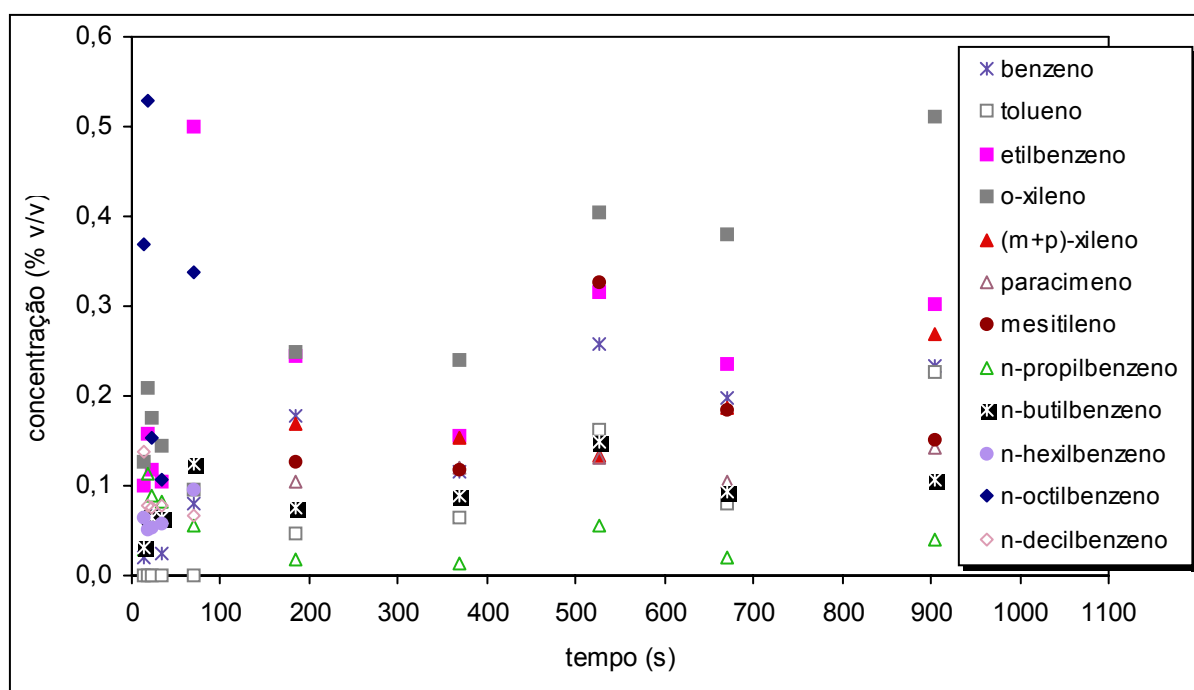


Figura AIII.18. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

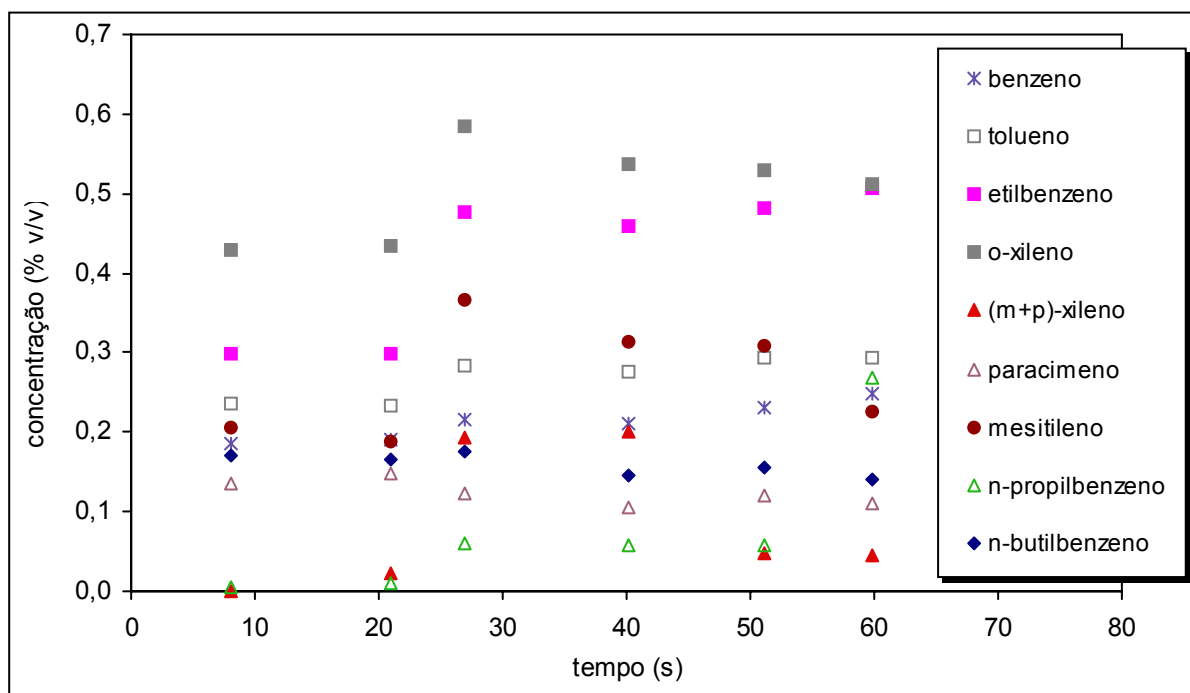


Figura AIII.19. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PP. Valores obtidos para uma temperatura de 440°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

Anexo IV

Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de PS durante os estudos cinéticos.

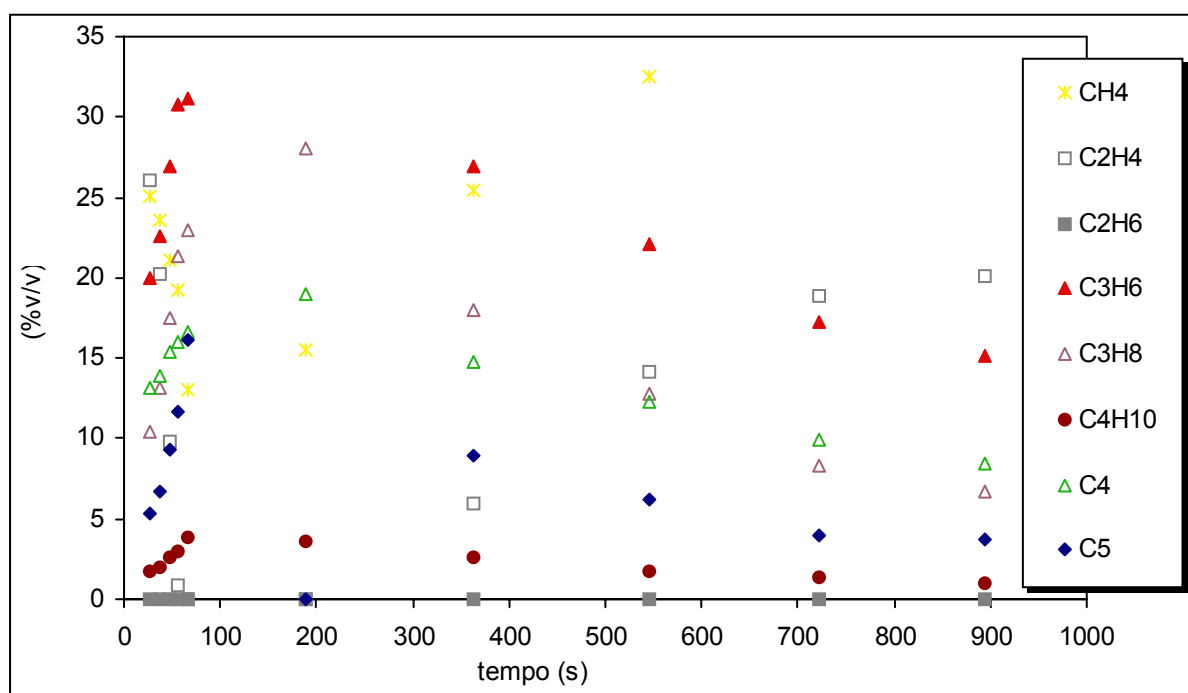


Figura AIV.1. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 350°C e pressão inicial de 0,41MPa.

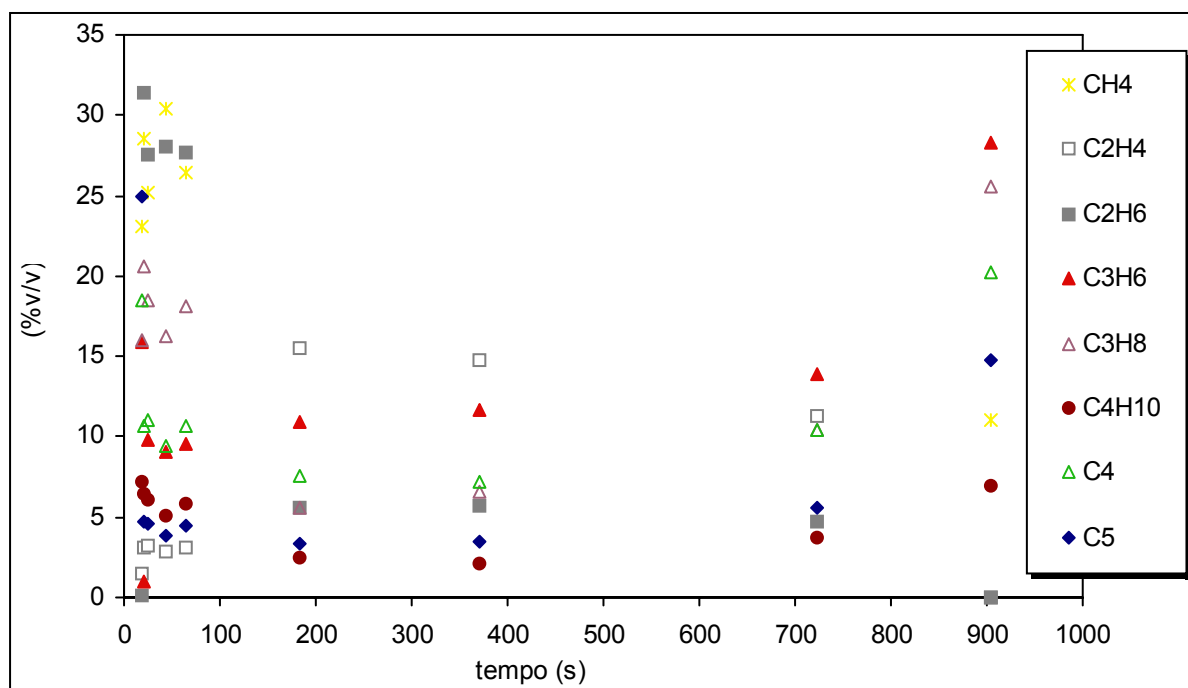


Figura AIV.2. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C e pressão inicial de 0,41MPa.

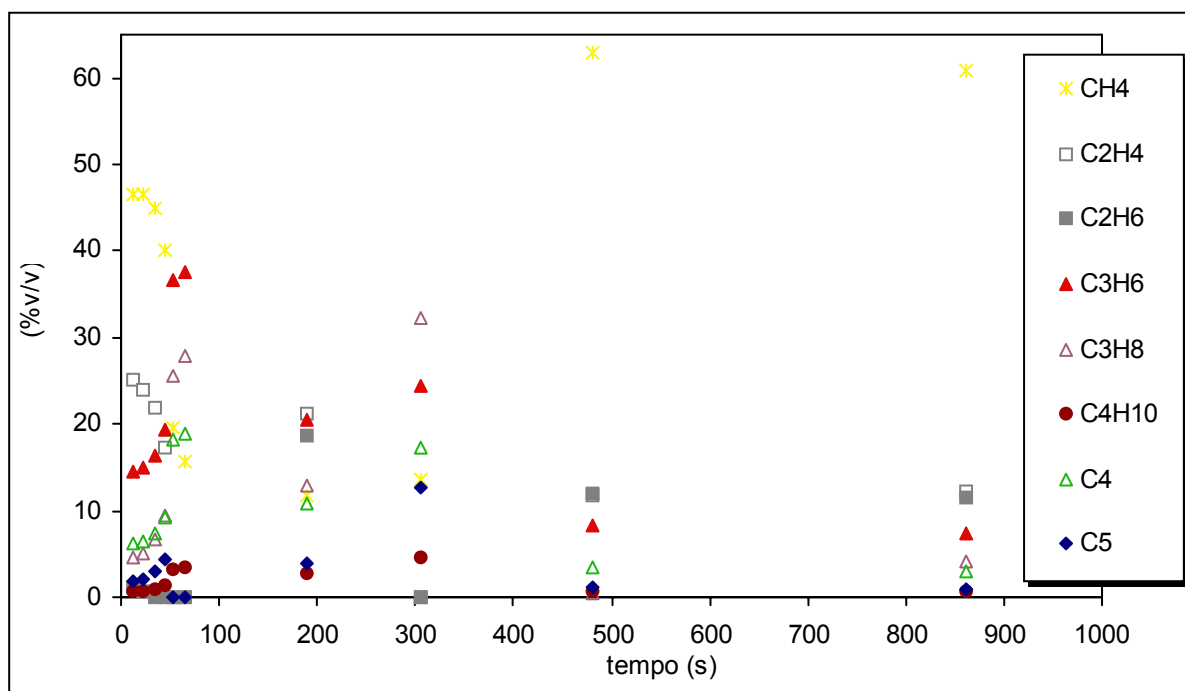


Figura AIV.3. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.

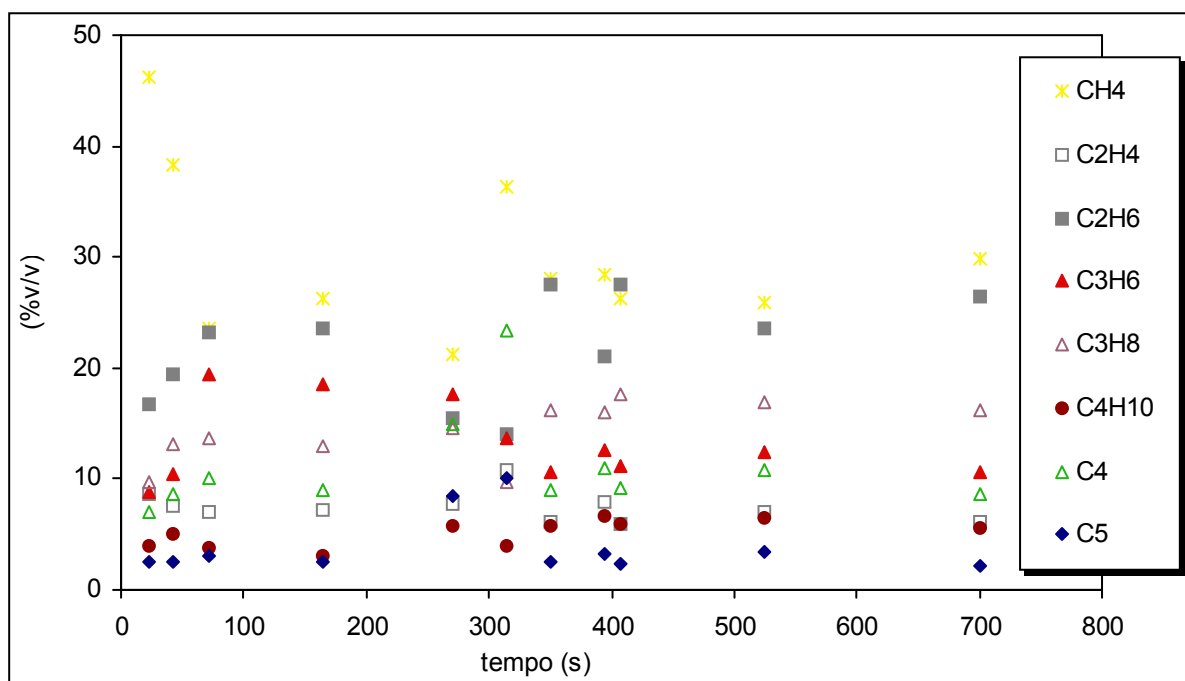


Figura AIV.4. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.

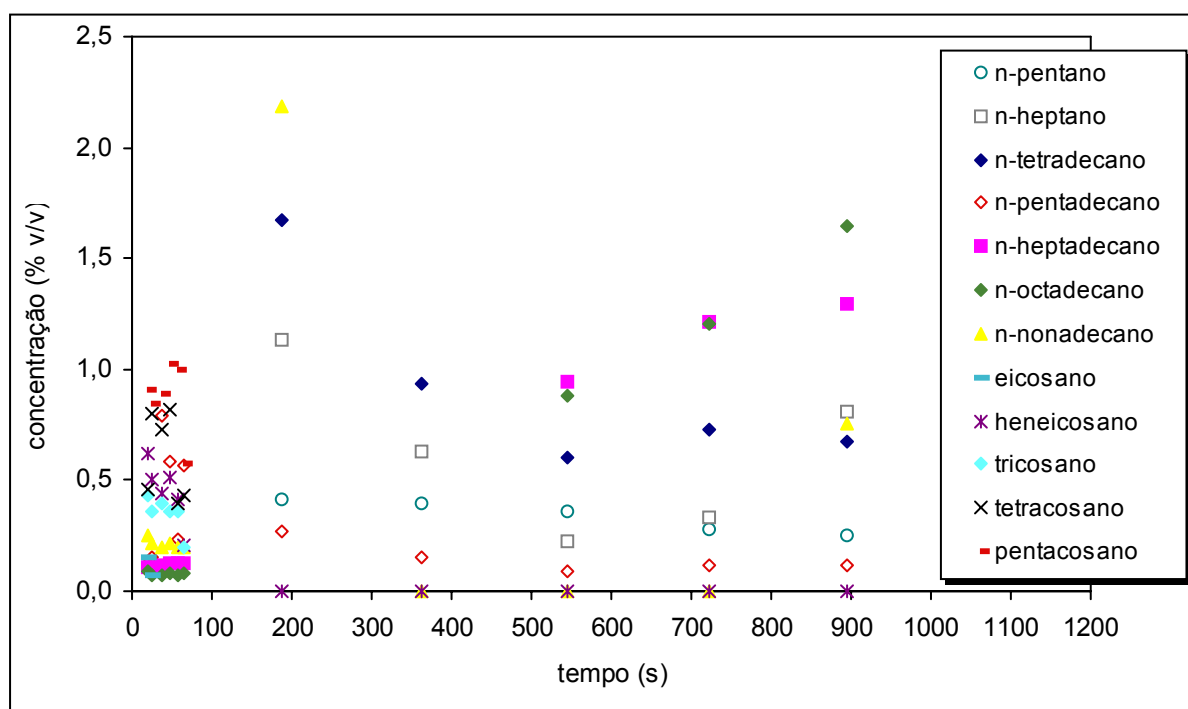


Figura AIV.5. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 350°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

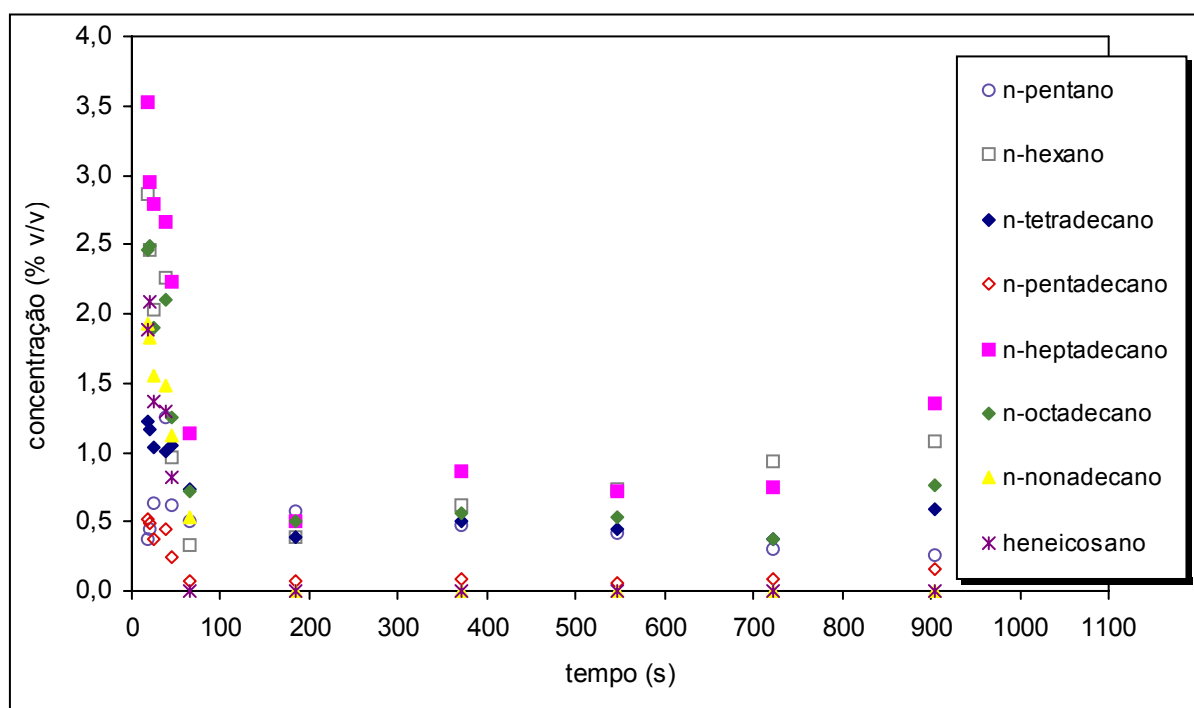


Figura AIV.6. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

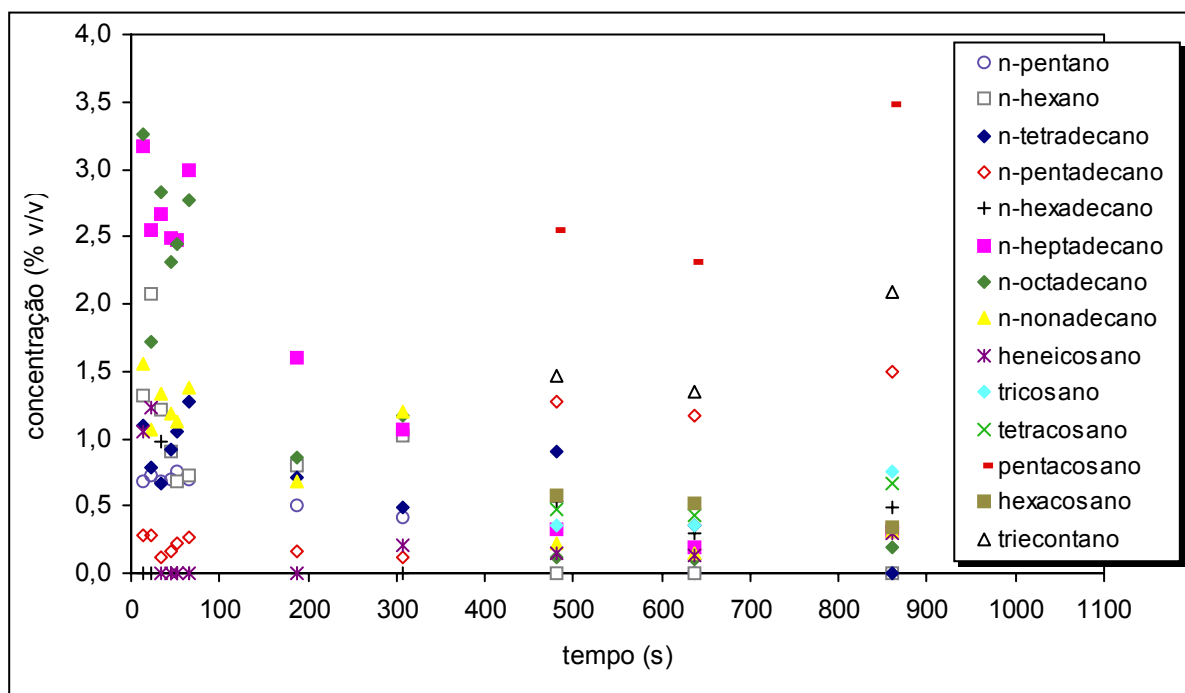


Figura AIV.7. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

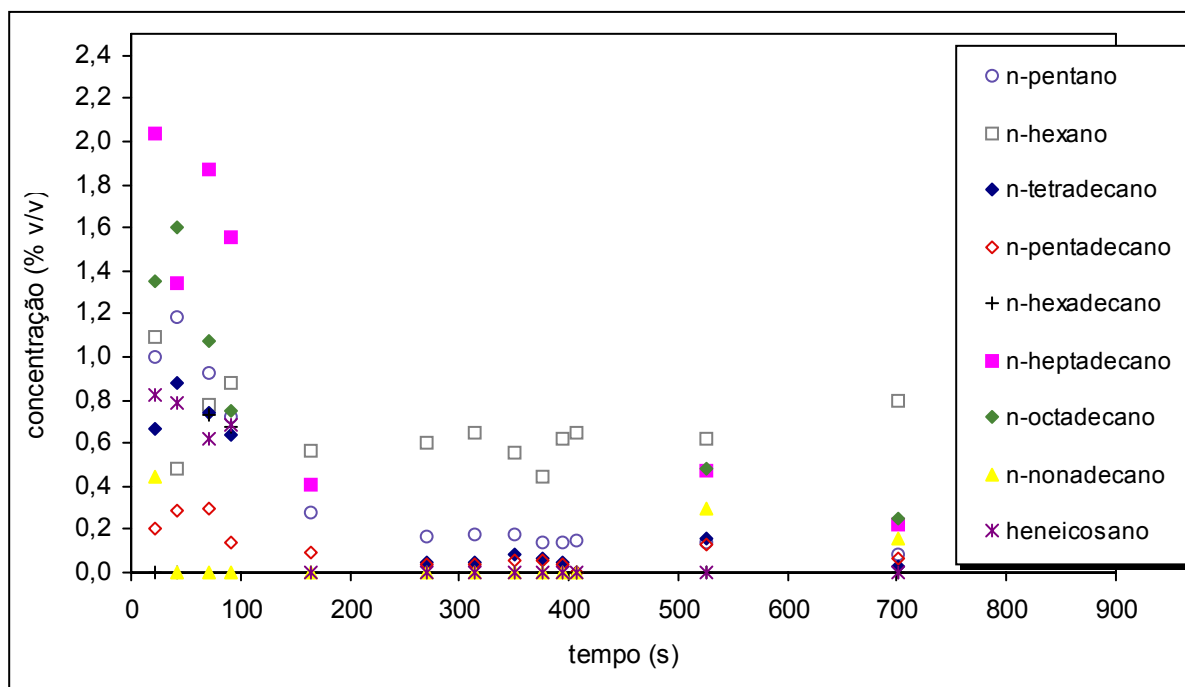


Figura AIV.8. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

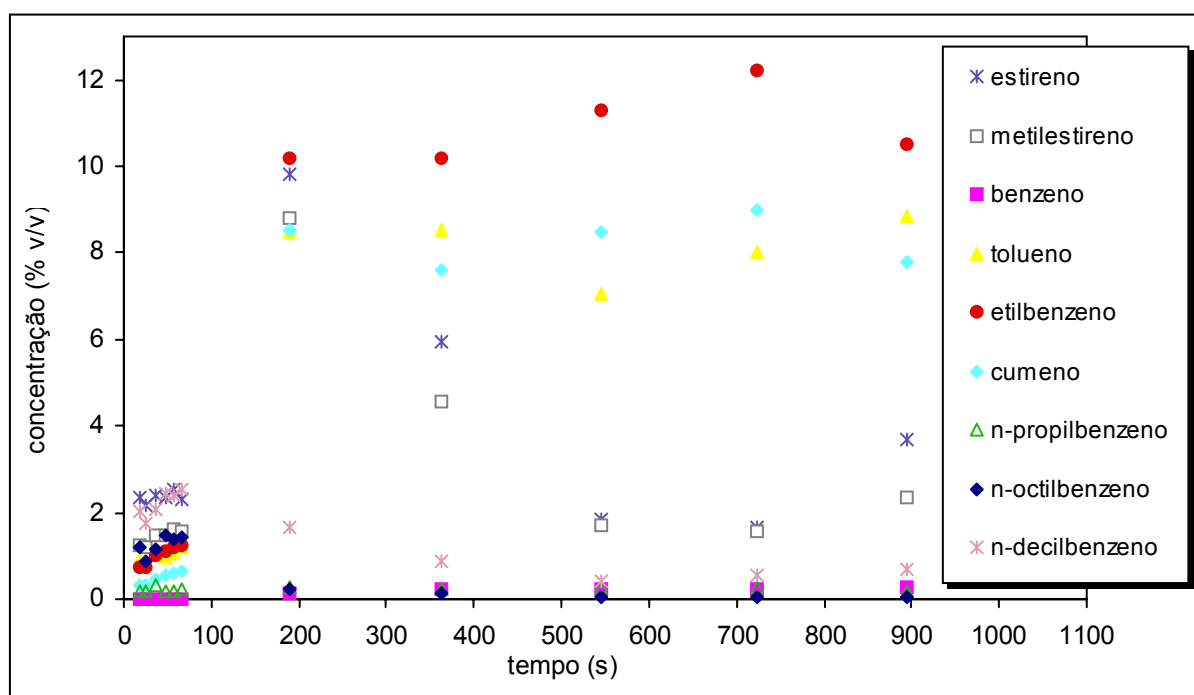


Figura AIV.9. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 350°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

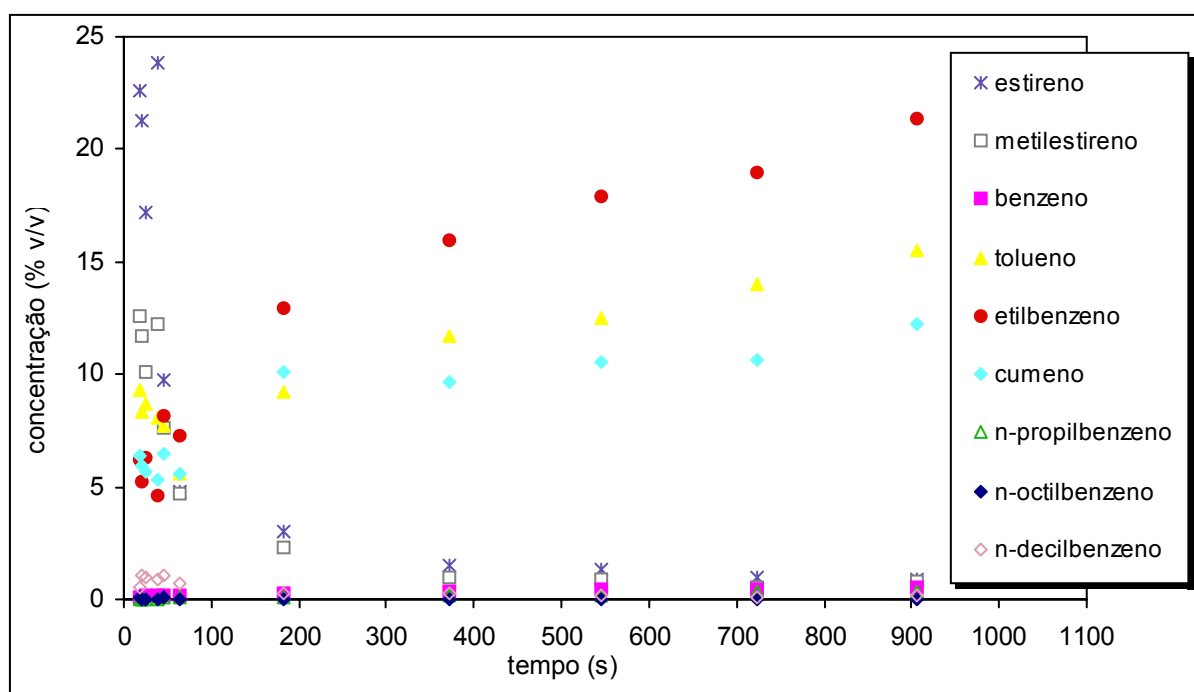


Figura AIV.10. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

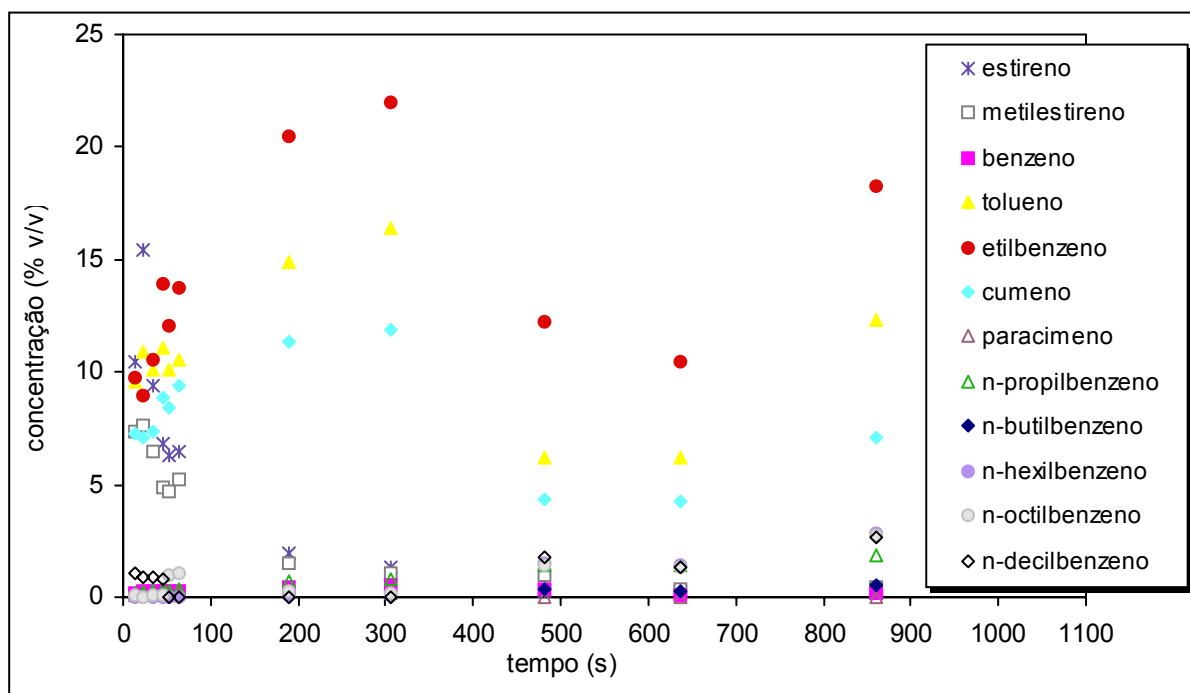


Figura AIV.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

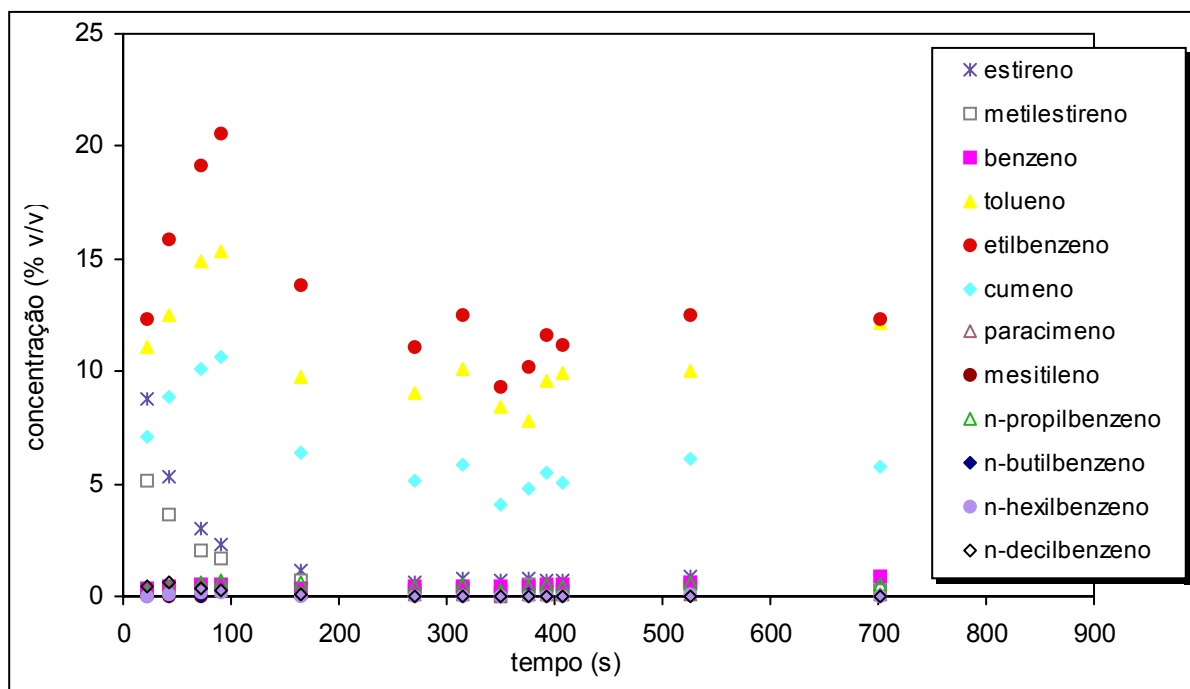


Figura AIV.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por pirólise de PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

Anexo V

Composição detalhada dos produtos obtidos por pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS durante os estudos cinéticos.

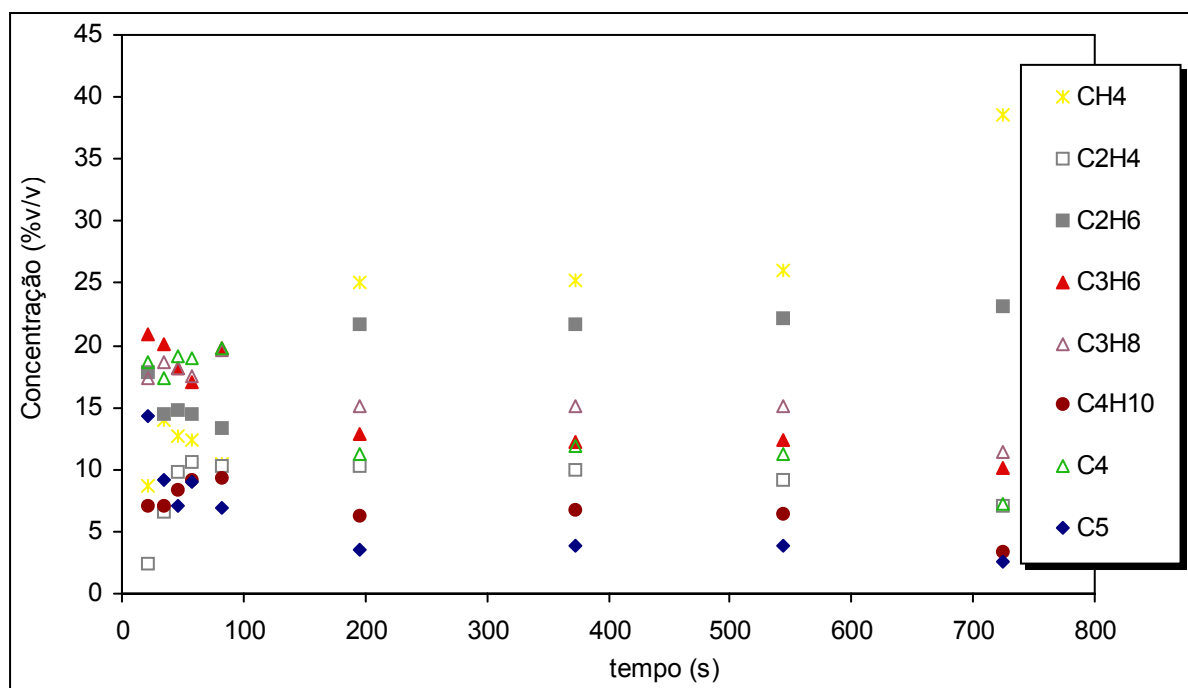


Figura AV.1. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C e pressão inicial de 0,41MPa.

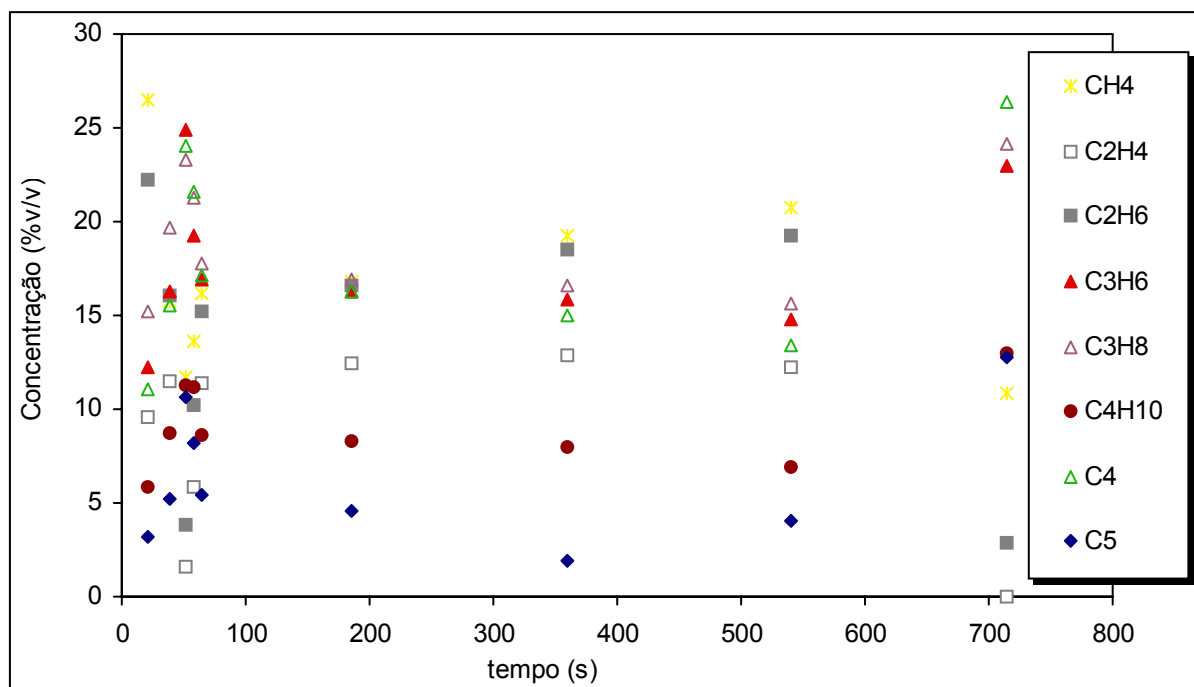


Figura AV.2. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41MPa.

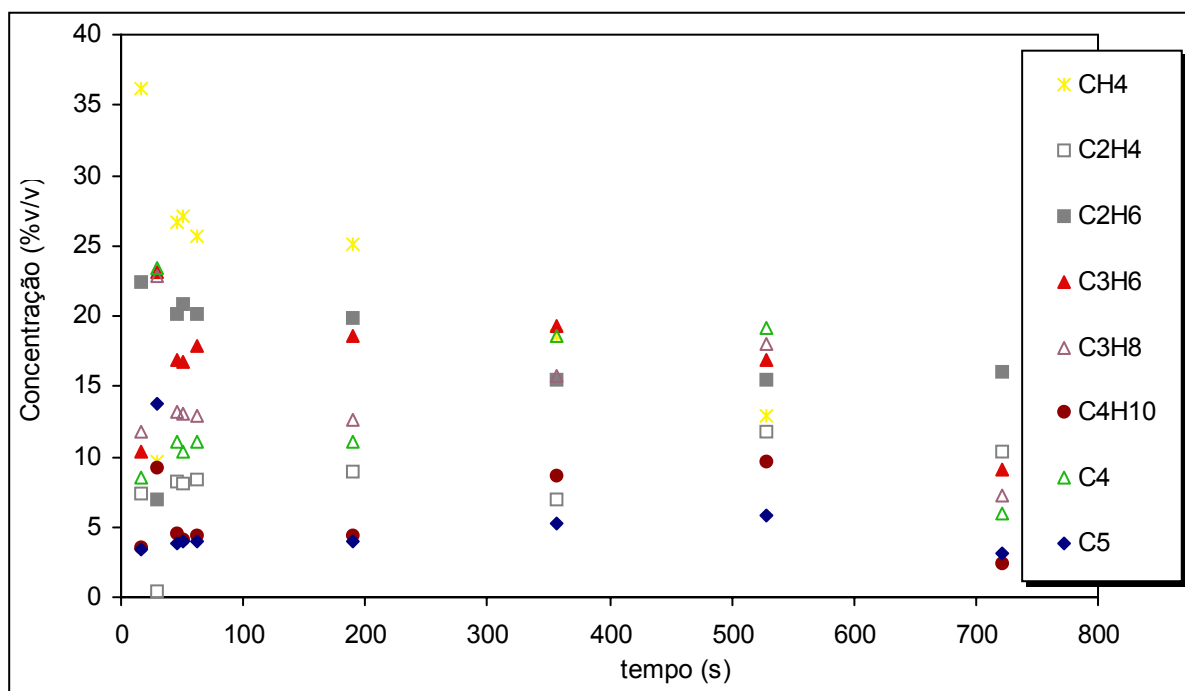


Figura AV.3. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos gasosos formados na pirólise de uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C e pressão inicial de 0,41MPa.

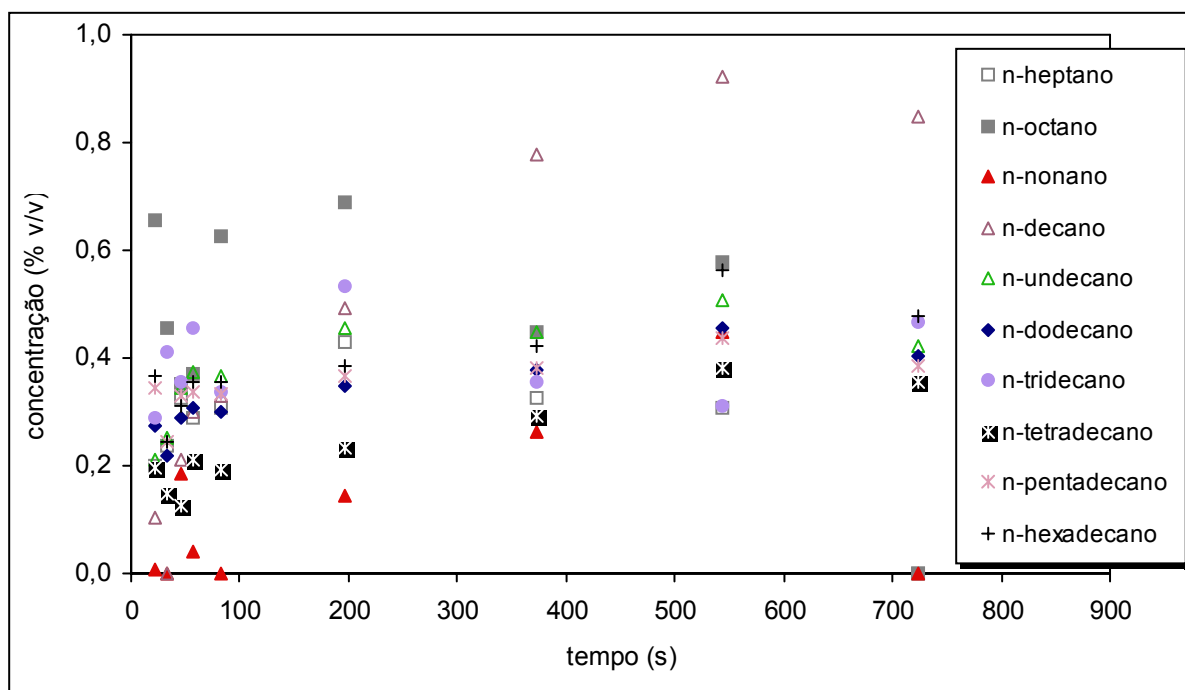


Figura AV.4. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 7 a 16 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

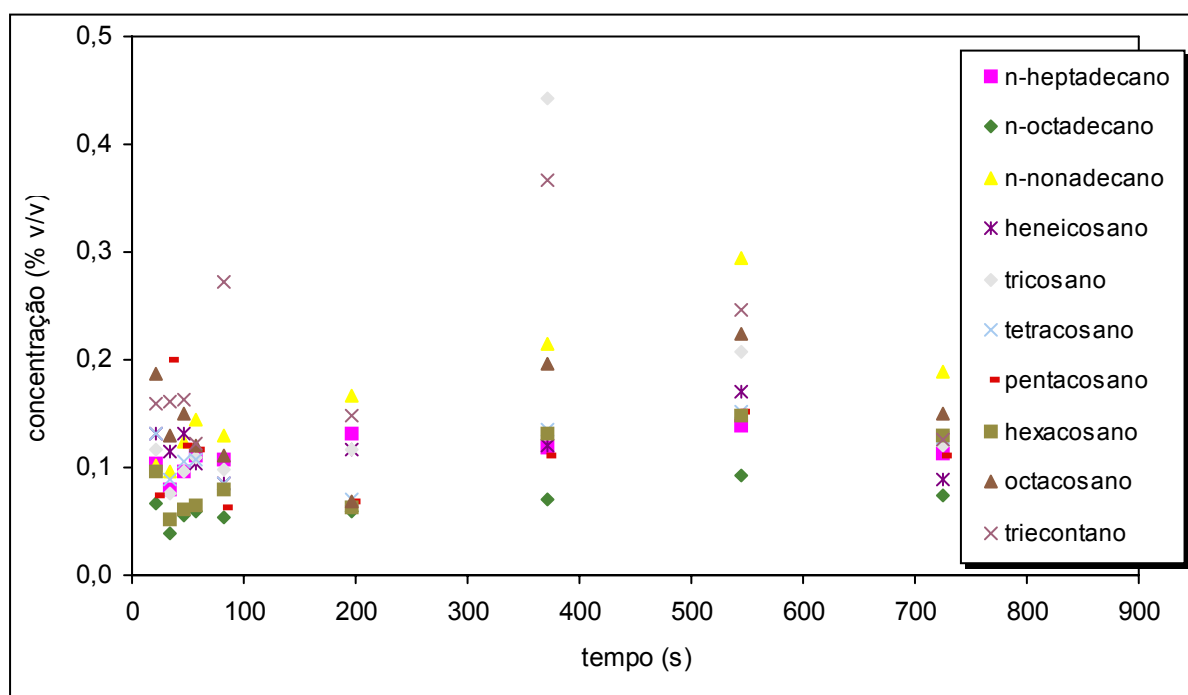


Figura AV.5. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

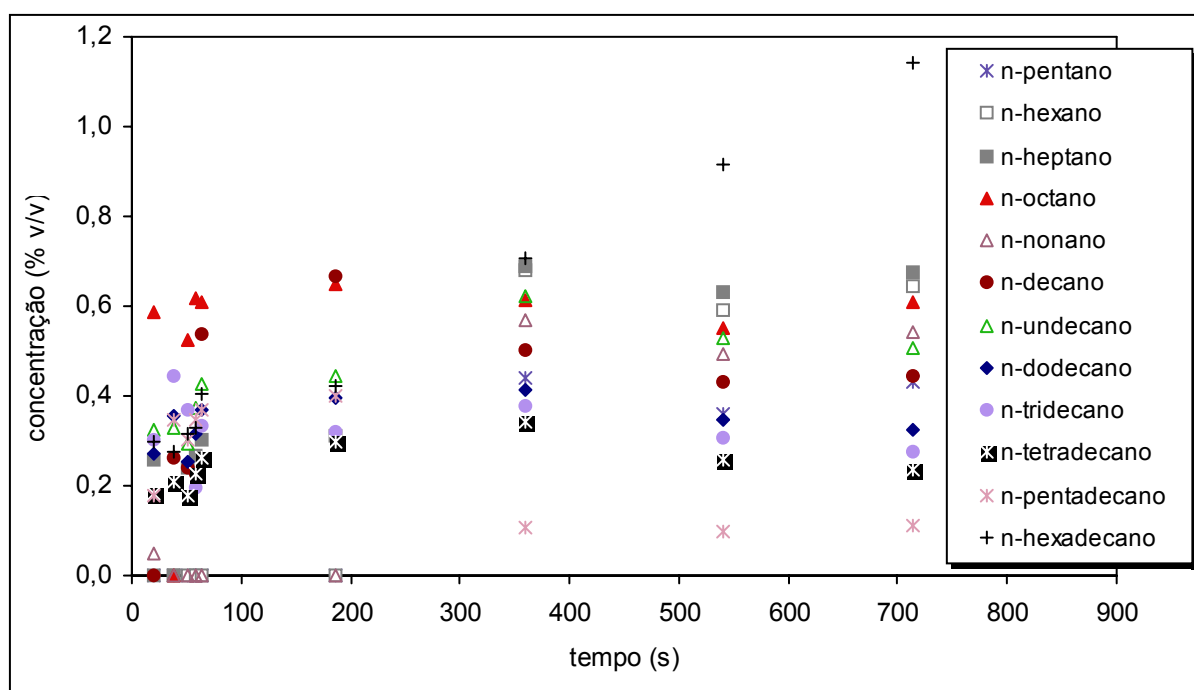


Figura AV.6. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

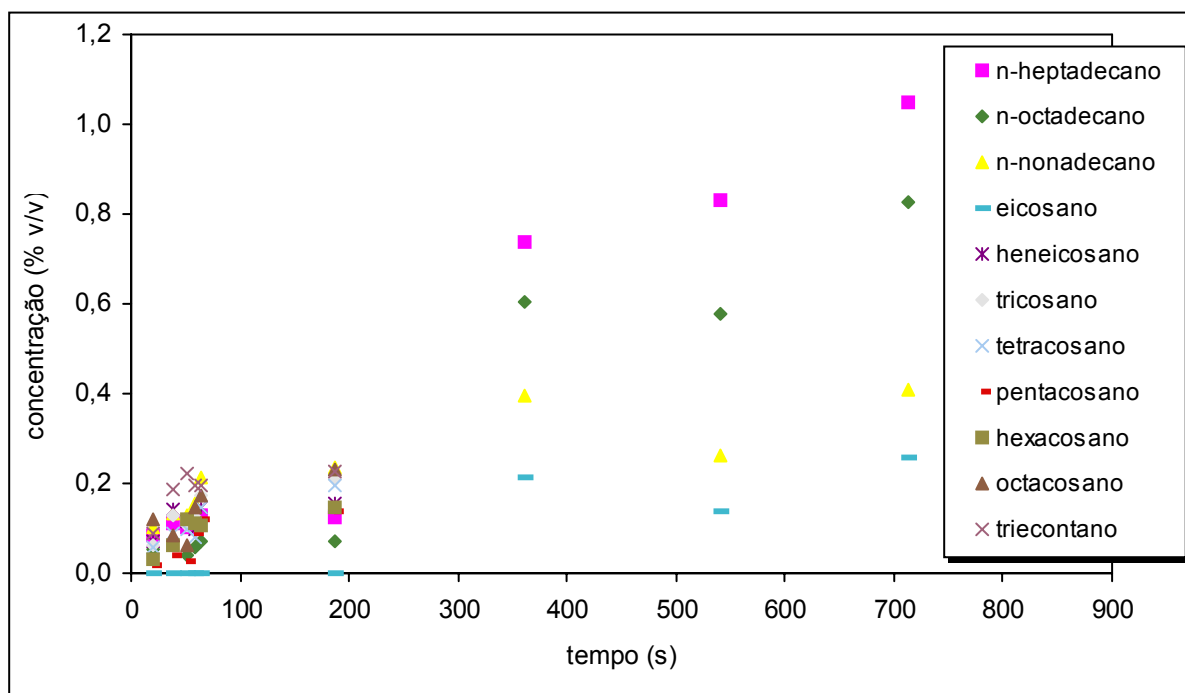


Figura AV.7. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

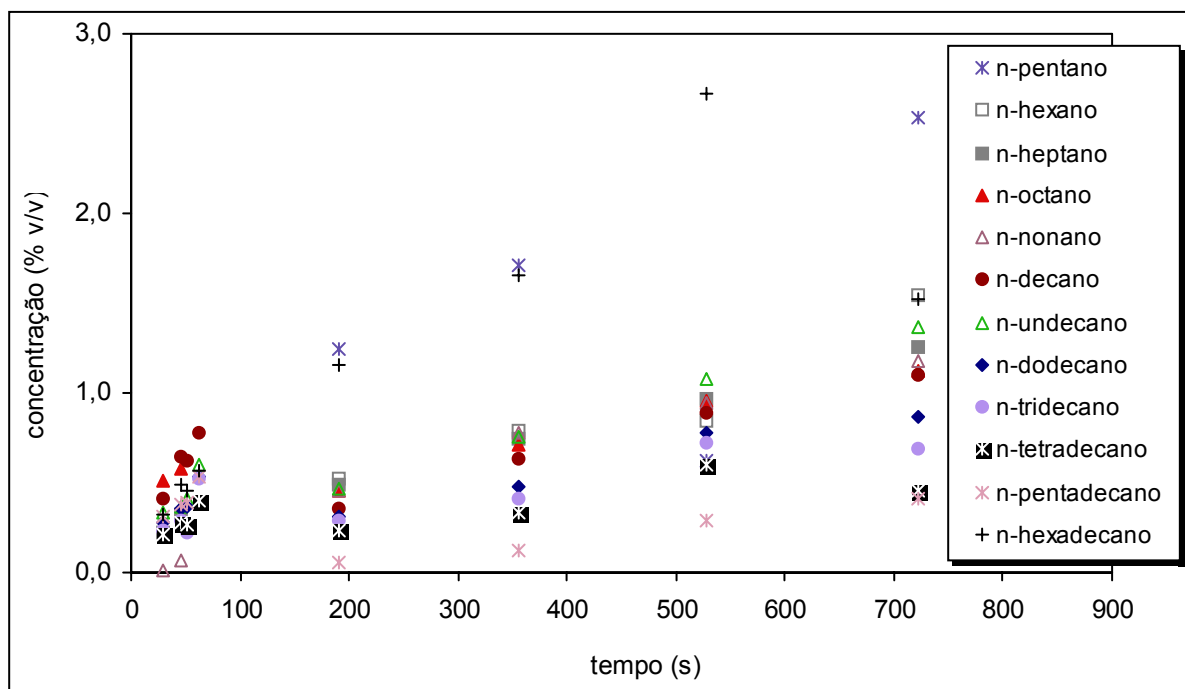


Figura AV.8. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 5 a 16 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

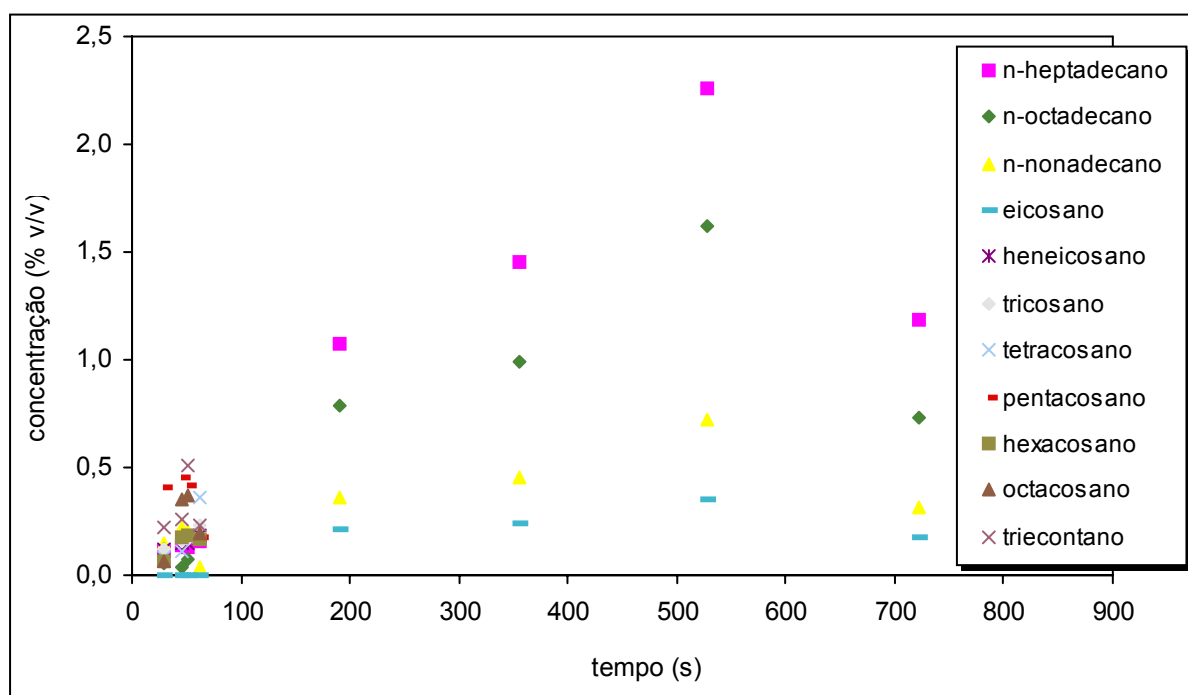


Figura AV.9. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcanos líquidos (com 17 a 30 átomos de carbono) formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

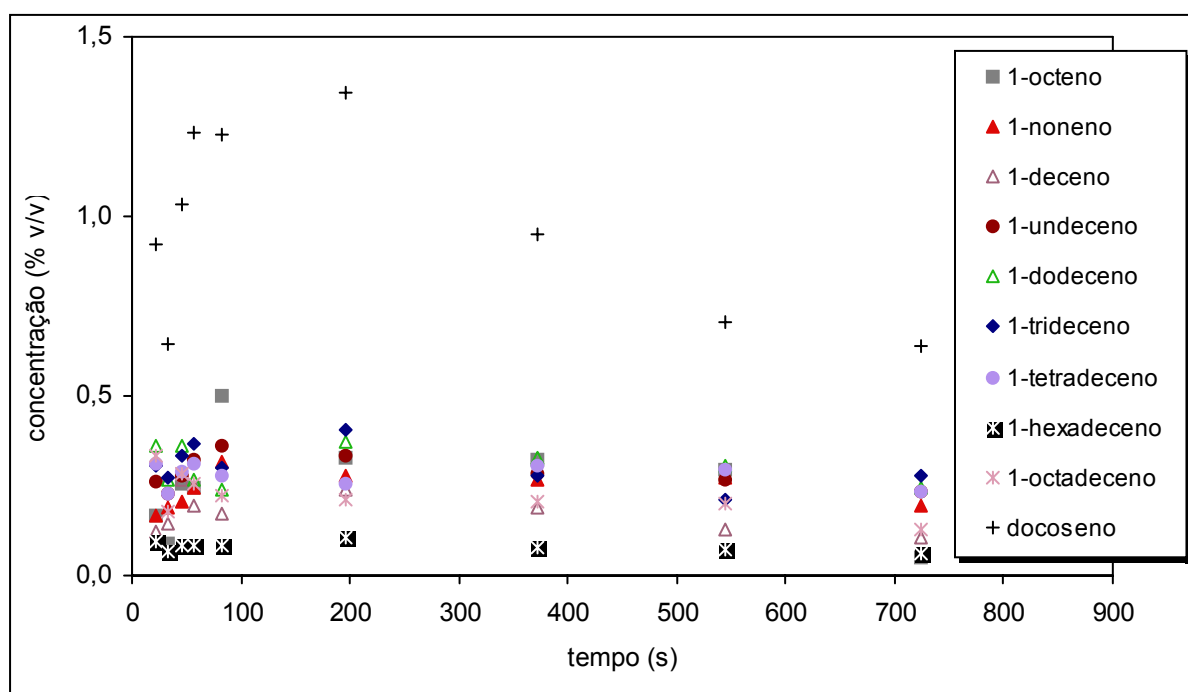


Figura AV.10. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

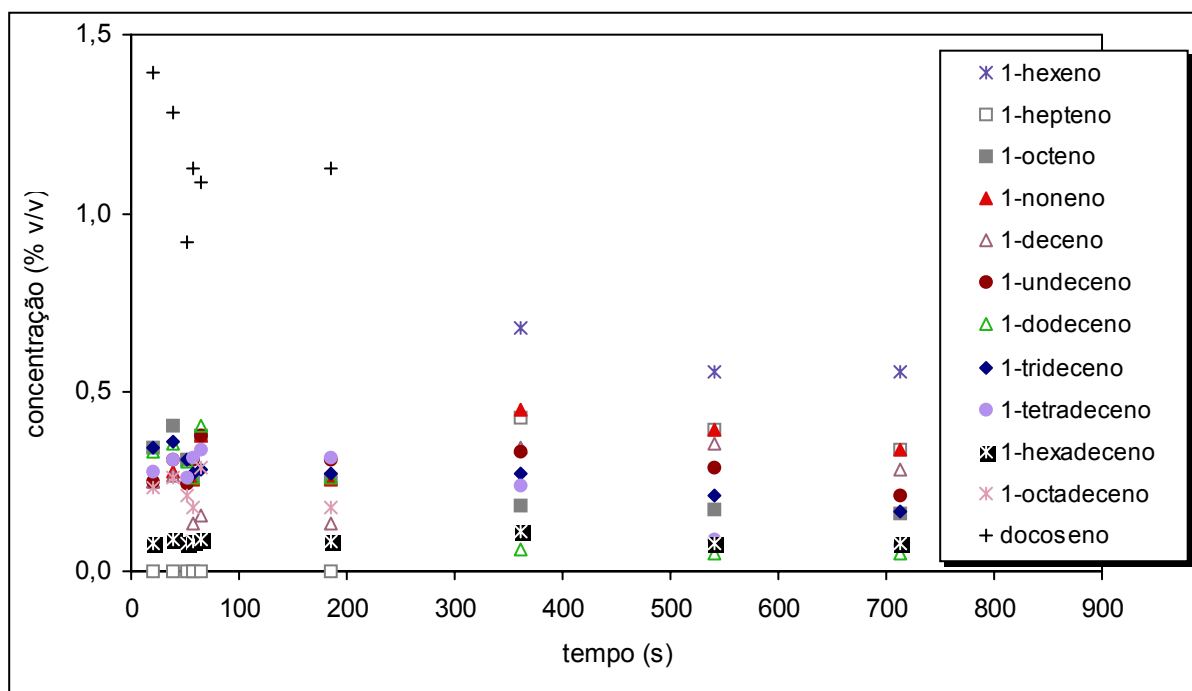


Figura AV.11. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

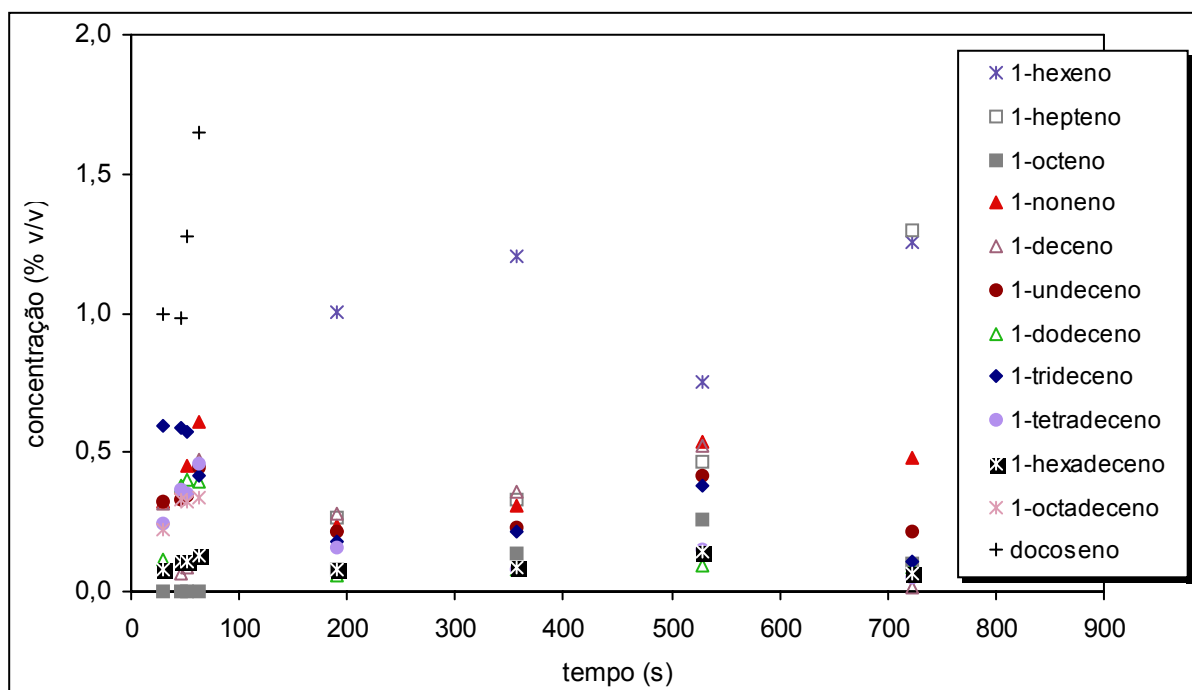


Figura AV.12. Efeito do tempo de reacção na composição dos alcenos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

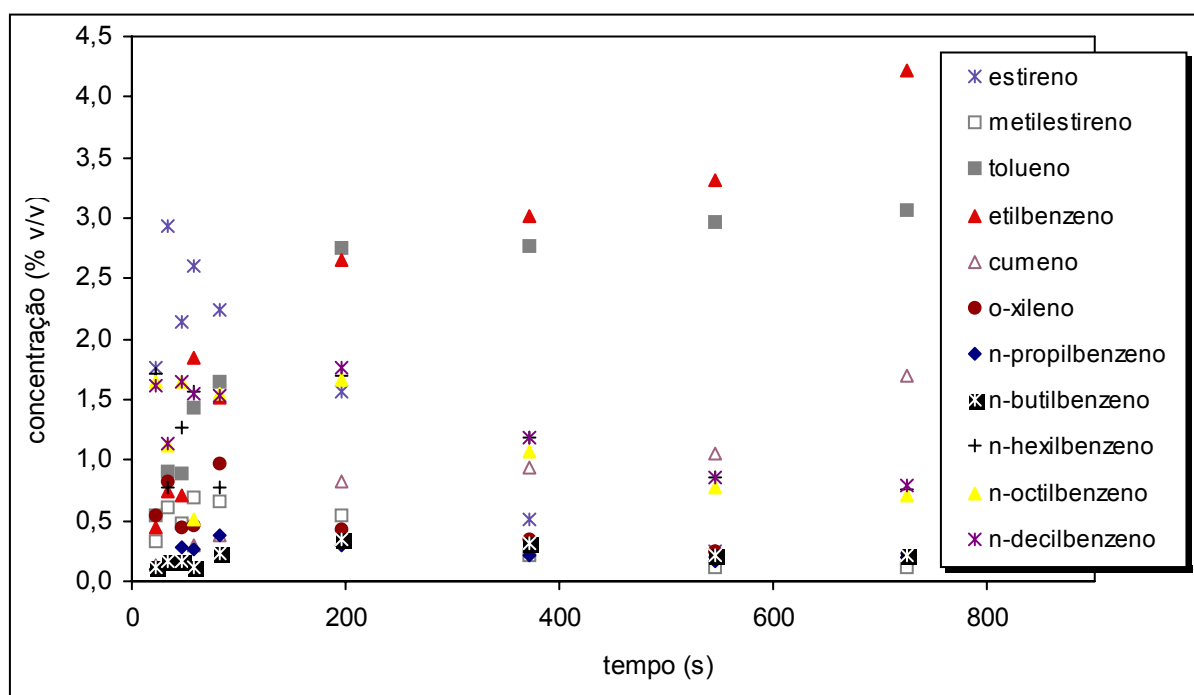


Figura AV.13. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 380°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

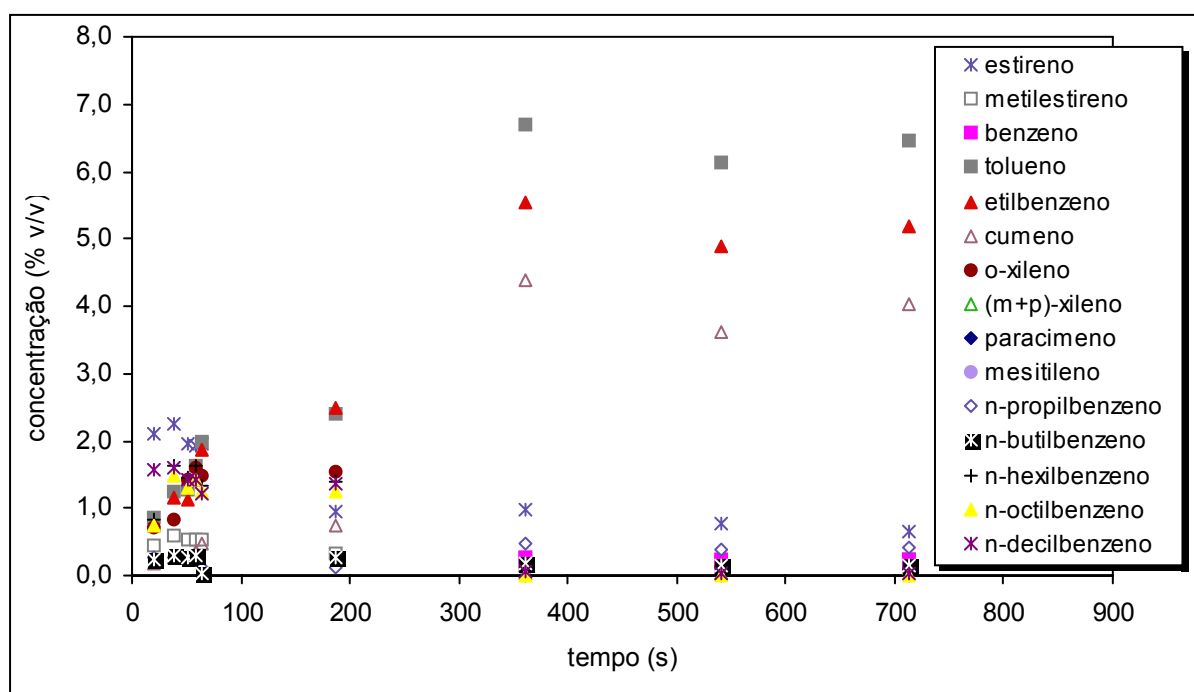


Figura AV.14. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa.

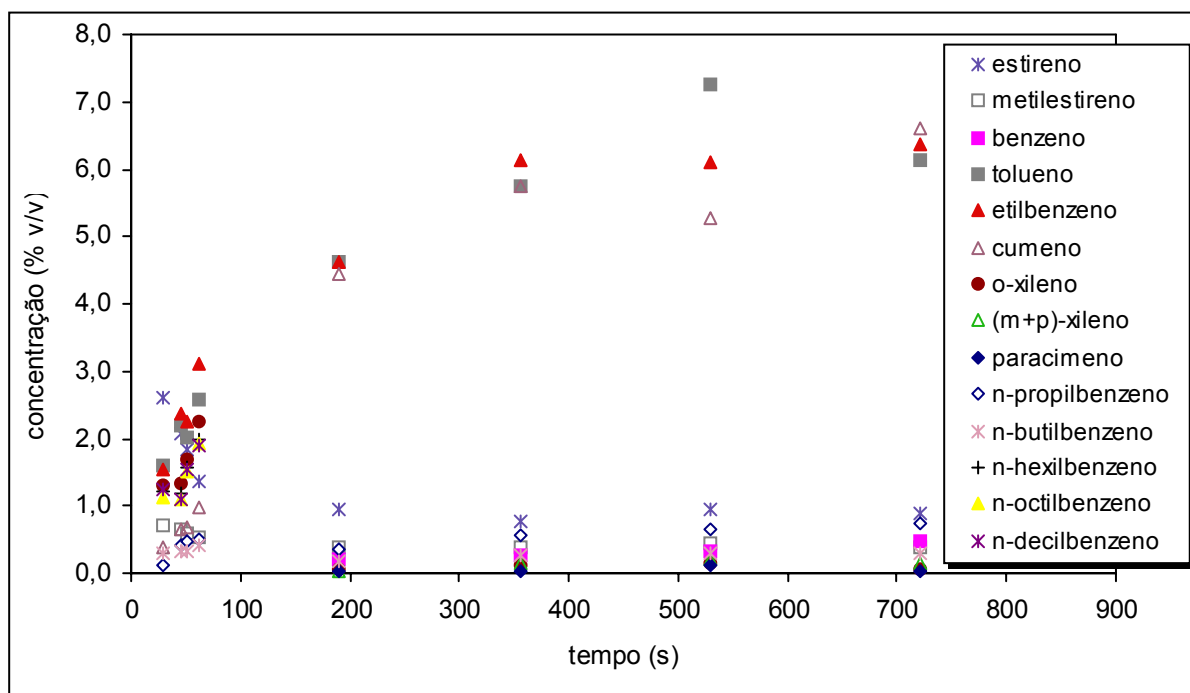


Figura AV.15. Efeito do tempo de reacção na composição dos compostos aromáticos líquidos formados por uma mistura contendo igual percentagem de PE, PP e PS. Valores obtidos para uma temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa.