

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Grupo de Disciplinas da Ecologia da Hidrosfera

Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa

Filipe Manuel Ramos Paradela

“Dissertação apresentada na Faculdade
de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para a
obtenção do grau de Mestre em
Bioenergia”

**Orientadores: Professor Nuno Lapa
Doutora Filomena Pinto**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Doutora Filomena Pinto do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI pela orientação do trabalho, disponibilidade, e pela revisão criteriosa da dissertação.

À Doutora Paula Costa e ao Engenheiro Miguel Miranda pelo apoio na parte experimental e pelos conhecimentos adquiridos ao trabalhar com eles.

Ao Professor Nuno Lapa pelas sugestões na elaboração da dissertação e na sua revisão.

Aos colegas do DEECA do INETI que de algum modo colaboraram na realização deste trabalho.

Aos meus pais, avós, restante família e amigos pelo apoio e compreensão durante este trabalho.

SUMÁRIO

A forte dependência da sociedade moderna das fontes de energia fósseis poderá ter consequências graves num futuro próximo se não forem adoptadas medidas. Com efeito, o esgotamento das suas reservas (principalmente de petróleo), as consequências ambientais do seu uso, e a excessiva dependência energética da maioria dos países são problemas que a sociedade terá que enfrentar.

Outra vertente problemática actual é a elevada produção de resíduos e o seu deficiente reaproveitamento. Casos específicos destes resíduos são os plásticos (cujo consumo tem vindo a aumentar exponencialmente no último quarto de século) e a biomassa (produzida por exemplo, na indústria da pasta de papel e cuja acumulação nas áreas florestais contribui como fonte combustível de incêndios).

O presente trabalho procurou integrar o tratamento destes dois tipos de resíduos pelo processo de pirólise. Este processo de decomposição térmica na ausência de oxigénio foi usado tradicionalmente na produção de carvão a partir da biomassa, ou como técnica de análise da constituição de polímeros. Mas face ao cenário actual, existe um interesse crescente na aplicação deste processo a resíduos, de modo a gerar produtos com interesse como combustíveis ou como matérias-primas para indústrias químicas.

Verificou-se que a adição de uma mistura dos principais plásticos presentes nos resíduos sólidos urbanos permitiu melhorar a pirólise da biomassa em condições de pirólise lenta, ao criar uma fase líquida que melhorou a transferência de massa e de calor na mistura reaccional. Foram deste modo obtidos produtos líquidos com conteúdo energético apreciável, semelhante ao do gasóleo de aquecimento, bem como gases com poder calorífero superior ao do gás de cidade, e sólidos com conteúdo energético superior ao de alguns carvões. Para além disso foram identificados compostos típicos da pirólise rápida de biomassa com valor comercial como matéria-prima em várias indústrias.

Foi também estudado o efeito das condições experimentais (tempo e temperatura de reacção, pressão inicial e teor de pinho na mistura inicial) no rendimento das três fracções de produtos e na sua composição. Verificou-se que o

teor de pinho na mistura inicial foi o parâmetro que mais afectou os resultados, quer em termos de rendimento das três fracções (ao favorecer a formação de gases e sólidos em detrimento da fracção líquida), quer em termos da composição da fase gasosa, favorecendo a produção de CO e CO₂.

Outros parâmetros que tiveram também influência no processo foram (com o aumento do parâmetro): o tempo de reacção na composição da mistura gasosa (aumento do teor de alcanos) e da mistura dos líquidos (aumento do teor de aromáticos); a temperatura de reacção nos rendimentos das fracções (diminuição da fracção líquida em favor da de sólidos e de gases) e na composição dos gases (aumento da produção de alcanos); e a pressão inicial na composição dos líquidos (aumento do teor de aromáticos).

Palavras-chave: Pirólise, plásticos, biomassa, resíduos.

ABSTRACT

Energy requirements of the modern society are increasing, and the main sources that are used in developed countries to provide that energy are fossil ones. This fact, seeing that their reserves are ending (especially oil), that these reserves are situated in small (and sometimes politically unstable) areas and that their use raises pollution and global warming issues, might have serious repercussions if appropriate measures are not taken.

Another problematic issue in modern day societies is the increasing production of wastes and their inadequate recovery. Plastics and biomass wastes are two specific types of waste that are not properly recovered, the majority of them being landfilled.

This work aimed to study the recovery of these two types of waste by the process of pyrolysis.

The attained results show that the adding of a plastics mix improves the overall efficiency of the slow pyrolysis of pine, by creating a liquid phase that improves heat and mass transfer processes. Therefore, it was possible to achieve higher liquid yields and less solid product than in the classic slow pyrolysis carbonisation of biomass. The obtained liquids showed heating values similar to that of heating fuel oil. The gas products had energetic contents superior to that of town gas, and the obtained solid fractions showed heating values higher than some coals. There were also identified some typical products of fast biomass pyrolysis used as raw material in several industries.

The effects of experimental conditions in products yield and composition were also studied. The parameters that showed higher influence were (with its increase): reaction time on gas product composition (increase of the alkane content) and on liquid composition (increase in aromatics content); reaction temperature on products yield (decrease of liquid yield with increase of solids and gases) and on gas product composition (increase in alkane content); initial pressure on liquid composition (increase in the aromatics content) and mainly the pine content of the initial mixture on products yield (increase of gas and solid yield with a decrease in liquids) and on the gas product composition (favouring CO and CO₂ formation).

Keywords: Pyrolysis, plastics, biomass, waste.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Sumário.....	iii
Abstract.....	v
Índice.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Quadros.....	xv
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xvii
Lista de Conversões.....	xix
1. JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO.....	1
1.1 SITUAÇÃO ENERGÉTICA ACTUAL	1
1.1.1 SITUAÇÃO MUNDIAL.....	1
1.1.2 SITUAÇÃO EM PORTUGAL.....	2
1.2 NECESSIDADE DE NOVAS FONTES DE ENERGIA	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 RESÍDUOS PLÁSTICOS	10
2.1.1 INTRODUÇÃO.....	10
2.1.2 CONSUMO DOS PRINCIPAIS TIPOS DE PLÁSTICO	12
2.1.3 PRODUÇÃO DE RESÍDUOS	14
2.1.4 QUANTITATIVOS EM PORTUGAL DE RSU.....	16
2.1.5 QUANTITATIVOS DE RESÍDUOS PLÁSTICOS	18
2.2 RESÍDUOS DE BIOMASSA.....	20
2.2.1 INTRODUÇÃO.....	20
2.2.2 QUANTITATIVOS	22
2.3 ALTERNATIVAS DE DESTINO FINAL DE RESÍDUOS	24
2.3.1 DEPOSIÇÃO EM ATERRO.....	25
2.3.2 VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA	25
2.3.3 RECICLAGEM FÍSICA	26
2.3.3.1 Códigos de Identificação de Resinas	27
2.3.4 RECICLAGEM BIOLÓGICA	28
2.3.4.1 Compostagem	28
2.3.4.2 Digestão Anaeróbia	28
2.3.5 RECICLAGEM TERMOQUÍMICA	29
2.3.5.1 Gasificação.....	29

2.3.5.2	Liquefacção Directa	30
2.3.5.3	Liquefacção Indirecta	31
2.3.5.4	Pirólise	32
2.4	DESTINO ACTUAL DOS RESÍDUOS.....	32
2.4.1	RECICLAGEM	34
2.5	PIRÓLISE DE RESÍDUOS	39
2.5.1	INTRODUÇÃO	39
2.5.2	TIPOS DE PIRÓLISE	42
2.5.3	MECANISMO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS DE ADIÇÃO... 44	
2.5.3.1	Polietileno	46
2.5.3.2	Polipropileno	50
2.5.3.3	Poliestireno	52
2.5.3.4	Misturas de plásticos.....	54
2.5.4	PIRÓLISE DE BIOMASSA VEGETAL.....	57
2.5.5	PIRÓLISE DE MISTURAS DE PLÁSTICOS E BIOMASSA	65
2.5.6	PROCESSOS UTILIZADOS COMERCIALMENTE	65
2.6	JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO	66
3.	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	<u>68</u>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	68
3.2	ENSAIOS DE TERMOGRAVIMETRIA	69
3.3	ENSAIOS DE PIRÓLISE.....	70
3.4	ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS	73
3.4.1	GASES	73
3.4.1.1	Medição da Massa Volúmica	73
3.4.1.2	Cromatografia gasosa capilar	74
3.4.2	LÍQUIDOS E SÓLIDOS	76
4.	<u>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	<u>80</u>
4.1	ENSAIOS DE TGA	80
4.2	ENSAIOS DE PIRÓLISE.....	81
4.3	EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO RENDIMENTO GLOBAL DOS PRODUTOS.....	84
4.3.1	EFEITO DO TEMPO DE REACÇÃO	85
4.3.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE REACÇÃO	86
4.3.3	EFEITO DA PRESSÃO INICIAL DE ENSAIO	87
4.3.4	EFEITO DO TEOR DE PINHO NA MISTURA DE RESÍDUOS.....	88
4.4	COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS GASOSOS, PCS E IW	90
4.4.1	EFEITO DO TEMPO DE REACÇÃO	91
4.4.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE REACÇÃO	93

4.4.3	EFEITO DA PRESSÃO INICIAL.....	96
4.4.4	EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA.....	98
4.5	COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS	103
4.5.1	EFEITO DO TEMPO DE REACÇÃO	110
4.5.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE REACÇÃO	110
4.5.3	EFEITO DA PRESSÃO INICIAL.....	111
4.5.4	EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA.....	112
4.5.5	ANÁLISE CHN E PCS DOS LÍQUIDOS	114
4.5.6	OUTROS COMPOSTOS PRESENTES NA FRACÇÃO LÍQUIDA	115
4.6	COMPOSIÇÃO DOS PRODUTO SÓLIDOS	117
<u>5.</u>	<u>CONCLUSÕES</u>	<u>119</u>
<u>6.</u>	<u>BIBLIOGRAFIA.....</u>	<u>122</u>
	ANEXO I – Códigos de Identificação de Resinas.....	A1
	ANEXO II – Principais Produtos da Indústria Petroquímica.....	A7

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Evolução do Consumo Mundial de Energia Primária, principais fontes e projecções.....	2
Figura 1-2: Evolução do consumo de energia primária em Portugal.	3
Figura 1-3: Consumo de petróleo em Portugal em 2005, por sector.	4
Figura 1-4: Produção de Energia Eléctrica por fonte em Portugal em 2005.....	5
Figura 1-5: Produção de Energia Eléctrica por fonte em Portugal em 2006.....	6
Figura 2-1: Crescimento do consumo de plásticos na Europa ocidental.	12
Figura 2-2: Consumo de Plásticos por aplicação na Europa Ocidental em 2004.	13
Figura 2-3: Material de embalagem, por unidade de produto embalado, [17].	14
Figura 2-4: Material de embalagem, por peso, [17].	14
Figura 2-5: Evolução da quantidade de resíduos de embalagem produzidos e do PIB na EU-15.	15
Figura 2-6: Diagrama esquemático do circuito de RSU, Resíduos Verdes e Resíduos Volumosos.	16
Figura 2-7: Composição Média dos RSU, [22].....	17
Figura 2-8: Principais resinas presentes na fracção dos plásticos dos RSU.....	18
Figura 2-9: Exemplo da heterogeneidade dos resíduos de embalagens.....	19
Figura 2-10: Resíduos plásticos produzidos e recuperados na Europa Ocidental em 2002.....	20
Figura 2-11: Oligómero de glucose.....	21
Figura 2-12: Molécula da lenhina.....	21
Figura 2-13: Produção nacional de resíduos lenhosos de biomassa.....	22
Figura 2-14: Disponibilidade de resíduos de biomassa ainda não aproveitados.....	23
Figura 2-15: Estimativa das disponibilidades de resíduos de biomassa de origem florestal e da indústria transformadora da madeira (2 200 mil toneladas/ano),.....	23
Figura 2-16: Produção e destino final de RSU em Portugal Continental - 1999 a 2005.	32
Figura 2-17: Destino dos RSU em Portugal em 2005. Total: 5010 kt.	33
Figura 2-18: Destino Final dos RSU na União Europeia – 25 em 2005.....	33
Figura 2-19: Materiais enviados para reciclagem.	35
Figura 2-20: Total de embalagens de plástico colocadas no mercado e respectiva recolha.....	35
Figura 2-21: Quantidade de resíduos de plástico e principais destinos em Portugal em 2004.	36
Figura 2-22: Destino dos resíduos plásticos na Europa Ocidental.	37
Figura 2-23: Evolução dos principais destinos dos resíduos de plásticos na UE-15.	37
Figura 2-24: Principais resinas recicladas em Portugal em 2003.	38

Figura 2-25: Poupar recursos através do tratamento de resíduos de plástico.	38
Figura 2-26: Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos.	40
Figura 2-27: Relação entre a temperatura de decomposição e energia de dissociação das ligações de alguns polímeros. Fonte: Feedstock recycling [15].	45
Figura 2-28: Variação do peso molecular do polímero e da produção de voláteis durante a degradação térmica de PE.	47
Figura 2-29: Exemplo da fracção líquida dos produtos da pirólise rápida de biomassa (bio-óleo).	63
Figura 3-1: Aspecto da granulometria dos materiais utilizados.	68
Figura 3-2: Equipamento utilizado nas análises de TGA.	69
Figura 3-3: Esquema de um TGA.	70
Figura 3-4: Autoclave utilizada nos ensaios de pirólise.	70
Figura 3-5: Exemplo de uma mistura utilizada nos ensaios de pirólise: 30% de pinho e 70% de plásticos (56% PE, 17% PS e 27% de PP).	71
Figura 3-6: Representação esquemática da instalação de pirólise.	72
Figura 3-7: Curvas de aquecimento e de pressão típicas obtidas nos ensaios de pirólise. ..	73
Figura 3-8: Densímetro utilizado na medição da densidade dos produtos gasosos.	74
Figura 3-9: Cromatógrafo utilizado nas análises de amostras gasosas.	75
Figura 3-10: Destilador utilizado na separação do líquido recolhido em três fracções.	77
Figura 3-11: Extractor de Soxhlet automático utilizado nas extracções dos sólidos.	77
Figura 3-12: Cromatógrafo associado a espectómetro de massa (GC/MS) utilizado na identificação de compostos nas amostras líquidas.	78
Figura 3-13: Cromatógrafo utilizado na quantificação dos compostos nas amostras líquidas.	79
Figura 4-1: Curvas de perda de massa obtidas por TGA e comparação com a literatura. ...	80
Figura 4-2: Ensaio realizado com 70% de pinho e 30% de mistura de plásticos, tempo de reacção de 15 minutos, temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41 MPa.	82
Figura 4-3: Curvas das derivadas da temperatura e da pressão, até à temperatura de reacção.	83
Figura 4-4: Curvas das temperaturas da autoclave, do forno e da pressão.	84
Figura 4-5: Curvas das derivadas da pressão e temperatura, ao longo do ensaio e no fim, com a activação do arrefecimento. Mesmo ensaio que as figuras anteriores. ..	84
Figura 4-6: Variação do rendimento das três fracções, com cinco tempos de reacção diferentes.	85
Figura 4-7: Variação do rendimento das três fracções, com cinco temperaturas de reacção diferentes.	86

Figura 4-8: Variação do rendimento das três fracções, com cinco pressões iniciais diferentes.	88
Figura 4-9: Variação do rendimento das três fracções com cinco composições da mistura diferentes.	89
Figura 4-10: Exemplo de um cromatograma da fracção dos gases.....	90
Figura 4-11: Efeito do tempo de reacção na distribuição dos produtos gasosos.....	91
Figura 4-12: Efeito do tempo de reacção na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes. Mesmos ensaios que a figura anterior.....	92
Figura 4-13: Variação do PCS e da densidade dos gases com o tempo de reacção.....	92
Figura 4-14: Variação do IW com o tempo de reacção.....	93
Figura 4-15: Efeito da temperatura de reacção na distribuição dos produtos gasosos.	93
Figura 4-16: Efeito da temperatura de reacção na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes. Mesmos ensaios que a figura anterior.....	94
Figura 4-17: Efeito da temperatura de reacção na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes, em massa. Mesmos ensaios que a figura anterior. ...	95
Figura 4-18: Variação do PCS e da densidade dos gases com a temperatura de reacção.	95
Figura 4-19: Variação do IW com a temperatura de reacção.	96
Figura 4-20: Efeito da pressão inicial na distribuição dos produtos gasosos.....	97
Figura 4-21: Efeito da pressão inicial na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes.	97
Figura 4-22: Variação do PCS e da densidade dos gases com a pressão inicial.....	98
Figura 4-23: Variação do IW com a pressão inicial.....	98
Figura 4-24: Efeito da variação da percentagem de pinho na mistura inicial na distribuição dos produtos gasosos. Ensaios realizados com tempo de reacção 15 minutos, temperatura de reacção 400°C e pressão inicial de 0,41 MPa.....	99
Figura 4-25: Efeito da percentagem de pinho na distribuição dos produtos gasosos, em massa.....	100
Figura 4-26: Efeito da variação da percentagem de pinho na mistura inicial na composição dos produtos gasosos, agrupados por classes. Mesmos ensaios da figura anterior.....	100
Figura 4-27: Efeito da variação da percentagem de pinho na mistura inicial na composição dos produtos gasosos, agrupados por classes, em massa. Mesmos ensaios da figura anterior.	101
Figura 4-28: Variação do PCS e da densidade dos gases com a percentagem de pinho na mistura inicial.	102
Figura 4-29: Variação do IW com a percentagem de pinho na mistura inicial.	102
Figura 4-30: Aspecto da destilação de líquidos provenientes de ensaios com biomassa. .	103
Figura 4-31: Exemplo de um primeiro destilado de líquidos de ensaios com biomassa.....	103

Figura 4-32: Curvas de destilação de alguns ensaios realizados e comparação com as curvas de destilação típicas de um gasóleo e de uma gasolina.	104
Figura 4-33: Exemplo de um cromatograma de um primeiro destilado do líquido.	106
Figura 4-34: Compostos presentes na fracção orgânica do primeiro destilado do líquido e respectivas concentrações. Ensaio realizado com pressão inicial: 0,41 MPa, tempo de reacção: 15 minutos, temperatura de reacção: 380 °C e composição: 30% pinho, 70% plástico.	107
Figura 4-35: Compostos presentes no segundo destilado do líquido e respectivas concentrações. Mesmo ensaio da figura anterior.....	108
Figura 4-36: Compostos presentes no líquido extraído do sólido e respectivas concentrações. Mesmo ensaio da figura anterior.....	109
Figura 4-37: Exemplo das amostras da extracção dos sólidos com DCM.	109
Figura 4-38: Efeito da variação do tempo de reacção na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes. Condições dos ensaios: temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa, e composição da mistura reaccional: 30% Pinho e 70% Plástico.....	110
Figura 4-39: Efeito da variação da temperatura de reacção na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes. Condições dos ensaios: tempo de ensaio de 15 minutos, pressão inicial de 0,41 MPa e composição da mistura reaccional: 30% Pinho e 70% Plástico.	111
Figura 4-40: Efeito da variação da pressão inicial na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes. Condições dos ensaios: tempo de ensaio de 15 minutos, temperatura de reacção de 400°C e composição da mistura reaccional: 30% Pinho e 70% Plástico.	112
Figura 4-41: Efeito da percentagem de pinho na mistura inicial na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.	113

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2-1: Composição química dos constituintes individuais dos RSU.....	18
Quadro 2-2: Parâmetros que afectam a distribuição dos produtos de pirólise	43
Quadro 2-3: Rendimentos de produtos típicos obtidos por diferentes métodos de pirólise de madeira.	58
Quadro 2-4: Composição do bio-óleo produzido pela Dynamotive.....	63
Quadro 2-5: Composição química de três tipos de óleo de pirólise e de um gasóleo de aquecimento.....	64
Quadro 2-6: PCS de produtos recuperados pelo processo de Conrad.....	66
Quadro 3-1: Análise do pinho utilizado.	69
Quadro 4-1: Comparação dos valores estimados e experimentais da composição elementar e do PCS.....	115
Quadro 4-2: Análise elementar e PCS de produtos sólidos obtidos neste trabalho e comparação com materiais referidos na literatura.	118

LISTA de SÍMBOLOS e ABREVIATURAS

Apresenta-se uma lista dos símbolos e abreviaturas utilizados no presente trabalho, bem como das traduções pelas quais algumas expressões são mais reconhecidas na literatura internacional, nomeadamente a sua tradução na língua inglesa:

- % m/m – Percentagem Mássica (“% w/w”)
- % v/v – Percentagem Volúmica
- “bbl (blue barrel)” – Barril de Petróleo
- “WTI (West Texas Intermediate)” – Qualidade de Crude de Referência Internacional
- bs – Base Seca (“db – Dry Basis”)
- CDR – Combustíveis Derivados de Resíduos (“RDF – Refuse Derived Fuels”)
- COV – Compostos Orgânicos Voláteis (“VOC – Volatile Organic Compounds”)
- FER – Fonte de Energia Renovável (“RES - Renewable Energy Sources”)
- GNL – Gás Natural Liquefeito (“LNG – Liquefied Natural Gas”)
- HAP – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (“PAH” – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”)
- IW – Índice de Wobbe (“WI – Wobbe Index”)
- OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (“OECD - Organization for Economic Co-operation and Development”)
- PCI – Poder Calorífico Inferior (“NCV – Net Calorific Value”)
- PCS – Poder Calorífico Superior (“GCV – Gross Calorific Value”)
- PIB - Produto Interno Bruto (“GDP - Gross Domestic Product”)
- PTN – Pressão e Temperatura Normais (“NTP - Normal Temperature and Pressure”): 20°C e 1 atm (101,325 kPa)
- RSU – Resíduos Sólidos Urbanos (“MSW – Municipal Solid Wastes”)
- RUB – Resíduos Urbanos Biodegradáveis (“BMW – Biodegradable Municipal Wastes”)
- ssc – seco e sem cinzas (“daf – dry ash free”) base de amostra analisada sem humidade e sem cinzas
- tep – tonelada de equivalente de petróleo (“toe – tonne of oil equivalent”)
- PE – Poli Etileno

PP – Poli Propileno

PS – Poli Estireno (“Styrene”)

PVC – Poli Cloreto de Vinilo (“Vinyl Chloride”)

PMMA – Poli Metil Meta Acrilato

PTFE – Poli Tetra Fluor Etileno (“Teflon”)

PIB – “Poli Iso Butylene”

PMS – “Poli Metil Styrene”

PET – Poli Etileno Tereftalato

LISTA de CONVERSÕES

Neste trabalho adoptou-se o sistema de “escala curta” (short scale) de prefixos de quantidades:

Mil = 1000 = kilo = k...

Milhão = 1 000 000 = 10^6 x = mega = M...

Bilião = 10^9 = giga = G...

Trilião = 10^{12} = tera = T...

Quatrilião = 10^{15} = peta = P...

1 metro cúbico (m^3) (Unidade SI) = 35,315 pés cúbicos (“cubic feet (cf)”)

Quantidades de Energia:

	GJ	kWh	MBTU	tep
1 GJ	1	277,8	0,948	$2,4 \times 10^{-2}$
1 kWh	$3,6 \times 10^{-3}$	1	$3,4 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-5}$
1 MBTU	1,055	293,2	1	$2,5 \times 10^{-2}$
1 tep	41,9	$11,6 \times 10^3$	39,7	1

Petróleo:

PCI: 41,9 MJ/kg

Densidade média: 0,87 kg/l

Volume: 1 bbl = 159 litros = 42 galões

Gás Natural (PTN):

PCS: 39 MJ/m^3

PCI = $0,9 \times \text{PCS} = 35,1 \text{ MJ/m}^3$

1 tep = 1074 m^3 de gás natural

1 m^3 de GNL = 593 m^3 de gás natural PTN.

1. JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO

1.1 Situação energética actual

1.1.1 Situação Mundial

As sociedades modernas vivem de uma forma em que as suas necessidades energéticas são elevadas: precisam de electricidade para aplicações domésticas, industriais, serviços, etc.; precisam também de combustíveis para o sector dos transportes, cuja evolução em termos de quantidade é proporcional à evolução do nível de vida da sociedade. Especial incidência neste particular para o caso dos países em vias de desenvolvimento, como a Índia e a China, nos quais se prevê que o grande incremento das necessidades energéticas, devido ao crescimento económico e alterações culturais, se faça sentir neste início de século [1].

Ao longo do presente trabalho utilizar-se-á o termo *consumo de energia primária* para definir a totalidade de fornecimento de energia a um dado país ou região (produção endógena + importação líquida), antes de qualquer conversão dessa forma de energia primária em formas de energia disponibilizadas ao consumidor. Em contrapartida, o total destas formas de energia finais é definido como o *consumo de energia final*, que será assim o consumo de energia primária menos as perdas de energia que ocorrem na produção de electricidade, refinação, ou qualquer operação utilizada para converter a energia primária bruta numa forma mais acessível para os consumidores (visto os rendimentos destas operações nunca serem 100%).

Para suprir esta necessidade energética, são utilizados maioritariamente produtos de origem fóssil, principalmente o petróleo, mas também carvão e gás natural, com contribuições da energia nuclear e hidroelétrica, que variam em importância de país para país. A tendência mundial do consumo destas fontes de energia é mostrada na Figura 1-1 [2], [3].

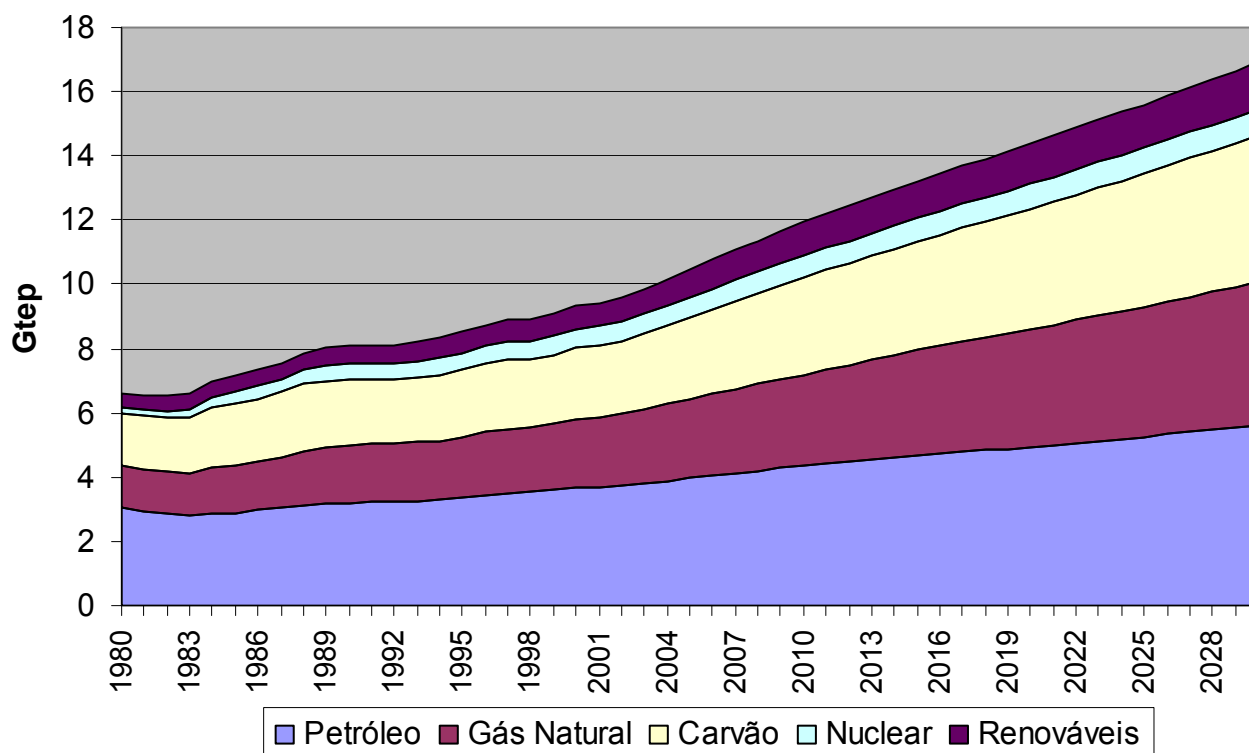


Figura 1-1: Evolução do Consumo Mundial de Energia Primária, principais fontes e projecções até 2030 [2], [3].

1.1.2 Situação em Portugal

Portugal é um país com escassos recursos energéticos próprios, nomeadamente aqueles que asseguram a generalidade das necessidades energéticas da maioria dos países desenvolvidos (como o petróleo, o carvão e o gás natural).

Tal situação de escassez conduz a uma elevada dependência energética do exterior (87,2% da energia primária consumida em Portugal em 2005 proveio de fontes importadas) [4], sendo totalmente dependente das importações de fontes primárias de origem fóssil, e com uma contribuição das energias hídrica (fortemente dependente das disponibilidades hídricas anuais), eólica, solar e geotérmica, biogás e de lenhas e resíduos, que importa aumentar.

Portugal está assim perante uma reduzida diversificação da oferta energética primária o que aliado à escassez de recursos próprios conduz a uma maior vulnerabilidade do sistema energético às flutuações dos preços internacionais, nomeadamente do preço do petróleo, exigindo esforços no sentido de aumentar a diversificação.

A Figura 1-2 mostra a evolução do consumo de energia primária em Portugal, que cresceu 6,8% no período de 2000-2005 [4].

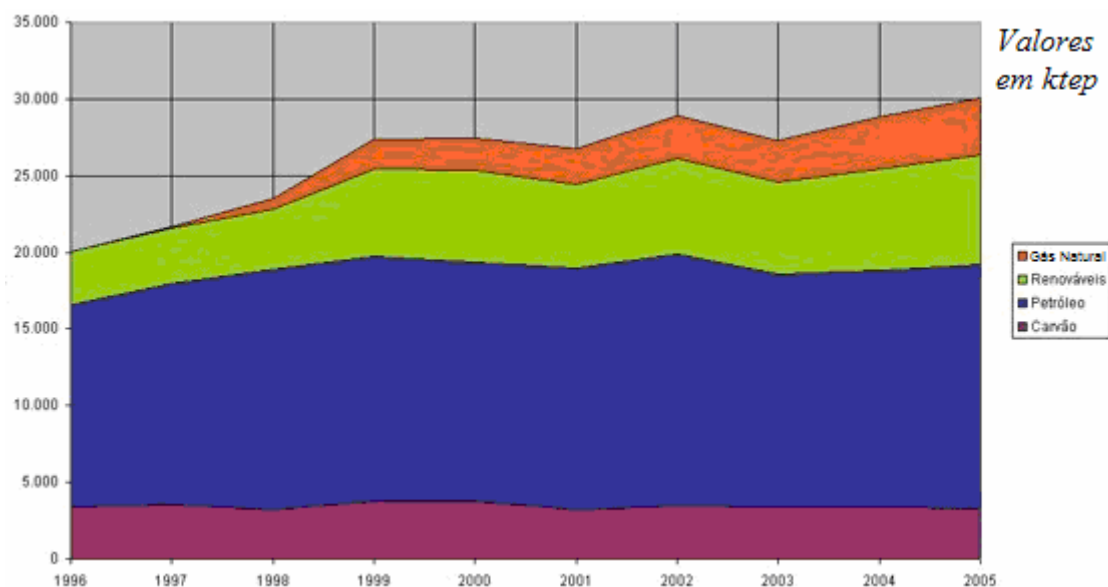


Figura 1-2: Evolução do consumo de energia primária em Portugal.
Valores em ktep [4].

O consumo de petróleo observa uma taxa de crescimento semelhante à do consumo total de energia primária que resulta da sua elevada contribuição no total dessa energia (Figura 1-2). Em termos relativos o petróleo mantém um papel essencial na estrutura de abastecimento, representando 56% do consumo total de energia primária em 2005, contra 61,5% em 2000.

Segundo dados da Direcção Geral de Geologia e Energia [4], Portugal consumiu em 2005 cerca de 27,7 Mtep de energia primária.

Da análise da Figura 1-2 é notória a dependência de Portugal em relação à importação de petróleo, não só em termos energéticos como também em termos de matéria-prima usada na indústria petroquímica, destino que corresponde a 11% do consumo de petróleo em Portugal, como se pode verificar na Figura 1-3 [4].

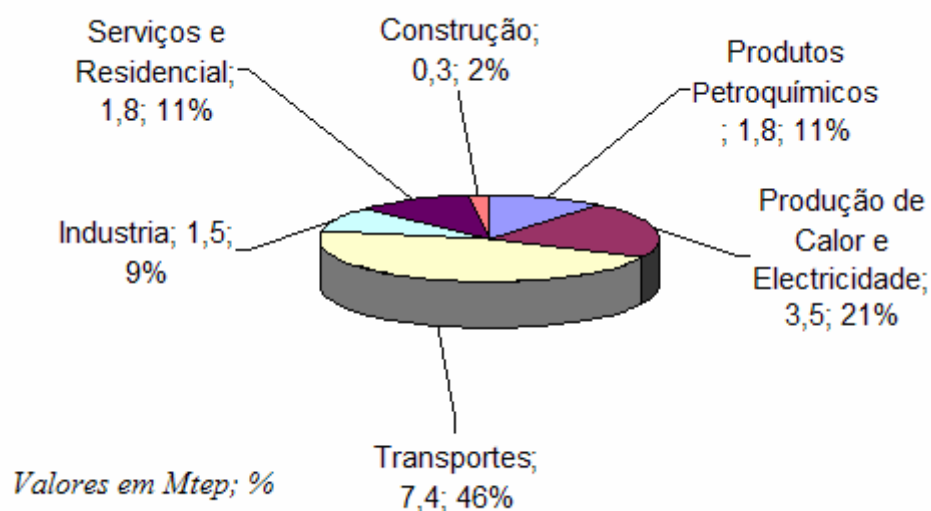


Figura 1-3: Consumo de petróleo em Portugal em 2005, por sector.
Valores em Mtep; %, [4].

A Figura 1-3 mostra claramente que a maioria do petróleo é consumido no sector dos transportes. Efectivamente, quase metade das 15,4 milhões de tep consumidas em 2005 (equivalentes a 310 mil barris de petróleo por dia) é consumida como combustível (depois de refinado em gasolina, gasóleo, ou GPL). O preço médio do barril de petróleo em 2005 foi de 46,5 US\$ [5], o que corresponde a cerca de 34,8 €/barril. Podemos então chegar a uma estimativa da factura que o estado português despendeu com a importação de petróleo em 2005, de cerca de 3900 milhões de euros.

A introdução do gás natural em Portugal, em 1997, contribuiu para diversificar a estrutura da oferta de energia e reduzir a dependência exterior em relação ao petróleo. Tem-se registado uma evolução positiva da penetração do gás natural, representando este combustível, em 2005, 16% do total do consumo em energia primária.

Em 2005, Portugal consumiu cerca de 4,5 biliões de metros cúbicos de gás natural [6]. Pode fazer-se também uma estimativa da factura que o estado português despendeu na aquisição de gás natural. O preço médio do gás natural, em 2005, foi 7,5 US\$/1000 ft³ [7], cerca de 0,198 €/m³. A despesa total associada à importação de gás natural, em 2005, foi então de cerca de 890 milhões de euros.

Quanto ao consumo de carvão, que representou, em 2005, 23% do total do consumo de energia primária, verificou-se, face ao ano anterior, um aumento de 2,9% no consumo nas centrais termoelétricas. Contudo, prevê-se uma redução progressiva do peso do carvão na produção de electricidade, devido ao seu impacto nas emissões de CO₂ [4]. O preço médio da tonelada de carvão, em 2005, foi de 36 US\$ [8]. Entrando em conta com o poder calorífico médio do carvão utilizado (0,61 tep/ton), as 6,3 Mtep consumidas em carvão, em 2005, equivaleram a cerca de 280 milhões de euros despendidos pelo estado português.

Somando as despesas, do petróleo, gás natural e carvão, Portugal terá gasto, em 2005, cerca de 5070 milhões de euros na importação de fontes de energia primária.

As Figura 1-4 e Figura 1-5 apresentam a estrutura de produção de energia eléctrica em Portugal, em 2005 e 2006 [9], [10]. As FER (Fontes de Energia Renováveis) serão discutidas no subcapítulo seguinte.

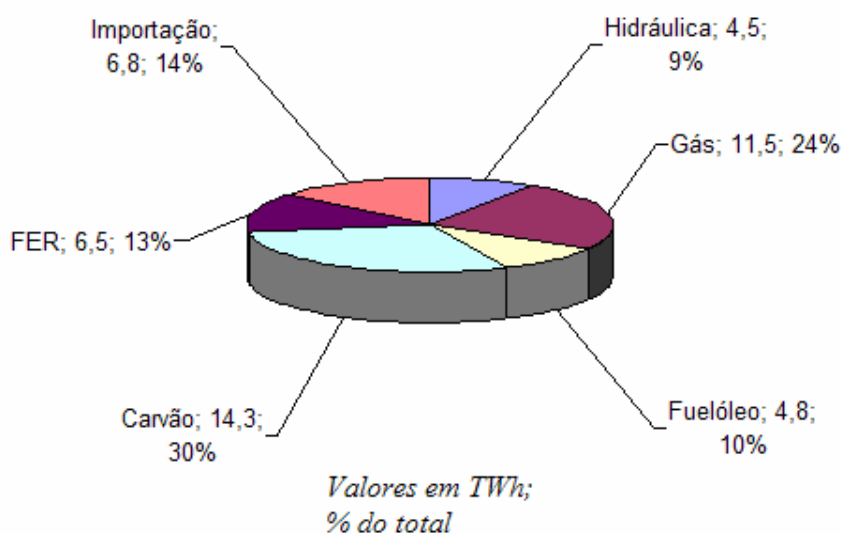


Figura 1-4: Produção de Energia Eléctrica por fonte em Portugal em 2005.

Consumo total: 48,5 TWh [9].

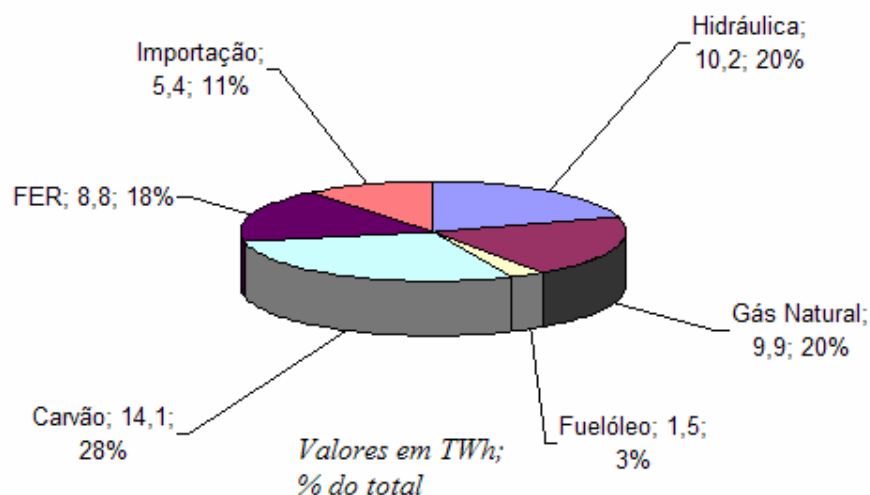


Figura 1-5: Produção de Energia Eléctrica por fonte em Portugal em 2006.

Consumo total: 49,9 TWh [10].

Da análise das Figura 1-4 e Figura 1-5 pode verificar-se o peso relativo da produção hidroeléctrica em Portugal. No ano de 2005 ocorreu uma fraca precipitação e a consequente produção hidroeléctrica foi muito reduzida. Esta já foi maior no ano de 2006, produzindo 10,2 TWh de energia eléctrica. Consequentemente, o consumo de fuelóleo não foi tão elevado em 2006 como foi em 2005 (em que foi preciso colmatar a fraca produção das hidroeléctricas). É também de registar o aumento de produção de energia eléctrica de FER, devido principalmente ao acréscimo na potência instalada de energia eólica [10].

Quanto ao consumo de energia final, este sofreu um aumento de 12,0% entre 2000/2005. Verificou-se um aumento de 12,7% no consumo de petróleo, de 74,8% no consumo de gás natural e de 19,2% em electricidade. Portugal apresentou, em 2005, um consumo de energia final *per capita* de 1,84 tep/habitante.

Apesar do constante crescimento das necessidades energéticas, Portugal ainda é um dos países da UE com menor consumo de electricidade *per capita*: em 2004, esse consumo foi de 4516 kWh/habitante [11].

1.2 Necessidade de novas fontes de energia

Os desenvolvimentos, nos últimos tempos, no panorama do abastecimento energético global vieram levantar questões sobre a continuidade da ajustabilidade

da política energética, analisada no subcapítulo anterior, isto é, da manutenção da predominância dos combustíveis fósseis como fontes de energia primária.

Podem enumerar-se diversas questões, como as ambientais (emissão de poluentes e de gases com efeito de estufa), económicas (subida do preço do barril de petróleo), de segurança e independência do abastecimento energético (principais reservas mundiais encontram-se localizadas num pequeno número de países, muitos deles a viverem períodos de instabilidade política) ou, até mesmo, questões relativas à quantidade de recurso disponível (existem estimativas que apontam para reservas convencionais para cerca de 40 anos, ao ritmo de consumo actual [11]), que levam a repensar e a tentar encontrar alternativas de política energética. Esta alteração do padrão de consumo energético é tanto mais importante quanto maior for a dependência externa de um país, como vimos ser o caso de Portugal.

Certos países encontram-se mais avançados na utilização dos recursos ditos renováveis. Estes são assim designados pelo facto das quantidades energéticas utilizadas poderem ser disponibilizadas numa escala de tempo semelhante à do ser humano, o que não acontece com os combustíveis tradicionais, visto serem produtos da decomposição de matéria orgânica num processo que leva milhares de anos, sendo portanto um recurso não renovável na escala de tempo humana.

As fontes de energia renováveis (FER) que actualmente se encontram em exploração, com tecnologia de aproveitamento bem desenvolvida e mercado implementado (chamadas de FER clássicas) são a solar (aproveitamento térmico ou fotovoltaico através de painéis solares), a grande hídrica (produção de electricidade em barragens) e mais recentemente a eólica (também produção de electricidade através de moinhos de vento modernos). Para além destas existem também as mini-hídricas (pequenas produções até 50 MW), a geotermia (aproveitamento do gradiente térmico natural do solo da terra), a energia das ondas e das marés.

A promoção do uso de energias alternativas constitui também um importante contributo para o cumprimento dos compromissos assumidos em matéria de alterações climáticas e para uma maior eficiência energética e carbónica dos países [12].

Desde 1995, ano em que cessou a extracção de carvão em Portugal, a produção de energia primária endógena é, na sua totalidade, obtida através das fontes de energia renováveis (FER). Tradicionalmente a contribuição das FER para o total do consumo de energia primária tinha origem essencialmente na energia hídrica e na biomassa, particularmente dos produtos florestais em aplicações

domésticas. Contudo, a energia eólica é a forma de energia renovável que apresenta a maior taxa de crescimento médio anual (51,7%), tendo, em 2004, alcançado 616 MW de potência instalada. Só nesse ano registou um aumento de 363 MW, o que representa um incremento de 61,5% em relação a 2003.

A incorporação de FER no consumo bruto de energia eléctrica foi de 36% em 2003, aproximando-se da meta estabelecida pela UE para Portugal de 39% em 2010. No entanto esta percentagem não reflecte bem a realidade, uma vez que o principal responsável da percentagem de produção de energia eléctrica em Portugal são as grandes hídricas e o ano de 2003 foi um ano em que o potencial hídrico foi bastante positivo, o que resultou nessa percentagem elevada de 36% [10].

Relativamente ao contributo das energias renováveis no consumo de energia primária, este representou em 2005 somente 12,8% do total do consumo em energia primária, contra 14,3% em 2004, o que revela a sua elevada dependência do potencial hídrico existente. Contudo, tem havido um crescimento acentuado da potência instalada em FER nos últimos anos para produção de electricidade, tendo-se atingido em 2005, 6375,5 MW totais, sendo 4818 MW em hídrica, 474,2 MW em biomassa, biogás e resíduos sólidos urbanos, 1063 MW em eólica, 18 MW em geotérmica e 2,3 MW em fotovoltaica. Em 2005 foram produzidos 8939 GWh de energia eléctrica a partir de FER.

Uma fonte de energia que poderá vir a desempenhar um papel importante no abastecimento energético futuro, devido à sua abundância e diversidade, é a biomassa. De facto, tem sido utilizada na sua forma mais clássica desde tempos pré-históricos, através da queima de lenha para aquecimento humano ou doméstico. Países como a Índia, ou certos países africanos, ainda apresentam a biomassa como a principal fonte energética, devido à utilização intensiva de resíduos vegetais para aquecimento tradicional das casas.

Também a valorização de resíduos apresenta um elevado potencial, podendo ser uma solução quer para o problema da sua deposição, quer como alternativa de geração de energia (na forma de combustíveis, produção de electricidade e/ou calor).

O presente trabalho foca a valorização de dois tipos específicos de resíduos: biomassa vegetal e plásticos, através do processo de pirólise. Como tal far-se-á

uma caracterização do sector dos plásticos (capítulo 2.1), da biomassa (capítulo 2.2) e do destino actual destes resíduos (capítulo 2.4), bem como uma revisão bibliográfica dos trabalhos desenvolvidos na área de pirólise destes dois tipos de materiais (capítulo 2.5).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos Plásticos

2.1.1 Introdução

Os plásticos são o material de eleição do século XXI, embora a sua história remonte ao século XIX. Apesar da produção de polímeros sintéticos só ter principiado em cerca de 1863 com a celulóide (que serviria como o suporte original de filmes e fotografias), sempre existiram e se utilizaram polímeros naturais, como o âmbar, casca de tartaruga, cera ou chifres de animais, cujo comportamento é bastante similar [13].

Um polímero, (como o nome indica, do grego *polumerēs*, constituído por muitas partes: *polu-*, poli + *meros*, parte) é uma repetição de pequenas unidades chamadas monómeros que são moléculas que se ligam umas às outras através de ligações que variam em cada tipo de material dependendo do tipo de polimerização que acontece.

Devido às suas características próprias (densidade muito baixa, grande versatilidade, podendo ser fabricados tipos de plásticos específicos para cada situação, etc.), a utilização de materiais plásticos encontra-se muito disseminada e as quantidades consumidas anualmente apresentam uma tendência crescente (ver capítulo 2.1.2).

Actualmente, cerca de 4% do consumo mundial de petróleo é utilizado na produção de plásticos [14].

Actualmente é utilizada comercialmente uma grande variedade de resinas de plásticos: cerca de 50 tipos diferentes [15]. Existem dois critérios principais de classificação de polímeros: comportamento térmico e mecanismo de polimerização. Estas classificações são importantes do ponto de vista da reciclagem dos polímeros porque o método de degradação (para reciclagem) mais apropriado para um determinado polímero depende muito das suas propriedades térmicas e do mecanismo utilizado na sua polimerização. Assim, de acordo com o seu comportamento térmico os polímeros dividem-se em Termoplásticos e Termoendurecíveis.

Um plástico *termoendurecível* é um polímero que solidifica, ou “endurece” quando aquecido, de uma forma irreversível. Uma vez endurecidos, estes plásticos não voltam à sua forma original. São valorizados pela sua durabilidade e força e são usados maioritariamente na indústria automóvel e de construção, com alguma aplicação também como adesivos, tintas e revestimentos. Como exemplo existem os poliuretanos (usados em isolamento, brinquedos, botas de ski, etc.), os poliésteres insaturados (utilizados em vernizes, mobiliário, etc.) e as resinas epóxicas (usadas em colas, revestimentos de circuitos eléctricos, etc.).

Um *termoplástico* é um polímero cujas moléculas se encontram ligadas por forças de ligação secundárias fracas, o que faz com que amoleçam quando expostas ao calor e que retornem à sua estrutura inicial quando arrefecem. Quando um polímero termoplástico é amolecido pelo calor pode ser moldado por extrusão, prensagem ou por aplicação de moldes. Este processo pode ser repetido diversas vezes. Deste modo, os termoplásticos têm como principais vantagens a sua versatilidade e consequente larga gama de aplicações. São, por exemplo, os principais polímeros utilizados nas embalagens de alimentos porque podem ser rápida e economicamente moldados em qualquer forma necessária para a embalagem [15].

No que respeita ao reaproveitamento dos plásticos, apenas os termoplásticos são recicláveis por meios físicos uma vez que a sua estrutura permite que quando voltam ao estado sólido 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.

A outra classificação normalmente empregue tem a ver com o mecanismo de polimerização das resinas plásticas. Assim, existem os *polímeros de adição*, em que a polimerização se dá pela incorporação dos monómeros sem libertação de quaisquer moléculas (p.e. nas poliolefinas – PP (Polipropileno), PE (Polietileno), PS (Poliestireno)) e os *polímeros de condensação*, em que as ligações entre os monómeros se formam com libertação de pequenas moléculas, como água, ácido clorídrico, etc. (o Nylon-6,6 é um exemplo clássico de um polímero de condensação em que a união dos seus dois comonómeros, ácido adípico e hexametilenediamina, se processa com a libertação subsequente de duas moléculas de água) [15].

2.1.2 Consumo dos principais tipos de plástico

O consumo de plásticos aumentou exponencialmente no último meio século. Em 1940, o consumo mundial de plásticos era de cerca de 40 mil toneladas. Em 1962, esse valor aumentou para cerca de 1 milhão de toneladas anuais. Em 1992, já era de 86 milhões. Em 2004 eram produzidas cerca de 225 milhões de toneladas de plásticos, por ano, em todo o mundo (cerca de um quarto das quais é produzido na UE27, que tem que satisfazer um crescimento do consumo de plásticos de 4% por ano) [16]. Na Figura 2-1 apresenta-se a evolução do consumo de plásticos na Europa Ocidental, desde a última década [16].

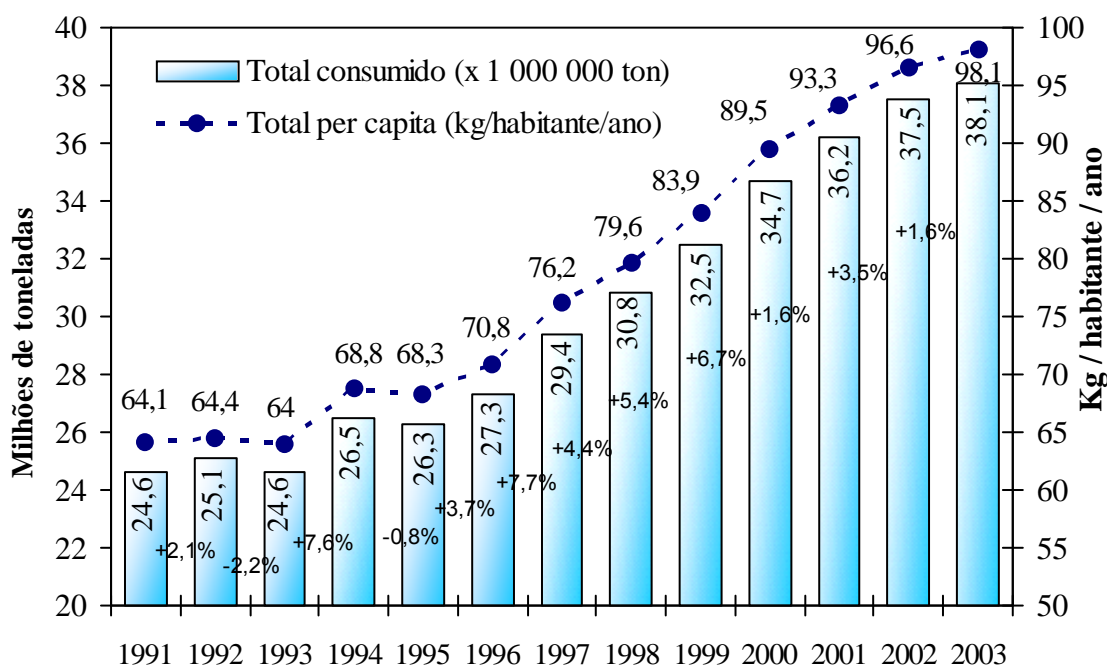


Figura 2-1: Crescimento do consumo de plásticos na Europa ocidental.

Fonte: Plastics Europe [16].

Uma consequência negativa do enorme consumo destes materiais é a grande produção de resíduos associada. Este incremento acelerado do consumo de plásticos também irá sem dúvida colocar pressão no uso do petróleo e do gás natural (principais matérias-primas na sua produção), uma vez que as suas reservas estão a diminuir.

Cerca de 75% das resinas produzidas na Europa em 2004 pertencem às 5 principais famílias de polímeros [16]: PE (12,6 Mt), PP (9,0 Mt), PS (2,5 Mt), PET (2,1 Mt), e V (7,0 Mt). Os valores totais de resinas não correspondem ao total de

plásticos produzidos, uma vez que a formulação dos plásticos ainda engloba aditivos, plastificantes, retardantes de chama, etc., sendo por isso o total de plásticos produzido na União Europeia maior que o total de resinas consumido na sua produção (em massa).

Na Figura 2-2 apresenta-se a estrutura de consumo geral dos plásticos na Europa Ocidental [16].

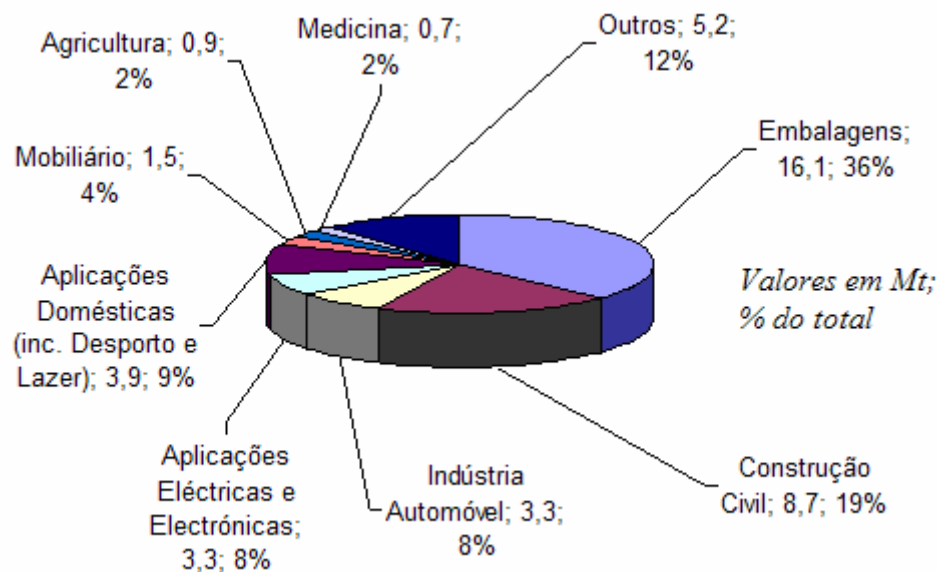


Figura 2-2: Consumo de Plásticos por aplicação na Europa Ocidental em 2004.
Consumo Total: 43,5 Mt [16].

Da análise da Figura 2-2 pode concluir-se que a principal utilização dos plásticos actualmente é a produção de embalagens. Este facto deve-se às suas características próprias, como já foi referido no início do capítulo. Outra conclusão que se pode retirar é que os plásticos estão presentes em quase todos os bens que se usam na sociedade moderna, e a sua ausência implicaria uma forma de vida e padrões de consumo bastante diferentes das sociedades desenvolvidas.

Os dois gráficos seguintes aprofundam a questão do material de embalagem [17]. O plástico é o material utilizado em cerca de metade dos produtos embalados, mas em termos de peso representam apenas 20% dos materiais utilizados (de novo, devido à sua reduzida densidade).

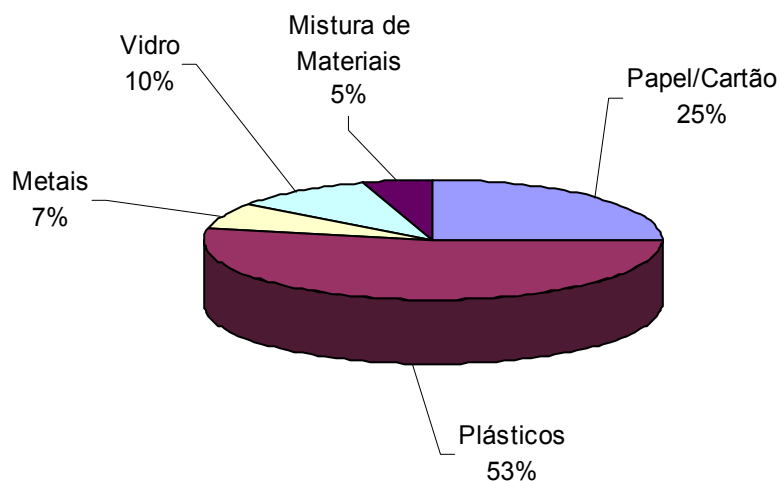


Figura 2-3: Material de embalagem, por unidade de produto embalado, [17].

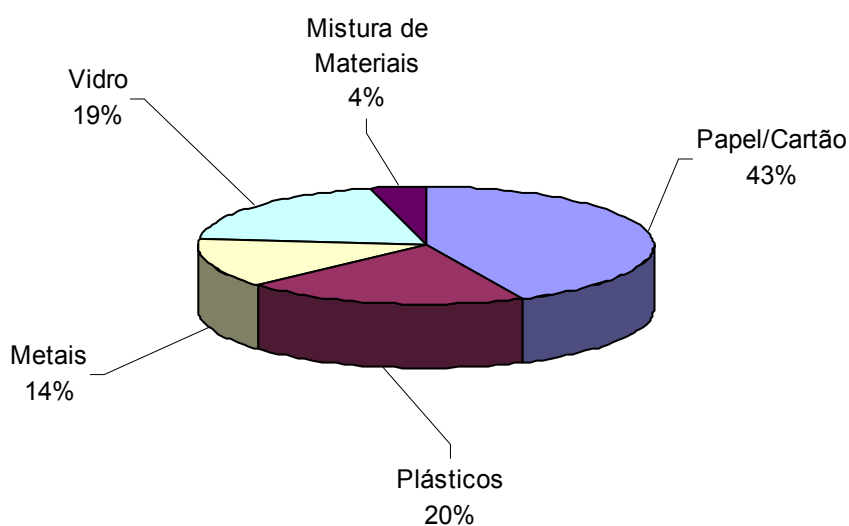


Figura 2-4: Material de embalagem, por peso, [17].

2.1.3 Produção de resíduos

Em paralelo com o crescente consumo de energia analisado no capítulo 1, também a produção de resíduos, por parte da sociedade moderna, tende a aumentar com o nível de vida da mesma (Figura 2-5) [18].

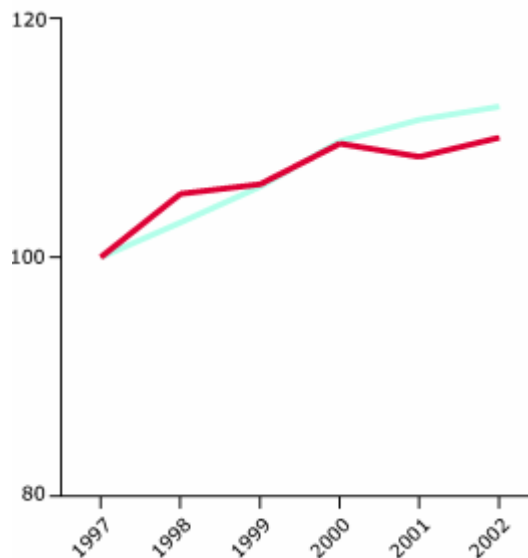


Figura 2-5: Evolução da quantidade de resíduos de embalagem produzidos e do PIB na EU-15. Resíduos (a vermelho) e PIB (a azul), relativamente ao índice de 1997 [18].

Numa perspectiva europeia, são gerados, anualmente, cerca de 1,3 bilhões de toneladas de resíduos, das quais 40 milhões são perigosas [19]. Em termos *per capita*, cada europeu é “responsável” pela produção de 3,5 toneladas de resíduos todos os anos e a tendência é para aumentar, se não forem tomadas medidas. Segundo dados da OCDE, a quantidade de resíduos gerada na Europa aumentou em 10%, entre 1990 e 1995 [19]. A isto terão ainda que se juntar os cerca de 700 milhões de toneladas de resíduos agrícolas, e tornar-se-á claro que a questão da deposição e/ou tratamento desta quantidade de resíduos é uma questão muito importante e actual.

Num passado recente foram tomadas medidas para inverter esta tendência de crescimento constante da quantidade de resíduos: O 6º Programa de Acção Ambiental da UE [20] identifica a prevenção e gestão de resíduos como uma de quatro prioridades máximas. O seu principal objectivo é de separar a geração de resíduos da actividade económica, através da implementação de processos mais eficientes que produzam os mesmos produtos com menor consumo de matérias-primas e menor produção de resíduos. Existem já sinais que mostram que algumas medidas tiveram sucesso, como é o caso da Alemanha e da Holanda, em que a produção de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) decresceu durante a década de 1990.

2.1.4 Quantitativos em Portugal de RSU

A designação RSU é um termo abrangente respeitante à mistura de materiais e objectos que têm como referência os de origem doméstica. Engloba ainda resíduos provenientes do sector de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde com uma natureza ou composição afim dos domésticos.

De acordo com a lei (decreto-lei n.º 239/97, de 9 de Setembro) desde que não seja ultrapassado o limiar de produção diário de 1100 litros, todos estes resíduos caem dentro dos resíduos sólidos urbanos. Em termos práticos, são objecto de recolha municipal. Na Figura 2-6 apresenta-se um diagrama esquemático do circuito de RSU, Resíduos Verdes e Resíduos Volumosos [21]. Este seria o circuito ideal de tratamento deste tipo de resíduos, que nem sempre acontece em todas as agências intermunicipais responsáveis.

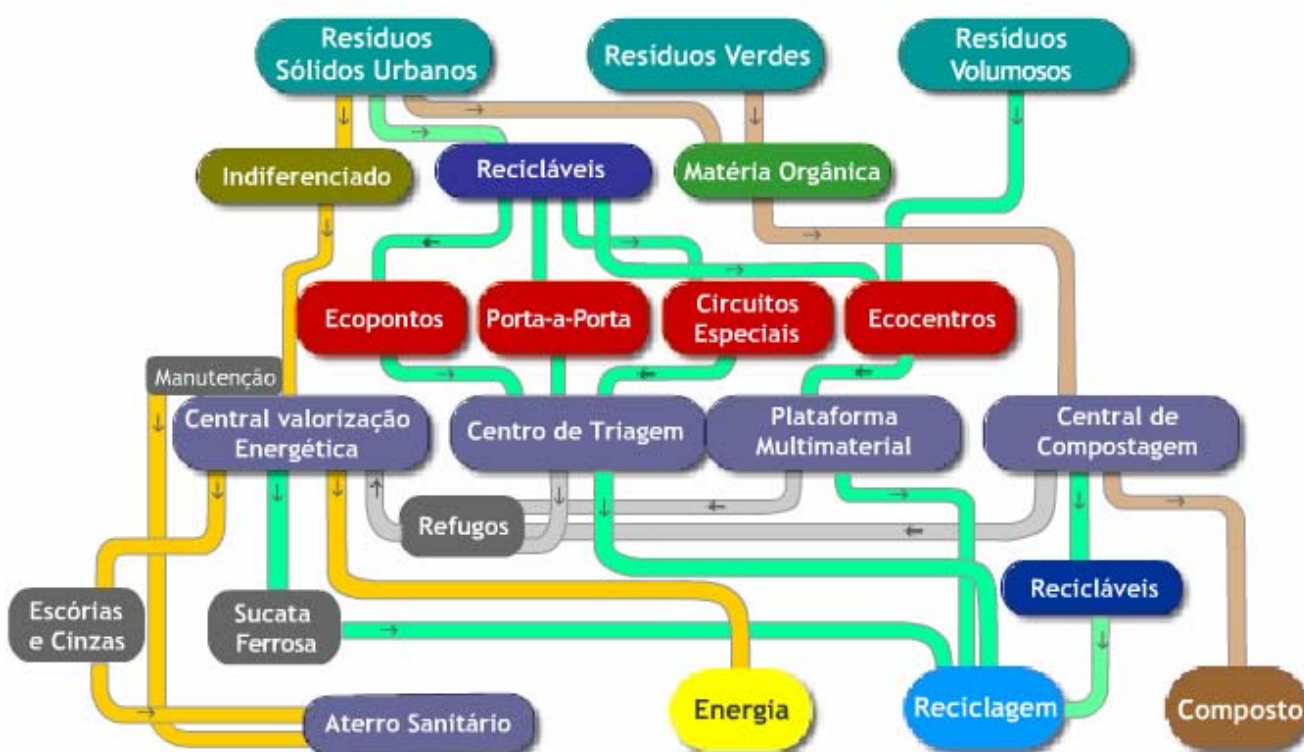


Figura 2-6: Diagrama esquemático do circuito de RSU, Resíduos Verdes e Resíduos Volumosos.

Fonte: Lipor [21].

Segundo dados de 2005 [22], Portugal produziu cerca de 5 milhões de toneladas de RSU nesse ano, que corresponde à soma da recolha indiferenciada com a recolha selectiva (recolha selectiva multimaterial - ecopontos, “porta a porta”

e ecocentros - e recolha selectiva de Resíduos Urbanos Banais). Para uma população de 10,4 milhões de habitantes, significa que em média o português produz cerca de 1,3 kg de RSU por dia (a média europeia (UE-15) é de 1,4 kg/(pessoa.dia) [23]).

Os RSU têm uma determinada composição em termos do tipo de materiais que os compõem e do peso relativo de cada uma destas tipologias. A composição média dos RSU produzidos em Portugal, em 2005, é apresentada na Figura 2-7 [22].

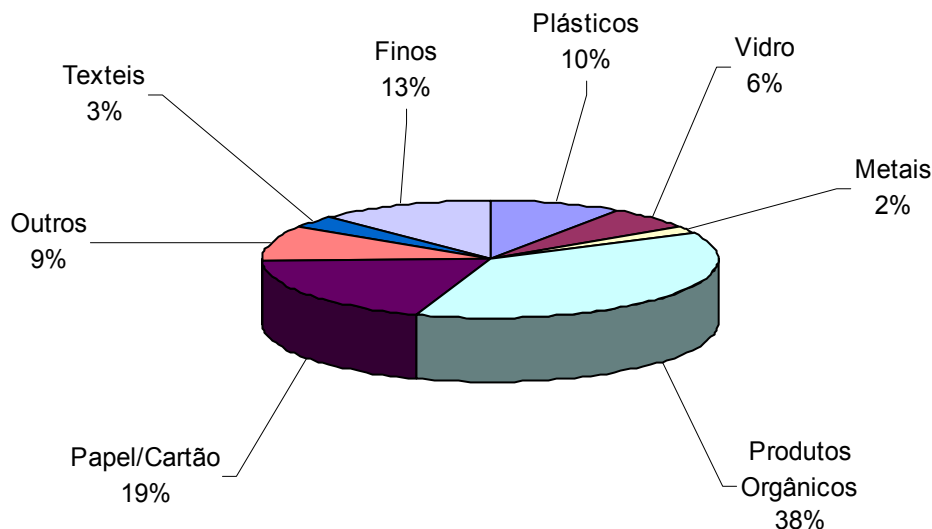


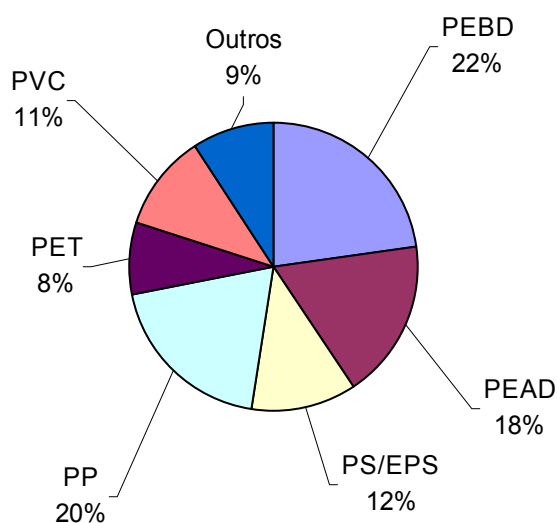
Figura 2-7: Composição Média dos RSU, [22].

No Quadro 2-1 apresenta-se a composição elementar de cada tipo de resíduo dos RSU [24]. Com esta composição média, os RSU apresentam um PCS de cerca de 10 MJ/kg, valor que é particularmente importante no caso específico da sua incineração como forma de tratamento (ver capítulo 2.3.2).

Na Figura 2-8 apresenta-se a composição em termos de resinas dos plásticos presentes nos RSU [15]. Esta composição foi o ponto de partida para a identificação da mistura reaccional de plásticos a utilizar na parte experimental deste trabalho (subcapítulo 3.1).

Quadro 2-1: Composição química dos constituintes individuais dos RSU.

	Percentagem Mássica (em base seca)					
	Carbono	Hidrogénio	Oxigénio	Azoto	Enxofre	Cinzas
Restos de Comida	48	6,4	37,6	2,6	0,4	5
Papel	43,5	6	44	0,3	0,2	6
Cartão	44	5,9	44,6	0,3	0,2	5
Plásticos	60	7,2	22,8	--	--	10
Têxteis	55	6,6	31,2	4,6	0,2	2,5
Borrachas	78	10	--	2	--	10
Couro/Pele	60	8	11,6	10	0,4	10
Restos de Jardim	47,8	6	38	3,4	0,3	4,5
Madeira	49,5	6	42,7	0,2	0,1	1,5
Terra, Cinzas, tijolos, etc.	26,3	3	2	0,5	0,2	68


Figura 2-8: Principais resinas presentes na fracção dos plásticos dos RSU.

Fonte: Aguado et al. [15].

2.1.5 Quantitativos de resíduos plásticos

Se tomarmos em conta o valor apresentado no subcapítulo 2.1.4 de cerca de 5 milhões de toneladas de RSU produzidos em Portugal no ano de 2005, e se considerarmos a percentagem média de 10% de plásticos nos RSU, chegamos ao valor de 500 mil toneladas de resíduos de plásticos presentes nos RSU (valor que

está de acordo com os dados do Instituto de Resíduos [25]). Na Figura 2-9 apresenta-se um exemplo da heterogeneidade verificada nos resíduos de embalagem recolhidos nos RSU (que representaram cerca de 350 mil toneladas dos plásticos recolhidos nos RSU [26]).

Para além destas 500 mil toneladas de resíduos plásticos no fluxo dos RSU também se registam cerca de 200 mil toneladas oriundos das indústrias de produção e processamento de materiais plásticos bem como de outro tipo de indústrias que usam produtos embalados como parte do seu processo de fabrico [27].



Figura 2-9: Exemplo da heterogeneidade dos resíduos de embalagens.

Como comparação apresenta-se na Figura 2-10 os quantitativos de resíduos plásticos gerados e recuperados nos países da Europa Ocidental em 2002 (o destino destes resíduos será descrito mais à frente no capítulo 2.4).

Podem verificar-se padrões de produção e recuperação muito diferentes. Por exemplo o Reino Unido é o maior produtor de resíduos plásticos mas apresenta uma taxa de recuperação muito baixa. Pelo contrário, países como a Suíça, Holanda e Alemanha apresentam taxas de recuperação elevadas.

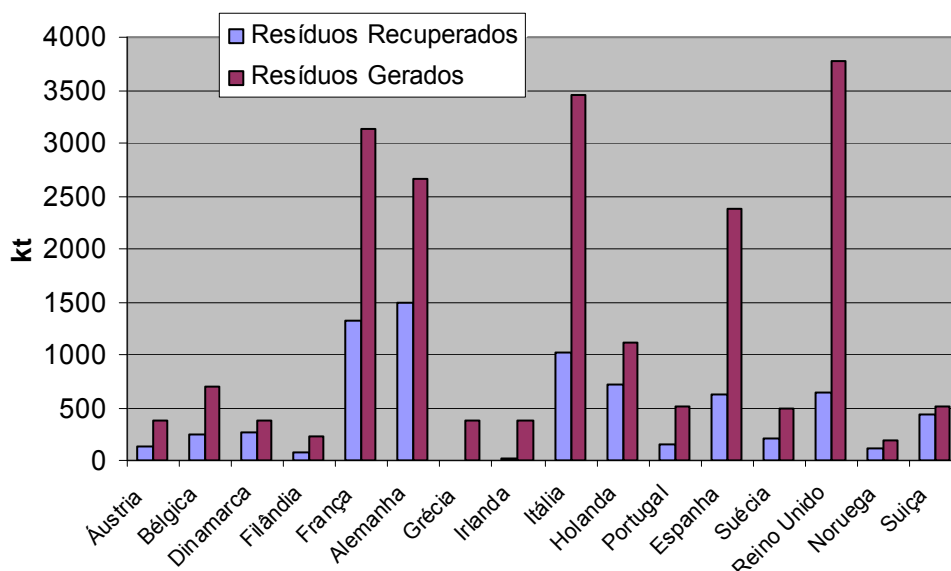


Figura 2-10: Resíduos plásticos produzidos e recuperados na Europa Ocidental em 2002.

Total gerado: 20,6 Mt, total recuperado: 7,5 Mt [16].

2.2 Resíduos de biomassa

2.2.1 Introdução

Outro dos materiais utilizados no presente trabalho foi a biomassa vegetal, mais concretamente resíduos de pinho, utilizada pura ou em mistura com os resíduos plásticos.

O termo biomassa designa o material orgânico proveniente de fontes vivas. Engloba a biomassa vegetal, derivada de plantas, árvores, algas ou culturas agrícolas, e a biomassa animal, derivada de resíduos biodegradáveis de animais. Esta definição exclui material orgânico que tenha sido transformado por processos geológicos, como carvão ou petróleo.

A definição da estrutura da biomassa é um factor importante para a compreensão da distribuição dos produtos e mecanismos de certas reacções em que ela é utilizada, como a combustão, a gasificação e, no caso concreto deste trabalho, a pirólise. A biomassa de origem vegetal é tipicamente constituída, em termos estruturais, por três principais componentes, que variam em proporção nas diferentes espécies:

Celulose: é um polímero natural (polissacárido) linear formado por ligações entre monómeros de glucose. O grau de polimerização da celulose pode variar entre 1000 e 7000 monómeros repetidos. O dissacárido resultante da união de apenas

duas moléculas de glucose é a celobiose. E o principal constituinte da parede celular de células vegetais.

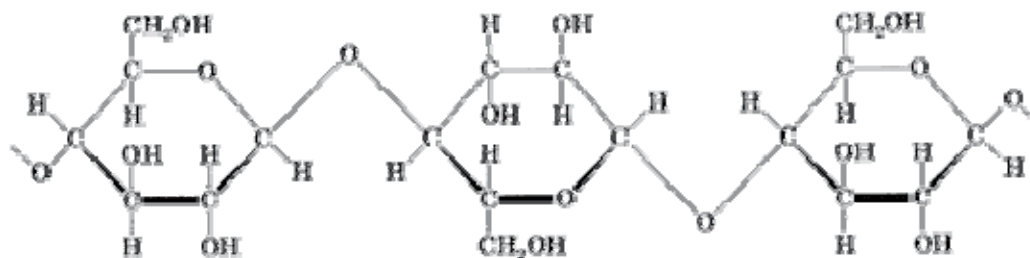


Figura 2-11: Oligômero de glucose

Hemicelulose: é outro polissacárido natural. No entanto, enquanto que na celulose as ligações são sempre β 1-4 entre monómeros de glucose, na hemicelulose existem vários monómeros para além da glucose, como a xilose, a galactose, etc. Como consequência as ligações entre eles não produzem um polímero linear como na celulose, o que faz com que a hemicelulose tenha uma estrutura amorfa e seja menos resistente fisicamente à hidrólise. Também o grau de polimerização é menor, normalmente cerca de 200 unidades e existem cadeias laterais, por oposição à celulose.

Lenhina: é um polímero aromático natural que ocorre nas paredes celulares onde forma ligações covalentes com a celulose.

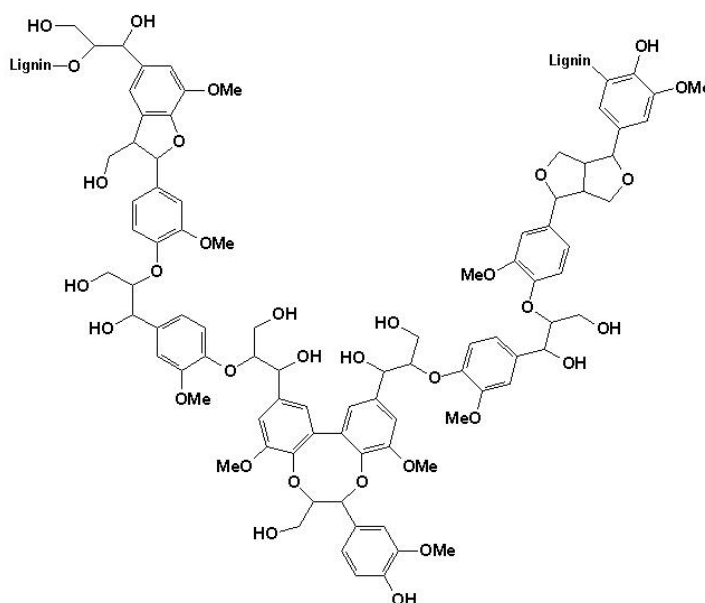


Figura 2-12: Molécula da lenhina

Exibe uma estrutura extremamente complexa, onde as várias cadeias não lineares formam ligações entre si, o que resulta numa estrutura em rede, o que é um facto extremamente incomum em polímeros. Podem-se identificar grupos metóxido, benzil, hidroxil na sua estrutura, entre outros e a sua massa molecular pode atingir os 10000 u. A biomassa vegetal com elevada percentagem de lenhina apresenta uma maior resistência mecânica.

Contudo, apesar desta variação das composições destes três componentes principais, a madeira apresenta uma composição química que pouco varia com a sua origem, podendo ser representada por uma fórmula genérica ($\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$) [28].

No capítulo 2.5 apresentar-se-ão os trabalhos realizados com pirólise de biomassa vegetal e os principais produtos obtidos.

2.2.2 Quantitativos

Em Portugal não existem dados oficiais relativos à quantidade de resíduos de biomassa. Existem no entanto alguns estudos que procuram estimar essa quantidade, como, por exemplo, o trabalho de Dias, [29] ou o do Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas, [30].

Na Figura 2-13 é apresentada a contribuição relativa de vários sectores para a produção nacional de resíduos lenhosos de biomassa e na Figura 2-14 a contribuição desses sectores para o quantitativo de resíduos de biomassa ainda não aproveitados (segundo os resultados obtidos por Dias, [29]).

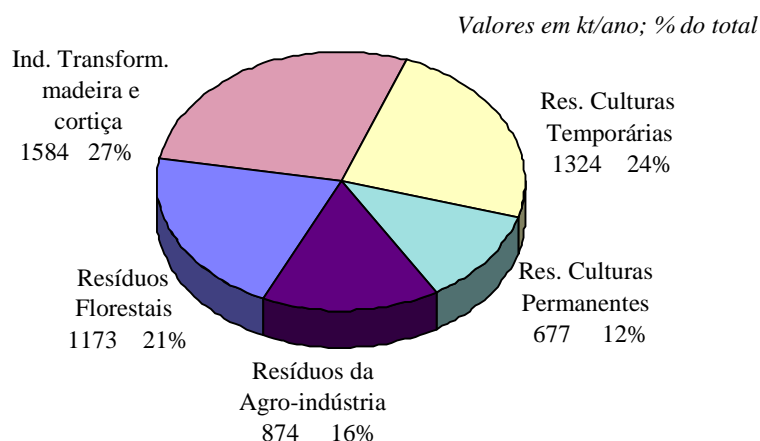


Figura 2-13: Produção nacional de resíduos lenhosos de biomassa (5 630 mil toneladas secas/ano) segundo estimativas de Dias, [29].

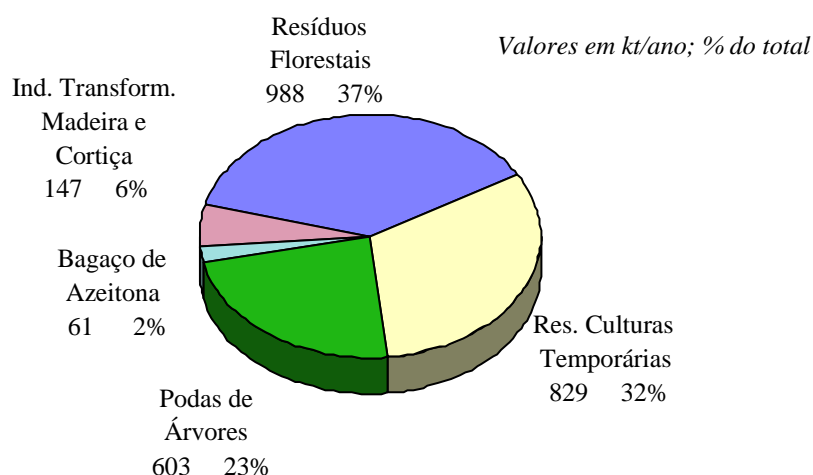


Figura 2-14: Disponibilidade de resíduos de biomassa ainda não aproveitados (2628 mil toneladas secas/ano) segundo estimativas de Dias [29].

Segundo o relatório do Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas, [30], o valor estimado para as disponibilidades de resíduos de biomassa de origem florestal e da indústria transformadora da madeira foi de **2 200 kt secas/ano**. Este valor é baseado no “Fórum – Energias Renováveis em Portugal”, de 2001. A contribuição relativa dos vários sectores é apresentada na Figura 2-15.

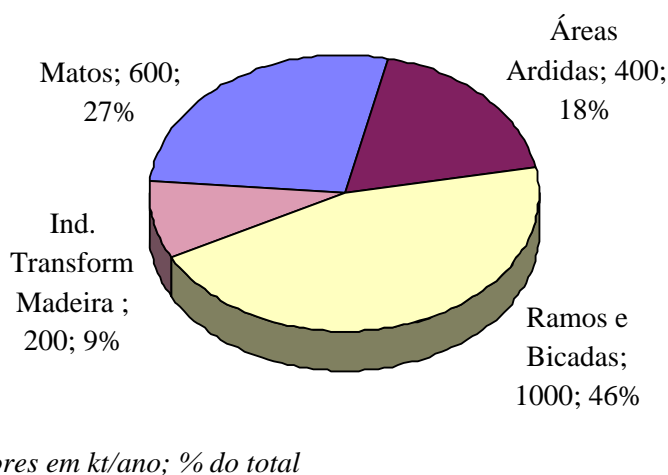


Figura 2-15: Estimativa das disponibilidades de resíduos de biomassa de origem florestal e da indústria transformadora da madeira (2 200 mil toneladas/ano), segundo o relatório do Ministério da Agricultura, Pescas e Floresta [30].

Uma vez que os quantitativos de resíduos apresentados por estes dois estudos são bastante diferentes, principalmente porque foram considerados diferentes tipos de resíduos, é urgente disponibilizar informação oficial e actualizada

sobre os quantitativos de resíduos de biomassa disponíveis em Portugal para garantir uma gestão correcta deste tipo de materiais.

Relativamente aos subprodutos agro-industriais de natureza lenhocelulósica, foi efectuado um inquérito postal junto das empresas agro-industriais portuguesas que processam este tipo de materiais [31]. A amostra apresenta uma boa cobertura geográfica e uma adequada representação dos diferentes subsectores agro-industriais. Contudo a taxa de resposta foi baixa, cerca de 17%. O inquérito permitiu caracterizar os subsectores, em termos da sua composição e distribuição regional e identificar os diferentes materiais produzidos, respectivas quantidades, destinos e valores económicos actuais. Os principais subprodutos identificados, foram os seguintes: dreche cervejeira, bagaço de uva sem álcool, polpa de alfarroba, casca de arroz, repiso de tomate, bagaço de azeitona extractado, casca de frutos rijos, engaço, borra de vinho sem álcool e grainha de uva.

Em relação à produção de resíduos de biomassa vegetal na União Europeia a sua quantificação apresenta-se mais difícil, devido à sua grande diversidade e aos diferentes métodos utilizados nos vários países para a produção de estatísticas sobre a sua produção, características, transporte e tratamento. Em muitos casos a biomassa é gerada e subsequentemente utilizada localmente, limitando o seu uso em grande escala ou até em co-utilização com outras fontes energéticas.

No entanto existem trabalhos que estimaram a quantidade de biomassa que a União Europeia produzirá em 2010, um dos quais [32] chegou a um total de 57 Mtep, das quais 27 Mtep seriam fruto de culturas energéticas e as restantes 30 Mtep derivadas de resíduos. Segundo o mesmo trabalho, cerca de 25 Mtep deste total seriam absorvidos pelo mercado no aquecimento doméstico e na produção de calor para processos industriais, e as restantes 32 Mtep seriam utilizadas na produção de electricidade. Destas últimas, uma fracção de 6 Mtep poderá ser usada em centrais de co-combustão com carvão, e as restantes 26 Mtep em instalações de cogeração de calor e electricidade [32].

2.3 Alternativas de destino final de resíduos

Nas situações em que existe produção de resíduos e não é viável a sua reutilização a etapa de reciclagem ganha maior importância.

Nos próximos subcapítulos far-se-á uma breve descrição dos principais destinos actuais dos resíduos produzidos.

2.3.1 Deposição em aterro

O aterro sanitário é um depósito controlado de resíduos no solo, executado com a preocupação de minimizar os potenciais danos à saúde pública e os impactes ambientais. Os aterros apresentam baixos custos de implementação e operação, permitem o depósito dos resíduos de forma sanitariamente adequada, com drenagem de gases e recolha 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. No entanto, os aterros também apresentam algumas desvantagens: a necessidade de grandes áreas, preferencialmente adjacentes aos centros produtores de resíduos; elevada vulnerabilidade às condições climáticas; a necessidade de drenagem e tratamento dos gases e dos lixiviados; a desvalorização das áreas utilizadas; alguns componentes dos resíduos são dificilmente degradados pela natureza; cada vez maior dificuldade em obter locais próprios para a sua construção; o perigo de haver fugas e contaminação dos solos e águas subterrâneas; e talvez a sua maior desvantagem de impossibilitar a recuperação ou valorização de alguns componentes dos resíduos, que ainda apresentam potencial energético e químico.

Não obstante os inconvenientes ambientais dos aterros e alguma diminuição do seu uso, esta opção continua a ser o principal destino dos RSU e resíduos perigosos, nomeadamente na União Europeia e em Portugal.

O Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, limita a deposição de certo tipo de resíduos em aterros (especialmente resíduos biodegradáveis, que são responsáveis pela formação de líquidos e gases que necessitam de ser retirados), visando fomentar as alternativas de reciclagem existentes para cada um deles.

2.3.2 Valorização energética

A valorização energética através da incineração é o principal destino dos resíduos utilizado actualmente, a seguir à deposição em aterros. É um processo que

ocorre a altas temperaturas (600 a 1100°C) e que converte resíduos combustíveis em resíduos não combustíveis e/ou cinzas, reduzindo significativamente a massa e o volume do material original (até 90%) e garantido ao mesmo tempo a destruição de todos os microorganismos patogénicos. Os principais produtos desta combustão são gases (CO_2 , H_2O , CO) e sólidos (cinzas e escórias).

Este processo é normalmente aproveitado para recuperar o potencial energético dos resíduos, libertado através da sua queima, através da produção de energia eléctrica (mais usual) ou de calor. São tipicamente recuperados cerca de 15 MJ/kg de material de partida, que corresponde a uma eficiência global de 65% [28].

A incineração apresenta, no entanto, algumas desvantagens, principalmente a nível ambiental e de saúde pública. Dependendo das condições da queima, ao nível do gradiente térmico, do excesso de comburente, ou mesmo da configuração do incinerador, poderão ser produzidos gases poluentes ou mesmo perigosos (como por exemplo na incineração de resíduos clorados, como o PVC, em que pode haver formação de dioxinas). Também as escórias resultantes têm de ser inertizadas devido à presença de metais pesados, alcatrões ou HAP (cancerígenos). Este processo também é prejudicado pela presença de resíduos biodegradáveis que diminuem o poder calorífico da mistura global.

2.3.3 Reciclagem Física

A reciclagem mecânica ou física de um material envolve uma série de operações que não alteram a sua estrutura química. É limitada a fluxos de materiais recolhidos selectivamente ou que possam ser facilmente separados, por processos utilizando a diferença de densidades ou de magnetismo, principalmente resíduos de embalagens (discutidos no subcapítulo 2.4.1). Os fluxos de materiais são lavados para remoção de detritos e contaminantes, triturados, fundidos e regranulados. Contudo, por exemplo para o caso concreto dos plásticos, a reciclagem física é limitada apenas aos termoplásticos porque os termoendurecíveis não podem ser remoldados por acção do calor. Outro aspecto que limita a reciclagem física é o baixo valor comercial de alguns produtos reciclados em relação a produtos virgens, mais atractivos para o consumidor.

2.3.3.1 Códigos de Identificação de Resinas

No caso concreto dos resíduos de plásticos, foi desenvolvido um sistema de códigos para ajudar a identificar e separar os principais tipos de plásticos com o intuito de facilitar e incentivar a sua reciclagem. Com efeito, este sistema de códigos de identificação de resinas foi introduzido em 1988 pela "American Society of Plastics Industry (ASPI)", devido a pressões por parte de organismos ligados à reciclagem deste material em todo o mundo. Consiste na atribuição de um número, que é indicado no material, consoante a resina que o compõe.

O código da ASPI foi desenvolvido com o objectivo de satisfazer as necessidades dos recicladores e ao mesmo tempo fornecer às indústrias produtoras um sistema uniforme e consistente que pudesse ser usado internacionalmente. Devido ao facto dos programas municipais de reciclagem terem como principal alvo as embalagens, o sistema de códigos da ASPI oferece um meio de identificar a composição em termos de resinas das garrafas ou embalagens encontradas nos resíduos residenciais. As firmas recicladoras apresentam diferentes níveis de exigência em relação à pureza do plástico recebido, dependendo do processo de reciclagem que utilizam. A maioria delas exige que os plásticos sejam separados por tipo e também de outros recicláveis, uma vez que a presença, nos plásticos reciclados, de quantidades mínimas de outros plásticos é muitas vezes suficiente para alterar as suas características e reduzir o seu valor comercial.

Outro inconveniente da reciclagem física de resíduos plásticos é a degradação dos materiais no processo, que impede o uso de plásticos reciclados, p.e. na indústria alimentar, se na sua utilização estiverem em contacto directo quer com o produto, quer com o consumidor. Um método que tem sido utilizado para incorporar plásticos reciclados fisicamente em embalagens de produtos alimentares é a utilização de embalagens de três camadas, em que a camada do meio é a mais grossa e composta por plásticos reciclados e as duas exteriores são compostas de plásticos virgens, que poderão assim estar em contacto quer com o produto embalado, quer com o consumidor [15].

Como se referiu, estes códigos são apenas usados nas embalagens. Outros sistemas estão a ser desenvolvidos para os plásticos em geral, podendo referir-se o ISO/DIS 11469, intitulado "Plastics - Generic Identification and Marking of Plastic Products" [34].

Os códigos dos diversos tipos de resinas, as suas características e principais aplicações são apresentados no Anexo I.

2.3.4 Reciclagem Biológica

É tipicamente utilizada na conversão de resíduos com elevada carga orgânica, utilizando os processos de decomposição de materiais orgânicos por parte de microorganismos.

2.3.4.1 Compostagem

A compostagem é um processo de reciclagem da fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos (cerca de 60%), que permite estabilizar e valorizar a fracção orgânica dos resíduos domésticos e os resíduos de limpeza de parques e jardins.

Este processo é caracterizado pela decomposição aeróbia dos resíduos a temperaturas na gama de 20/40°C, com crescimento de microorganismos termofílicos e libertação de energia. O produto resultante deste processo é um composto estabilizado, que pode ter aplicação directa no solo, como correctivo orgânico. Para além disso permite a redução do volume inicial dos resíduos em cerca de 50% [35]. Este processo não é aplicável aos resíduos plásticos, mas pode ser aplicado a resíduos lenhocelulósicos.

2.3.4.2 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia consiste num processo em que os resíduos orgânicos sofrem um processo de degradação, por acção de microrganismos anaeróbios, na total ausência de oxigénio. Trata-se de um processo que ocorre naturalmente quando as condições envolventes o propiciam e apresenta como principal produto o metano (gás com elevado potencial energético). Os principais resíduos tratados e/ou valorizados por esta via são aqueles com elevada carga orgânica como efluentes domésticos ou industriais e resíduos de animais. Este processo não é aplicável a nenhum dos tipos de resíduos estudados neste trabalho.

2.3.5 Reciclagem Termoquímica

Os processos termoquímicos actualmente utilizados no tratamento de resíduos, através da utilização de temperaturas e/ou pressões elevadas para alterar a sua estrutura química, são:

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

A aplicação de cada um destes métodos depende da composição do resíduo a tratar e também dos produtos que se pretendem obter, factores que irão influenciar a viabilidade técnica, ambiental e económica de cada um dos processos em cada caso particular.

2.3.5.1 Gasificação

A gasificação é um processo de conversão termoquímica de materiais que tem como objectivo a produção de compostos gasosos. A gasificação ocorre em condições redutoras, conseguidas através da restrição do fornecimento de oxigénio, normalmente fornecido através da injeção de ar. Embora existam vários processos de gasificação, estes ocorrem a temperaturas que podem variar entre 750 e 900°C. O gás resultante é tipicamente uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio, vapor de água, metano, azoto e pequenas quantidades de hidrocarbonetos mais pesados. O gás tem um poder calorífico superior (PCS) relativamente baixo, normalmente entre 4 a 10 MJ/Nm³, comparativamente, p.e. ao gás natural que tem um PCS de 38 MJ/Nm³ [36] (um gás com um PCS superior (10-18 MJ/m³) pode ser obtido se se utilizar oxigénio puro como oxidante, mas esta situação encarece muito o processo). Este gás pode ter várias aplicações, 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 síntese de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol. A gasificação não é uma tecnologia nova, sendo historicamente empregue na gasificação de carvão, e mais recentemente no processamento de fracções pesadas do petróleo e do gás natural. Nas duas últimas

décadas a gasificação de produtos derivados da biomassa e de resíduos sólidos orgânicos como meio de obtenção de produtos químicos tem sido alvo de interesse crescente.

Actualmente existem algumas instalações a nível mundial que utilizam o processo de gasificação para a degradação e conversão de resíduos poliméricos. Uma das suas maiores vantagens é o facto de não ser preciso separar os diferentes polímeros presentes nos resíduos plásticos por resinas, e até em muitos casos os plásticos são gasificados conjuntamente com outros tipos de resíduos. Contudo a viabilidade de um processo de gasificação depende maioritariamente da possível aplicação do gás de síntese, quer como fonte de energia por combustão, quer como fonte para a síntese de vários químicos (metanol, amoníaco, hidrocarbonetos, ácido acético, etc.). Apenas neste último caso se pode falar de uma verdadeira reciclagem da matéria-prima de resíduos plásticos, e neste caso o gás de síntese produzido terá de sofrer etapas subsequentes de limpeza e purificação para ser usado na indústria petroquímica [15]. Também as altas temperaturas e caudais de vapor necessárias poderão inviabilizar o processo em alguns casos.

No caso específico da gasificação de biomassa vegetal, a maioria das instalações existentes processam resíduos de madeira, e podem ser produzidos gases com PCS de 17 MJ/m^3 [28]. Neste caso, no entanto, não se pode falar numa reciclagem da matéria-prima, pois este processo é aplicado com o objectivo de transformar um combustível sólido noutra, na forma de gás, que trará vantagens principalmente na maior facilidade de transporte e numa queima mais limpa e mais eficiente.

2.3.5.2 Liquefacção Directa

A liquefacção directa tem por objectivo a conversão de materiais em produtos líquidos de elevado valor económico que poderão ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria. É um processo que ocorre numa única etapa, a temperatura moderada (350 a 500°C) e pressão elevada (normalmente superior a 10 MPa) [36].

Ao contrário do que acontece na liquefacção indirecta os materiais são directamente convertidos em produtos líquidos. Este processo é auxiliado pela presença de catalisadores e solventes. Por acção térmica e catalítica ocorre a quebra de algumas ligações existentes na estrutura inicial, originando-se espécies

intermédias, que podem ser estabilizadas pela adição de hidrogénio. Este pode ser fornecido na forma gasosa ou por solventes que doam hidrogénio ao meio reaccional. Formam-se então compostos com menor número de átomos de carbono, que são líquidos ou até mesmo gasosos e que podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima para diversas indústrias [36].

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

2.3.5.3 Liquefacção Indirecta

A liquefacção indirecta é um processo complexo que engloba várias operações. Este processo tem por objectivo a produção de líquidos que são obtidos a partir do gás de síntese. Os resíduos sofrem primeiro gasificação para produção do gás de síntese (CO , CO_2 , H_2 e CH_4). As moléculas de pequenas dimensões inicialmente formadas voltam depois a ser associadas para originarem moléculas de maiores dimensões (líquidos) pelo processo de síntese de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol. Estes processos foram desenvolvidos 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 [36].

O metanol é sintetizado a partir de hidrogénio e de monóxido ou dióxido de carbono na presença de um catalisador e sob condições adequadas de pressão e temperatura. O metanol assim obtido é purificado por destilação e pode ser posteriormente convertido em gasolina pelo processo Mobil MTG (*"Methanol To Gas"*), que recorre à utilização de zeólitos. Os hidrocarbonetos obtidos por este processo apresentam gamas de temperaturas de ebulição semelhantes às da gasolina (curvas de destilação semelhantes), embora se forme uma pequena fracção de GPL (gás de petróleo liquefeito) e uma quantidade ainda menor de gás. O seu conteúdo aromático é elevado ao contrário dos produtos provenientes da síntese de Fischer-Tropsch, os quais são predominantemente olefínicos e parafínicos.

Neste último processo de síntese obtém-se uma vasta gama de hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) e de produtos oxigenados (álcoois), cuja composição depende das condições de pressão e de temperatura utilizadas e do catalisador seleccionado. O processo mais eficiente consiste em utilizar zeólitos

mais selectivos que permitam melhorar a qualidade dos produtos e reduzir/eliminar os complexos processos de purificação.

2.3.5.4 Pirólise

Devido a ser o processo de conversão termoquímica estudado neste trabalho o processo de pirólise será descrito mais aprofundadamente no capítulo 2.5

2.4 Destino actual dos resíduos

A evolução recente da produção de RSU em Portugal continental e o seu destino final [21] é apresentada na Figura 2-16 e detalhadamente para o ano de 2005 na Figura 2-17.

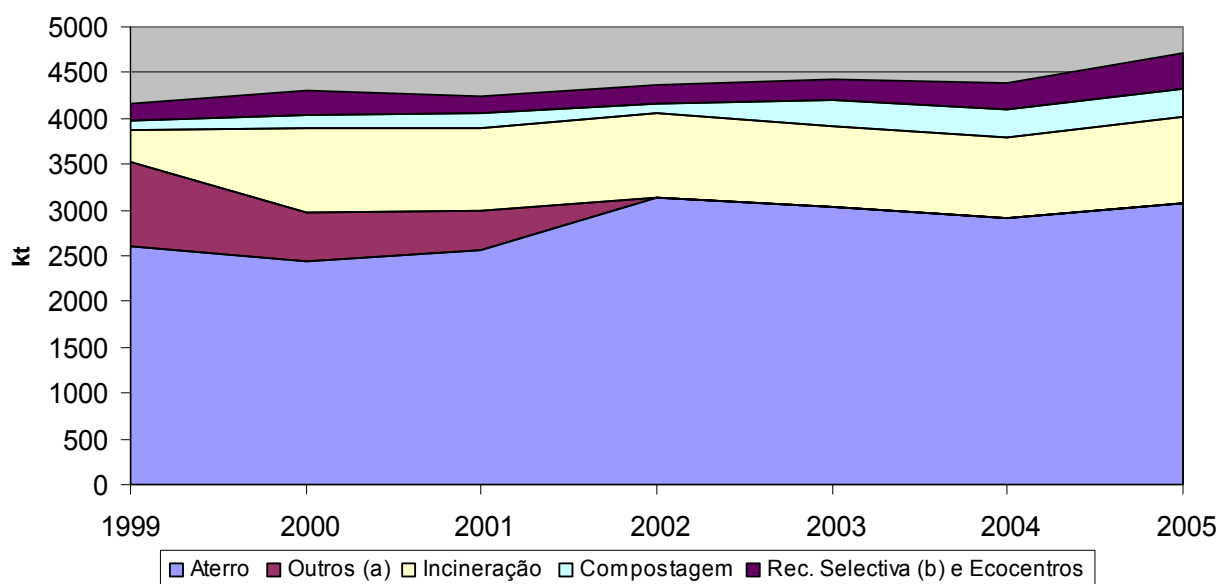


Figura 2-16: Produção e destino final de RSU em Portugal Continental - 1999 a 2005.

(a) Inclui lixeiras (1999-2002) e vazadouros controlados (2003-2005). (b) A recolha selectiva multimaterial, com vista à reciclagem, inclui as embalagens, papel/cartão, vidro e pilhas recolhidos nos ecopontos, porta-a-porta e ecocentros. Nota: A valorização orgânica, para o ano de 2005, inclui também a valorização orgânica de RUB (Resíduos Urbanos Biodegradáveis). É de referir que em 2005, foi declarada a recolha de 19.079 t de RUB mas foram efectivamente valorizadas organicamente 21.474 t [21].

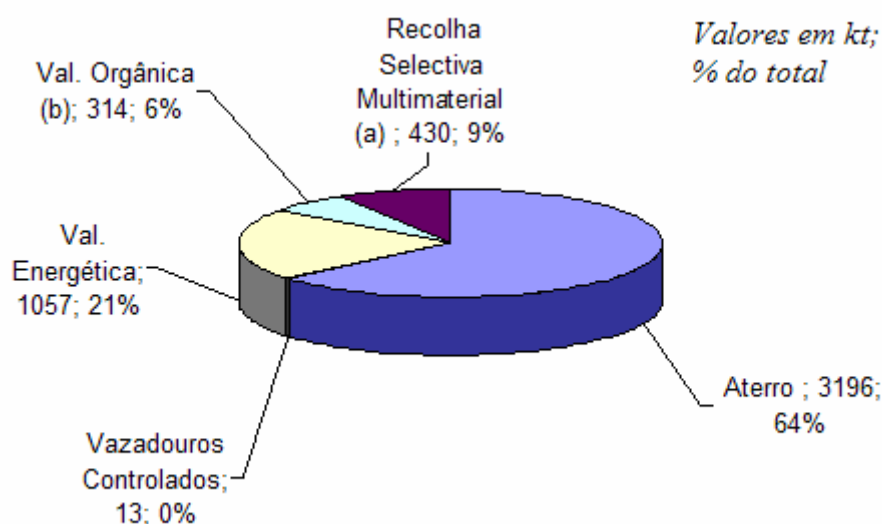


Figura 2-17: Destino dos RSU em Portugal em 2005. Total: 5010 kt.

(a) A recolha selectiva multimaterial, com vista à reciclagem, inclui as embalagens, papel/cartão, vidro e pilhas recolhidos nos ecopontos, porta-a-porta e ecocentros. (b) A valorização orgânica, para o ano de 2005, inclui também a valorização orgânica de RUB [21].

Para efeitos de comparação apresentam-se na Figura 2-18 os principais destinos dos RSU na União Europeia – 25 em 2005 [20].

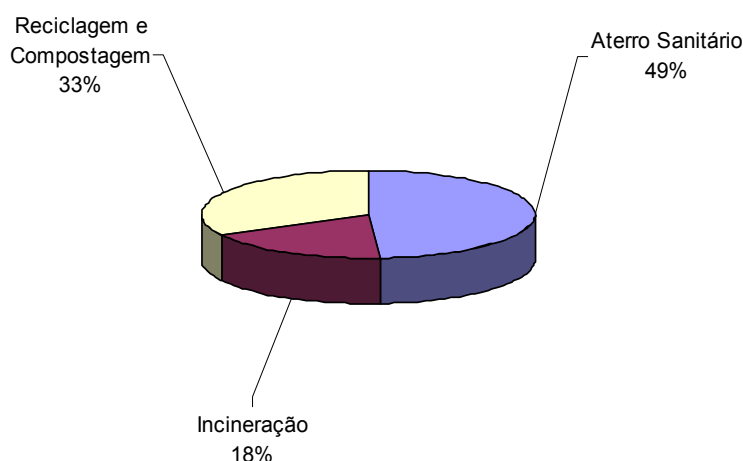


Figura 2-18: Destino Final dos RSU na União Europeia – 25 em 2005

Fonte: European Comission [20].

Como se pode verificar nas figuras, Portugal apresenta uma percentagem de resíduos depositados em aterro (64%) muito superior à média europeia (49%). Esta elevada deposição de resíduos em aterros reflecte-se principalmente numa fracção de reciclagem e compostagem muito menor que a média europeia, já que a valorização energética por incineração apresenta um valor próximo da média.

2.4.1 Reciclagem

Em relação à reciclagem de resíduos e em cada uma das quatro fileiras de embalagens (plásticos, metal, papel e vidro) Portugal deveria ter um mínimo de retoma, em 2005, de 15% do material que é colocado no mercado, e uma taxa de reciclagem global de 25% (metas fixadas pela directiva 94/62/CE). As taxas alcançadas (dados da Sociedade Ponto Verde [37]) foram bastante superiores às metas exigidas: para os metais (57%), para o vidro (45%) e para o papel/cartão (60%) (Figura 2-19). Apenas a retoma das embalagens de plástico ficou aquém da meta comunitária (foram retomadas (recicladas) em 2005 cerca de 37 mil toneladas de resíduos de embalagem de plástico de um total de 350 mil colocadas no mercado, o que fez uma taxa de reciclagem de 10,5% (Figura 2-20) [38]). Esta situação foi justificada pela Plastval (a organização responsável pela retoma de embalagens de plástico em Portugal, membro da Sociedade Ponto Verde) alegando a grande diversidade de tipos de plástico e a dificuldade de assegurar que as embalagens cheguem limpas o suficiente para serem recicladas. Outra situação que ocorre actualmente é o fluxo de resíduos de plástico para exportação (principalmente para o Oriente), que deveriam contar para os números do desempenho português. Esta situação não é exclusiva de Portugal, uma vez que outros países da UE apresentam o mesmo fluxo de exportações, devido ao preço muito competitivo que países do Oriente oferecem pelos resíduos de plástico.

No entanto, existem já novas metas de reciclagem que Portugal terá que cumprir até 2011: 60% de retoma de embalagens de vidro, papel e cartão, 50% de metais, 15% de Madeira e 22,5% de plásticos (Directiva 2004/12/CE). No global terá que valorizar 60% dos resíduos de embalagens e reciclar 55%.

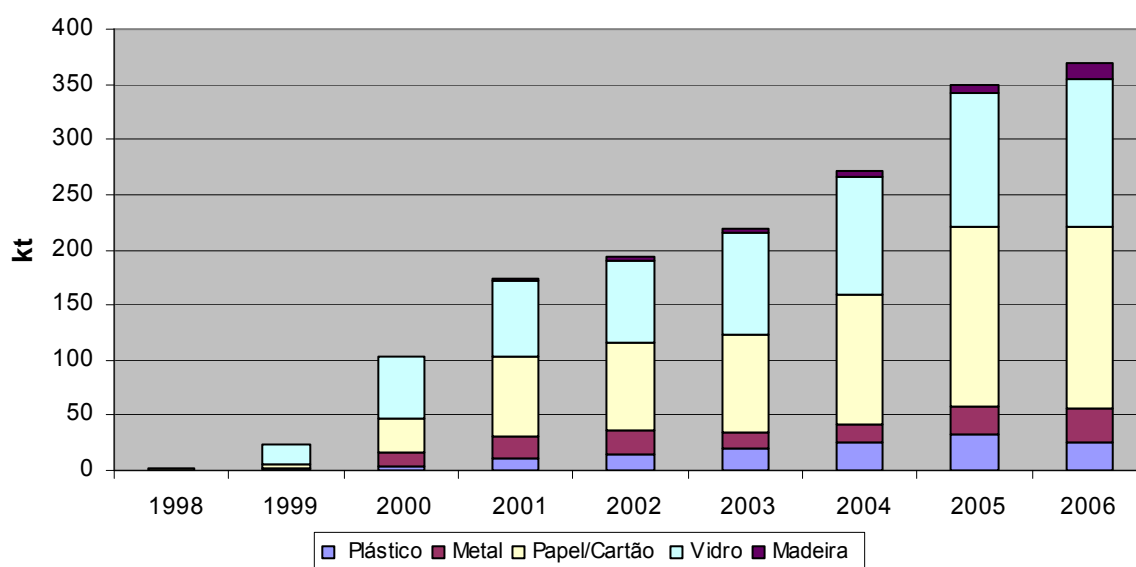


Figura 2-19: Materiais enviados para reciclagem.

Fonte: SPV [37].

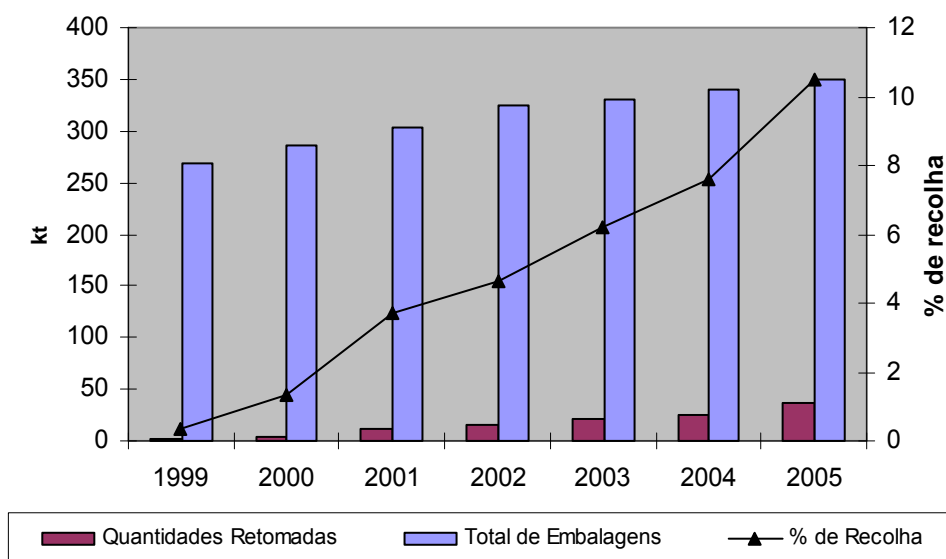


Figura 2-20: Total de embalagens de plástico colocadas no mercado e respectiva recolha.

Plastval [38].

Na Figura 2-21 apresentam-se os totais de resíduos de plástico e os seus destinos em Portugal em 2004 [39]. Como comparação, apresentam-se na Figura 2-22 os principais destinos dos resíduos plásticos na Europa [16], observando-se que a maior parte dos resíduos plásticos ainda não são recuperados na Europa Ocidental.

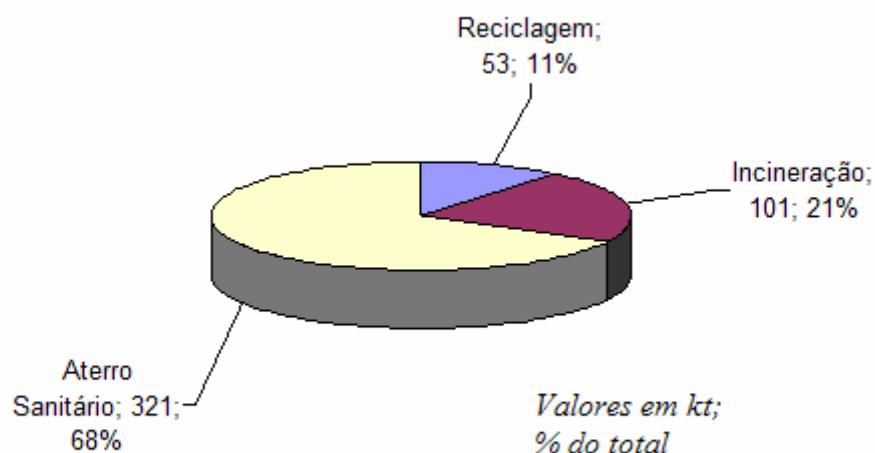


Figura 2-21: Quantidade de resíduos de plástico e principais destinos em Portugal em 2004.
Total: 475 kt, [39].

Na Figura 2-23 está representada a evolução em termos de destino final dos resíduos de plástico produzidos na União Europeia – 15 [16], [39]. Pode concluir-se que, embora continue a ser o principal destino dos resíduos, a deposição em aterro diminuiu de 70% em 1996 para 53% em 2004, devido ao aumento dos fluxos de reciclagem (10% para 17%) e de valorização energética (20% para 30%) destes resíduos. Também no caso concreto de resíduos plásticos, Portugal apresenta uma situação desfavorável em relação à média europeia, apresentando uma maior taxa de deposição em aterro (68% face a 53%), prejudicando deste modo a fracção de reciclagem deste tipo de resíduos (11% face a 17%).

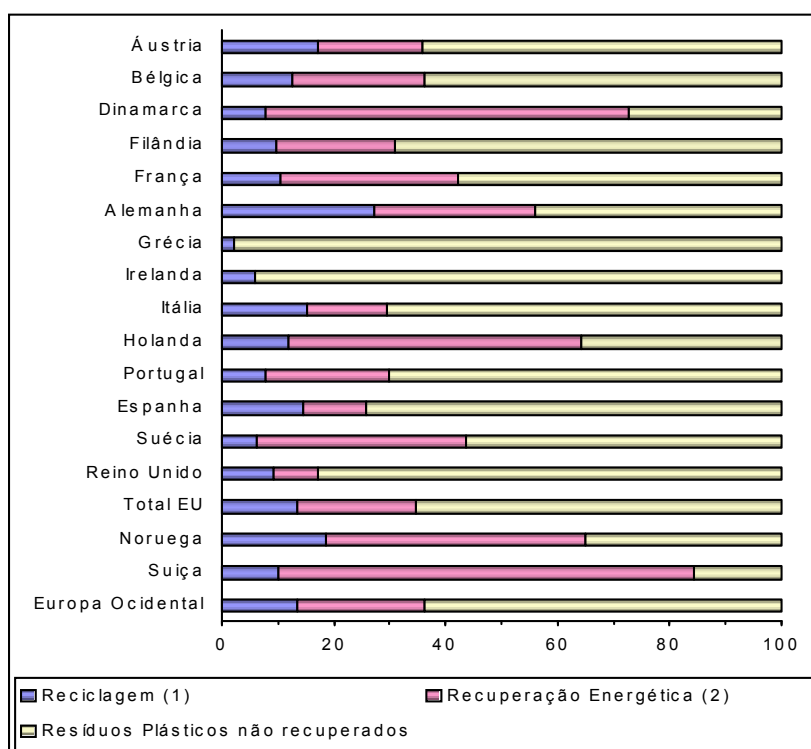


Figura 2-22: Destino dos resíduos plásticos na Europa Ocidental.

(1) – Razão de Reciclagem = (Resíduos locais reciclados + Resíduos exportados para serem reciclados)/Resíduo colectado. (2) – Razão de Recuperação Energética = Recuperação Energética (Incineração)/Resíduo colectável. Resíduos não recuperados = Depositados em aterro.

Fonte: Plastics Analysis, [16]. Dados de 2004.

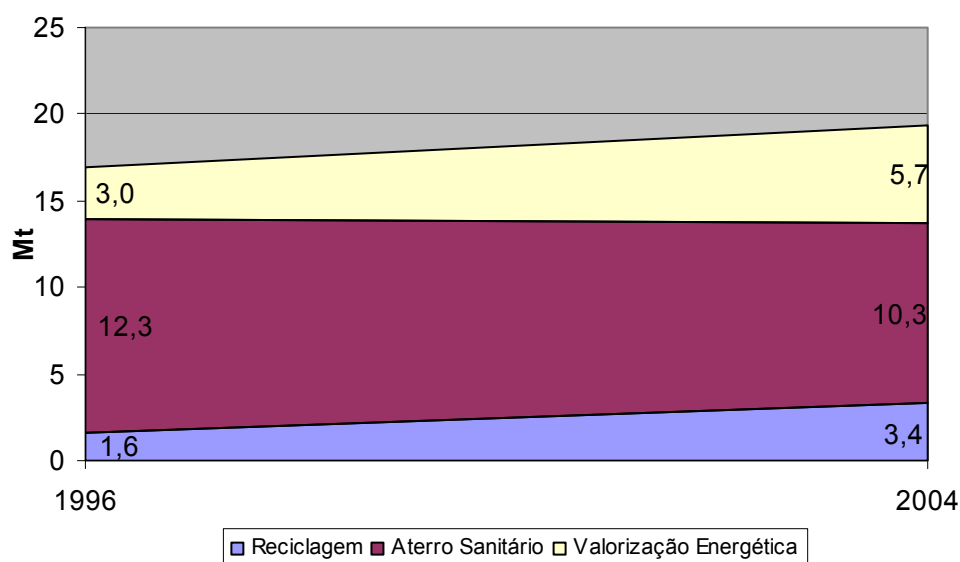


Figura 2-23: Evolução dos principais destinos dos resíduos de plásticos na UE-15.

Fonte: Plastics Europe [16], Plastics second life [39].

Na Figura 2-24 apresentam-se as principais resinas recicladas em Portugal [26]. Verifica-se que a grande maioria do material reciclado (fisicamente, porque é o único tipo de reciclagem deste resíduo existente em Portugal) é composta por filme de PE, principal material utilizado nas embalagens.

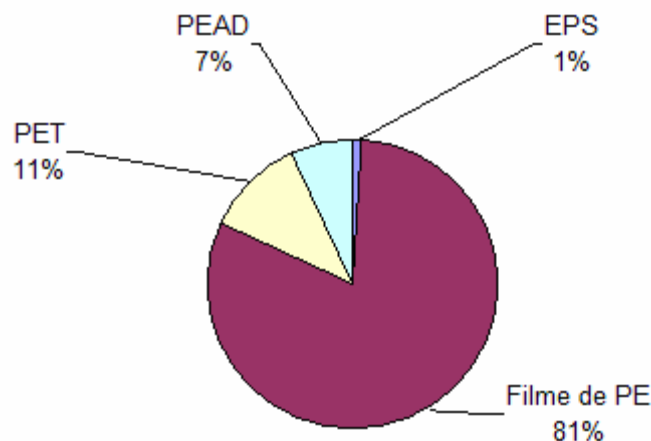


Figura 2-24: Principais resinas recicladas em Portugal em 2003.

Fonte: Plastval 2003 [26].

A Figura 2-25 mostra como, na fase de fim de vida dos produtos plásticos, a reciclagem e a valorização dos resíduos podem ajudar a poupar recursos [16].

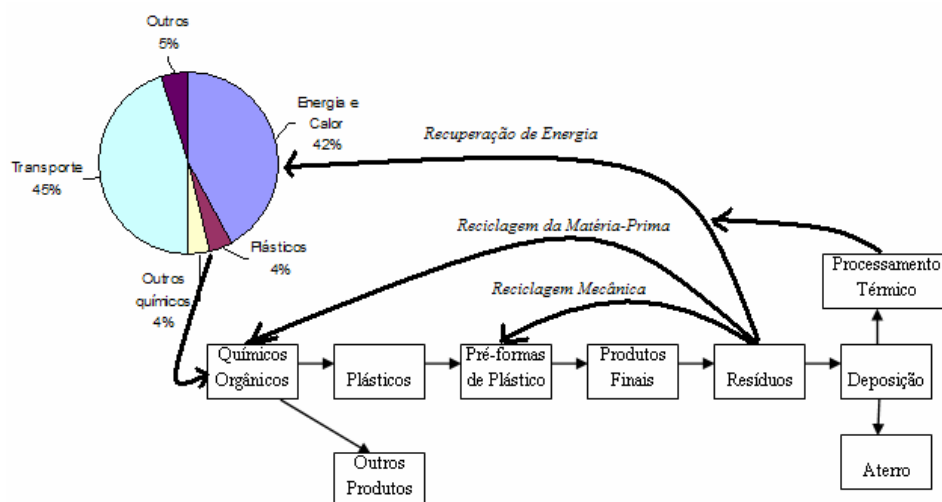


Figura 2-25: Poupança de recursos através do tratamento de resíduos de plástico.

Assim, através da reciclagem da matéria-prima (química) para a obtenção dos produtos químicos percursores, da reciclagem mecânica (física) para novas formas do plástico em questão ou da valorização energética para obtenção de energia ou calor, poder-se-á contribuir para a poupança de recursos valiosos e cada vez mais escassos.

Em relação aos resíduos de biomassa vegetal descritos no capítulo 2.2 os seus destinos variam de acordo com o sector onde são produzidos. Assim os resíduos provenientes da indústria de transformação da madeira são na sua maioria aproveitados para o fabrico de contraplacados e MDF (“medium density fiberboard”), enquanto que noutros sectores grande parte dos resíduos são reutilizados dentro da própria fábrica como fonte de energia, como é o caso da indústria transformadora da cortiça e de pequenas indústrias de panificação e de cerâmica, na alimentação dos seus fornos [29].

Outro exemplo é uma instalação equipada com um gasificador de leito fluidizado, com capacidade útil de 10.4 MW_t que utiliza a casca de pinheiro resultante do processo de fabrico de pasta de papel, na empresa Portucel, em Vila Velha de Ródão [40].

Também a central eléctrica de biomassa de Mortágua aproveita uma quantidade apreciável de resíduos florestais, que alimentam uma potência eléctrica de 9 MW_e. Em plena carga, esta central está desenhada para consumir 12,2 ton de biomassa/h. Laborando cerca de 7800h/ano resulta num aproveitamento anual de cerca de 95 mil toneladas de resíduos florestais.

No entanto, como se viu no capítulo 2.2 existe ainda uma elevada quantidade de resíduos de biomassa que não têm qualquer utilização, sendo depositados em aterro. Segundo o estudo realizado Dias, [29], as principais fontes destes resíduos não aproveitados serão as explorações florestais, as culturas temporárias e as podas de árvores.

2.5 Pirólise de resíduos

2.5.1 Introdução

O termo *pirólise* (do grego: *pur* = fogo; *luo* = soltar), designa por definição a decomposição térmica de materiais na ausência de oxigénio. Também são usados no mesmo sentido os termos *termólise* e *craqueamento térmico*.

A técnica de pirólise é utilizada há muito na produção industrial de carvão vegetal a partir da madeira e mais recentemente na transformação de carvão mineral em coque para utilização na indústria metalúrgica.

A pirólise aplicada à matéria orgânica (i.e., composta principalmente por hidrocarbonetos), promove o “cracking” (quebra) das moléculas mais pesadas e a sua conversão noutras de massa molecular mais baixa. São normalmente usadas temperaturas moderadas e pressões não muito superiores à pressão atmosférica. Actualmente o principal objectivo da pirólise é a obtenção de hidrocarbonetos líquidos que possam ser usados como combustíveis ou como matéria-prima para certas indústrias. Na Figura 2-26 apresenta-se um resumo esquemático de um processo de pirólise aplicado a resíduos (adaptado de [36]).

A pirólise é especialmente adequada para a reciclagem química de misturas de resíduos plásticos uma vez que, em contraponto com a reciclagem física (como se viu no capítulo 2.3.3), é mais flexível em relação à presença de impurezas e contaminantes ou mesmo de vários tipos de plástico no fluxo a reciclar.

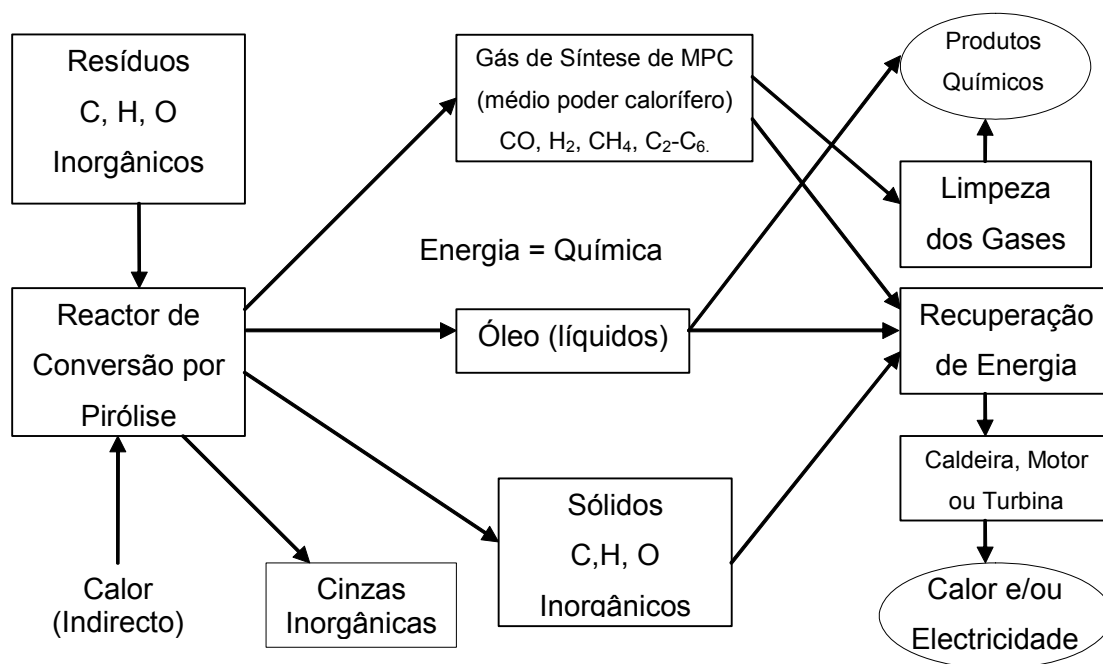


Figura 2-26: Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos.

A maioria dos primeiros estudos sobre a degradação térmica de polímeros tinha como objectivo a determinação da sua estabilidade térmica ou mesmo constituição e não o desenvolvimento de alternativas viáveis para a conversão de

resíduos poliméricos. Como exemplos podem citar-se estudos sobre a formação de isopreno a partir da degradação térmica da borracha ou sobre as características de flamabilidade de isolantes. Foi na década de 1970 que a degradação térmica de plásticos e borracha começou a ser considerada como uma alternativa interessante para a reciclagem da matéria prima ("*feedstock recycling*") de tais resíduos.

A decomposição térmica de polímeros pode ser considerada como despolimerização apenas em alguns casos. Assim, o poliestireno e o polimetilmetacrilato (PMMA) são exemplos de polímeros que podem ser termicamente degradados com a formação, com alto rendimento, dos monómeros correspondentes. Contudo para a maioria dos polímeros a degradação térmica leva a uma mistura complexa de produtos, contendo baixas concentrações dos seus monómeros.

O tipo e a distribuição de produtos derivados da degradação térmica de cada polímero depende de vários factores: o polímero em si, as condições reacionais, o tipo e o modo de operação do reactor, etc. [15].

Das variáveis da reacção a temperatura é a mais significativa porque influencia a conversão do polímero e a distribuição de produtos. Em termos genéricos podem recuperar-se até quatro fracções de produtos da decomposição térmica de materiais plásticos e de borracha, dependendo do seu estado físico à temperatura ambiente: gases, líquidos, ceras sólidas e resíduo sólido. À medida que aumenta a temperatura, a fracção de gases aumenta e o resíduo sólido aparece como carvão sólido devido à promoção de reacções de transformação de hidrocarbonetos em coque. Portanto a decomposição térmica de materiais poliméricos pode ser realizada para obter uma variedade de produtos e aplicações: gases combustíveis, gases olefínicos úteis em síntese química (petroquímica), nafta e destilados médios, fracções de óleo, parafinas e olefinas de cadeia longa, coque, etc. Estes produtos podem ser directamente usados como combustíveis ou como matéria-prima de produtos químicos, ou em alternativa, podem ser processados e melhorados em refinarias para produzir combustíveis de melhor qualidade [15], [36].

Os processos térmicos como a pirólise são mais utilizados na reciclagem da matéria-prima de polímeros de adição, enquanto que os polímeros de condensação são preferencialmente despolimerizados por reacção com certos agentes químicos (despolimerização química) [15].

2.5.2 Tipos de Pirólise

Existem vários tipos de pirólise de acordo com as condições em que esta decorre: em termos de velocidade de aquecimento, temperatura de reacção utilizada, pressão utilizada, gás de inertização e tempo de residência dos produtos no meio reaccional. Assim, podem-se definir os seguintes tipos de pirólise, que têm o objectivo de maximizar ou minimizar determinada fracção dos produtos de pirólise:

Pirólise lenta (também designada por carbonização): Utilizam-se baixas velocidades de aquecimento (menores que 2°C/s), baixas temperaturas (menores que 500°C) e tempos de residência dos produtos elevados (gás: maiores que 5s e sólidos: podem ser minutos, horas ou até dias). Tem como objectivo a maximização do resíduo carbonoso (sólidos) como por exemplo na produção clássica de carvão vegetal a partir da biomassa vegetal, devido à lenta volatilização do combustível, bem como às reacções secundárias de coquefação e polimerização dos produtos primários mais voláteis [41].

Pirólise rápida: Utilizam-se elevadas velocidades de aquecimento (10 a 200°C/s), baixos tempos de residência (gás: entre 0,5 a 2s) e temperaturas moderadas (cerca de 600°C). Os vapores formados são rapidamente arrefecidos para condensarem, com o objectivo de maximizar a fracção líquida dos produtos. É utilizada, por exemplo, na produção de bio-óleo a partir de biomassa vegetal [41].

Pirólise instantânea (pirólise de “flash”): As velocidades de aquecimento são ainda mais elevadas (maiores que 1000°C/s), e os tempos de residência ainda menores (dos sólidos, menores que 1 segundo) através da utilização de partículas muito pequenas do material a pirolisar, de modo a maximizar a transferência de calor [42].

Gasificação Pirolítica: Com o objectivo de maximizar a produção de gases (gás de síntese), utilizam-se temperaturas e tempos de residência elevados.

Pirólise sob vácuo: o material orgânico é aquecido sob vácuo com o intuito de reduzir o ponto de ebulição e evitar reacções químicas adversas. É usado em química orgânica como meio de síntese. Na chamada **termólise de vácuo de “flash”** o tempo de residência do substrato à temperatura de trabalho é reduzido tanto quanto o possível também para minimizar reacções secundárias adversas.

No Quadro 2-2 apresenta-se um resumo dos efeitos que determinadas variáveis experimentais exercem nos tipos e composição dos produtos finais (adaptado de [43]).

Quadro 2-2: Parâmetros que afectam a distribuição dos produtos de pirólise

Parâmetro	Efeito
Composição química	Os produtos primários da pirólise estão directamente relacionados com a estrutura e composição dos reagentes, e também com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmico ou catalítico).
Temperatura de pirólise e velocidade de aquecimento	Temperaturas mais elevadas e maiores velocidades de aquecimento aumentam a quebra das ligações e favorecem a produção de pequenas moléculas.
Tempo de Pirólise	Maiores tempos de residência favorecem uma conversão secundária dos produtos primários, produzindo mais resíduo carbonoso, alcatrões, bem como produtos termicamente mais estáveis, diminuindo assim o efeito da estrutura original do polímero.
Tipo de reactor	Determina principalmente a qualidade da transferência de calor, da mistura, dos tempos de residência de gases líquidos, e o grau de libertação de produtos primários.
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reactivos formando mais resíduo carbonoso.
Presença de gases reactivos como oxigénio (ar), e hidrogénio	Gera calor internamente através de oxidações parciais, dilui os produtos e influencia equilíbrios, cinéticas e

Parâmetro	Efeito
	mecanismos.
Uso de catalisador	O seu uso influencia os mecanismos e a cinética, logo, a distribuição dos produtos.
Aditivos incorporados	Geralmente evaporam ou decompõem-se. Apenas em casos pontuais poderão influenciar a cinética ou o mecanismo da reacção.
Fase líquida ou gasosa	A pirólise em fase líquida retarda a libertação dos produtos de reacção, favorecendo assim interacções posteriores entre eles.

2.5.3 Mecanismo da Degradação Térmica de Polímeros de Adição

A degradação térmica de plásticos e da borracha ocorre por meio de um mecanismo de formação de radicais, que pode envolver três vias de decomposição diferentes:

- (i) Cisão aleatória (“random cracking”), que ocorre em qualquer ponto da cadeia polimérica e que dá origem a fragmentos poliméricos mais pequenos como produtos primários, que por sua vez podem ser sujeitos a novas reacções de cisão ao acaso.
- (ii) Cisão de fim de cadeia, onde são formadas uma pequena molécula e um fragmento polimérico de cadeia longa. Se a pequena molécula libertada for o monómero de origem, a degradação térmica pode ser considerada como um processo de despolimerização efectiva.
- (iii) Libertação de substituintes funcionais levando à formação de pequenas moléculas. Neste caso a cadeia polimérica pode reter o seu comprimento ou a libertação da molécula pode ser acompanhada pela quebra da cadeia principal.

Em muitos casos ocorrem simultaneamente mais de uma destas vias. Assim a degradação térmica do PE e do PP ocorre por cisões quer de fim de cadeia quer

ao acaso. Contudo, no caso do PVC, o mecanismo predominante do primeiro passo é a remoção de HCl segundo a via (iii) seguida da decomposição da restante cadeia de dienos a temperatura mais elevada, pela via (i) [15]. Durante a degradação térmica de muitos polímeros podem ocorrer outras reacções secundárias como a isomerização, ciclização, aromatização, recombinação de espécies, etc. Assim, é frequentemente observado um aumento do grau de ramificação lateral das cadeias à medida que o comprimento destas vai sendo reduzido.

De acordo com as vias descritas em cima a decomposição térmica envolve frequentemente a formação de espécies voláteis numa matriz polimérica bastante viscosa. O transporte destas espécies através da massa polimérica fundida até à fase de vapor não é um processo directo, pelo que podem ocorrer limitações de transferência de massa. Vários autores têm observado que a velocidade de degradação do polímero depende de factores como a área superficial e diâmetro da amostra de polímero, o que mostra que a decomposição é controlada pela difusão e/ou vaporização das espécies voláteis [15].

Por outro lado a decomposição térmica de polímeros é um processo endotérmico. Tem de ser fornecida, pelo menos, a energia de dissociação da ligação C-C na cadeia para quebrá-la. É este o principal factor que determina a estabilidade do polímero. Assim, pode ser observada uma relação directa entre a energia de dissociação e a temperatura de decomposição para vários polímeros (Figura 2-27).

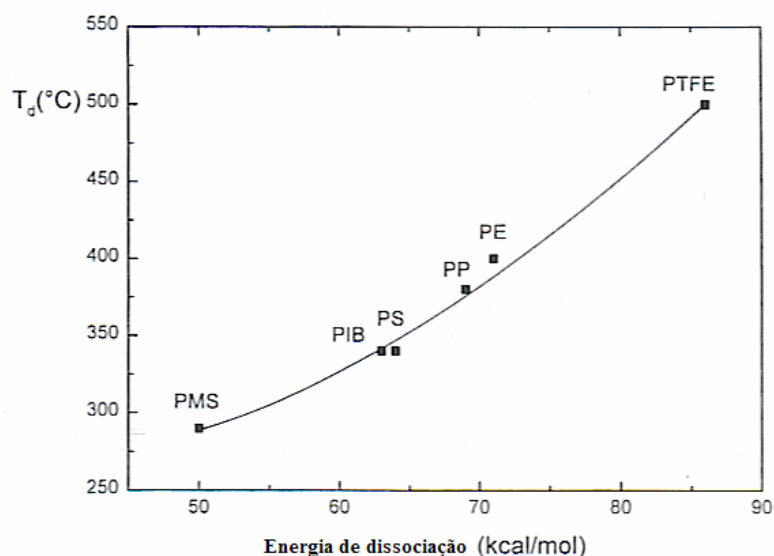


Figura 2-27: Relação entre a temperatura de decomposição e energia de dissociação das ligações de alguns polímeros. Fonte: Feedstock recycling [15].

Devido ao facto dos polímeros fundidos serem líquidos muito viscosos com baixa condutividade térmica também podem ocorrer limitações à transferência de calor levando á formação de gradientes térmicos. Contudo este efeito não é levado em conta na maioria dos estudos laboratoriais devido à pequena dimensão das amostras de polímero, mas é um aspecto crucial no desenho de instalações piloto ou reactores industriais para a conversão térmica de resíduos de plástico.

De seguida far-se-á uma revisão bibliográfica dos trabalhos realizados sobre a pirólise dos principais plásticos individualmente.

2.5.3.1 Polietileno

O polietileno é o polímero que aparece em maior quantidade nos resíduos plásticos, em ambas as formas: alta (PEAD, ou “HDPE”) e baixa (PEBD, ou “LDPE”) densidade. O HDPE é um polímero bastante linear enquanto que o LDPE já apresenta maior grau de ramificação. Consequentemente o HDPE tem maior cristalinidade e maior ponto de fusão que a forma LDPE devido ao melhor empacotamento das cadeias lineares em relação às ramificadas. Também se observam diferenças ao nível de comportamento e estabilidade térmica destas poliolefinas. A degradação térmica do LDPE ocorre a temperaturas um pouco inferiores à do HDPE (417°C face a 447°C, respectivamente), contudo ambas as formas são completamente volatilizadas a temperaturas inferiores a 500°C [15].

Os produtos obtidos por degradação térmica de PE dependem da temperatura de degradação e do tipo de reactor. A maioria dos estudos presentes na literatura são sobre a pirólise desta poliolefina a temperaturas elevadas (a maioria com temperaturas superiores a 600°C). Apenas alguns artigos focam a degradação a temperaturas inferiores, semelhantes às que foram utilizadas no presente trabalho. A comparação dos resultados obtidos torna-se então difícil já que a temperatura da reacção de pirólise é um factor chave na distribuição e composição dos produtos. No entanto far-se-á uma pequena descrição dos principais resultados obtidos com condições semelhantes às usadas neste trabalho.

A degradação de PE a baixas temperaturas favorece a produção de líquidos, enquanto que a fracção gasosa é favorecida a temperaturas mais elevadas [44].

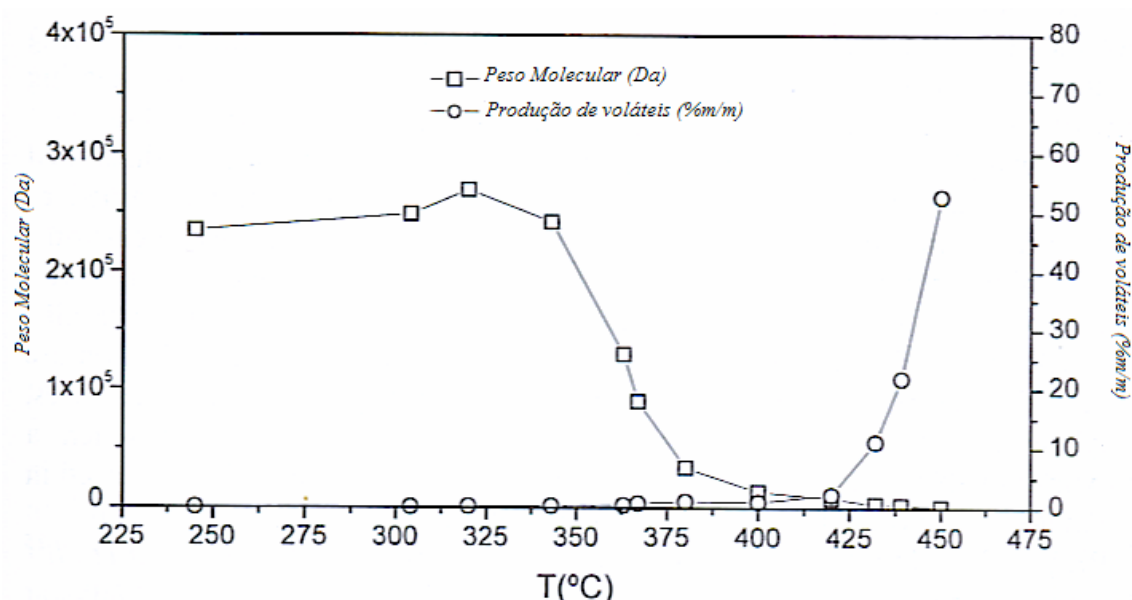


Figura 2-28: Variação do peso molecular do polímero e da produção de voláteis durante a degradação térmica de PE.

O peso molecular foi analisado por CPG e a perda de massa por TGA [15].

A degradação do PE principia a cerca de 350°C com a diminuição da massa molecular do polímero, devido a cisões aleatórias nas cadeias (Figura 2-28). Com o desenvolvimento da degradação formam-se produtos com maior densidade e líquidos. Numa fase mais avançada aumenta a produção de compostos insaturados nos produtos.

Darivakis et al. [45] efectuaram a pirólise de PE num forno aquecido electricamente sob um fluxo de hélio. A perda de massa do polímero foi quase total a 700°C e foram recolhidas duas fracções de produtos: gases e líquidos condensáveis, formados por alcatrões e produtos de volatilização de elevada massa molecular. Usando uma velocidade de aquecimento muito elevada (1000 °C/s) a volatilização do PE atingiu perto de 100% em apenas 0,7-0,8 segundos.

Kaminsky [46] investigou a pirólise de PE num reactor de leito fluidizado, tendo obtido curvas de distribuição dos produtos na gama de 650-810°C. Estes eram constituídos principalmente por hidrocarbonetos de baixo peso molecular, com uma elevada proporção de olefinas (etileno, propileno, ciclopentadieno, etc.) e aromáticos (benzeno e tolueno). Também foram detectados metano e hidrogénio em quantidades significativas. Quando a temperatura de reacção foi aumentada, observaram-se mudanças significativas na distribuição dos produtos: o conteúdo em propileno diminui, o de etileno passa por um máximo e o de benzeno aumenta para

atingir um valor máximo de cerca de 25% m/m. Também se observou um máximo na curva da produção de metano (20% m/m) a cerca de 760°C.

Scott et al. [47] também investigaram a pirólise de PE num reactor de leito fluidizado. Os produtos principais foram hidrocarbonetos gasosos com rendimentos de cerca de 60% a temperaturas de 730 e 790°C, embora tenham sido também obtidos condensados em quantidades significativas (30%). A fracção gasosa era rica em olefinas (resultado semelhante ao obtido por Kaminsky [46]), especialmente etileno. Assim, foi obtida uma selectividade máxima para este monómero de 31,1% m/m, a cerca de 790°C.

Conesa et al. [48] estudaram a distribuição dos produtos obtidos por pirólise de PE com diferentes graus de ramificação lateral, usando um reactor de leito fluidizado, temperaturas entre 500 e 900°C e vários tempos de residência. Os principais produtos obtidos na fracção gasosa foram hidrocarbonetos de 1 a 5 átomos de carbono, quer alcanos quer alcenos e mesmo alcinos, no caso do acetileno, e também benzeno, tolueno, xileno e estireno. A temperaturas de reacção mais baixas, 500 e 600°C, foram detectadas também quantidades significativas de alcatrões e ceras. Foi também observado que o PE mais ramificado produzia mais compostos aromáticos. Assim, foi atingido um rendimento de 20% m/m de benzeno na pirólise do PE ramificado a 800°C. Os autores sugeriram que a formação de maiores quantidades de aromáticos possa resultar da captura intramolecular de um átomo de hidrogénio para dar origem a um anel aromático mais estável.

Williams e Williams [49] estudaram a pirólise de ambas as formas de PE (alta e baixa densidade) num reactor de leito fixo, em que variaram a temperatura em cada ensaio entre 25 e 700°C. Foram recolhidas duas fracções principais de produtos: gases com um rendimento de 15-17% e líquidos (óleos) com rendimentos entre 80-84% (m/m). Os gases eram de novo ricos em etileno, propileno e buteno, com menores percentagens de alcanos de C₁ a C₄. Os líquidos foram analisados por FTIR (Infravermelhos com transformada de Fourier) e GPC (Cromatografia de permeação de gel) e verificou-se que eram compostos principalmente por alifáticos (alcanos) e uma menor proporção de olefinas e apresentavam pontos de ebulição na gama de 100-500°C. Comparados com estudos prévios sobre pirólise em leito fluidizado, o alto rendimento em óleos obtido neste trabalho em leito fixo seria devido a diferenças significativas no modo de contacto entre o polímero e o azoto e consequente velocidade de transferência de calor nos dois tipos de sistemas de pirólise.

Em relação à composição da fracção líquida da pirólise de PE existem alguns trabalhos na literatura, embora com condições variáveis de operação. O estudo por GC dos compostos presentes num líquido de pirólise de PE [15], realizada a 420°C e com um tempo de reacção elevado, de 90 minutos, apresentou uma distribuição de compostos maioritariamente na gama de C₅-C₂₂, com a presença de dois picos em cada número de carbono: o respectivo alcano linear e 1-alceno. Em alguns casos foi detectado um terceiro pico, indicando a presença de dienos.

Num trabalho recente ([50], [51]) Demirbas estudou a pirólise de PE num reactor tubular, com temperaturas de reacção entre 352 e 602°C. Os produtos líquidos e gasosos foram analisados e foi verificado 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%. Consequentemente a proporção de alcenos diminuiu de 44,7 para 31,5% e a de naftenos de 22,4 para 17%.

McCaffery et al. [52] investigaram a termólise de PE de baixa densidade a temperaturas moderadas, semelhantes às utilizadas neste trabalho, entre 425 e 450°C, e obtiveram uma elevada percentagem de fracção líquida (82% a 450°C). Esta fracção era constituída principalmente por uma mistura de alcanos e alcenos lineares. Ao contrário de outros autores, verificaram uma diminuição da percentagem da fracção gasosa formada com o aumento da temperatura.

Cozzani et al. [53] estudaram a pirólise de PE num reactor de leito fixo, na qual variaram a temperatura entre 500 e 800°C e o tempo de residência. Em contraste com os estudos anteriormente descritos, estes autores obtiveram três fracções distintas como produtos: para além dos gases e líquidos obtiveram ainda um sólido remanescente (resíduo carbonoso). A percentagem de resíduo sólido aumentou com o aumento da temperatura de reacção. Assim, enquanto que à temperatura mais baixa, 500°C, a presença deste resíduo era negligível, a temperaturas entre 700 e 800°C a sua percentagem atingiu valores acima de 20% (m/m).

Mastral et al. ([54], [55]) estudaram a influência da temperatura e do tempo de residência na pirólise de PE utilizando um reactor de leito fluidizado alimentado continuamente a uma velocidade de 3-4 g/min. Testaram cinco temperaturas entre 650° e 850°C e tempos de residência muito baixos de 0,64 e 2,6 segundos, portanto em condições de pirólise rápida. Os autores verificaram que, para temperaturas na gama de 650-730°C, independentemente do tempo de residência utilizado, os produtos obtidos dividiam-se em três fracções: gases, líquido leve e líquido viscoso.

A sua distribuição relativa variava com o aumento, quer da temperatura, quer do tempo de reacção. Foi observado que, com o aumento da temperatura e do tempo de reacção, a percentagem da fracção gasosa aumentava até estabilizar a 780°C e as fracções de líquidos diminuía. Também verificaram um aumento das concentrações de metano e etano nos gases, com os aumentos referidos da temperatura e tempo de reacção.

Walendziewski [56] utilizou um reactor tubular com alimentação em contínuo (com uma taxa de alimentação de 0,3 a 0,5 kg/h), temperaturas de reacção entre 420 e 440°C, e um tempo de reacção muito elevado, de 100h, para estudar a degradação de PE de alta densidade, e obteve resultados de 84,5 % de líquidos, 10,2% de gases e 5,1% de resíduo sólido. O autor estudou também a composição das fracções líquidas e gasosas produzidas. A primeira era constituída por uma mistura de alcanos e alcenos com cinco a vinte átomos de carbono e a segunda também por estas duas classes de hidrocarbonetos alifáticos mas com 1 a 5 átomos de carbono.

Em relação à influência da pressão na degradação do PE, pode citar-se o trabalho de Murata et al. [57], que utilizaram um reactor agitado de fluxo contínuo e pressões entre 0,1 e 0,8 MPa. Verificaram que este parâmetro influenciava significativamente a velocidade de volatilização, a velocidade de formação de ligações duplas e consequentemente a distribuição dos produtos, tendo observado que estas velocidades eram diminuídas com o aumento da pressão de reacção.

2.5.3.2 Polipropileno

O polipropileno é outra poliolefina que surge em elevada percentagem nos resíduos plásticos. Em relação ao PE, a sua estrutura difere pela presença de um grupo metilo em cada segundo carbono da cadeia principal, formada pela polimerização do propileno. Este facto implica que metade dos carbonos da cadeia sejam carbonos terciários, que são menos estáveis (devido a uma maior estabilização do radical terciário, quando da captura do hidrogénio) e consequentemente mais reactivos. Esta maior reactividade do PP em relação ao PE, que não apresenta carbonos terciários na sua estrutura (excepto em casos de PE de baixa densidade ramificados, mas mesmo nestes o grau de ramificação é de apenas 2% [33]), tem como consequência uma maior facilidade de degradação, apresentando o PP uma maior velocidade e temperaturas mais baixas de pirólise

que o PE. A quebra aleatória da cadeia polimérica do PP produz radicais primários e secundários e, subsequentemente, são formados radicais terciários por reacções de transferência intramoleculares de hidrogénio.

Segundo trabalhos descritos na literatura, podem ser obtidos produtos voláteis por degradação térmica de PP a temperaturas inferiores a 400°C. Um desses trabalhos, realizado por Tsuchiya e Sumi [58] a temperaturas na gama de 360-400°C, sob vácuo, obteve gases com elevado teor de propileno (propeno) mas também hidrocarbonetos mais pesados, sobretudo pentano.

Kiang et al. [59] estudaram a decomposição térmica de duas formas de PP: isotáctico e atáctico. Foi observado que a primeira forma degradou-se mais rapidamente que a segunda. Foram obtidas conversões do PP isotáctico superiores a 80% a 414°C em menos de 20 minutos, conduzindo à formação de gases e líquidos numa proporção de cerca de 30/70% (m/m). Enquanto que o gás continha uma grande concentração de propileno, a fracção líquida consistia principalmente em olefinas ramificadas como 2-metil-1-penteno, 2,4-dimetil-1-hepteno e 2,4,6-trimetil-1-noneno.

A pirólise de PP a temperaturas superiores a 600°C tem sido realizada em reactores e sistemas semelhantes aos descritos anteriormente para a pirólise de PE. Kaminsky [60] estudou também a decomposição desta poliolefina num reactor de leito fluidizado a 740°C, pela qual obteve um rendimento de gases de 57,3% (m/m), cuja composição consistia principalmente em metano, etileno e propileno. A fracção líquida, com um rendimento de cerca de 40%, era formada por alifáticos e aromáticos em proporções semelhantes. Foram obtidos rendimentos significativos de benzeno e tolueno.

Westerhout et al. ([61], [62]) estudaram a pirólise de PP em reactores rotativos de cone. Observaram um rendimento de 95% de gases (m/m) produzidos à temperatura de 750°C, que consistiam principalmente em propileno, etileno, butadieno e metano.

Contudo, Williams e Williams [49] obtiveram resultados opostos aos de Westerhout: obtiveram um rendimento de gás de apenas 15%, a 700°C, utilizando um reactor de leito fixo. Como para o caso do PE, a elevada percentagem da fracção de óleos obtida neste tipo de sistema de pirólise é devida provavelmente a uma velocidade de aquecimento da massa reaccional mais lenta e a um menor contacto entre esta e a fase gasosa do que em sistemas com reactores de leito fluidizado ou circulante.

2.5.3.3 Poliestireno

O poliestireno constitui outro plástico que surge em quantidades apreciáveis nos resíduos domésticos e industriais. Como no caso do PP, metade dos carbonos da cadeia polimérica do PS são terciários, neste caso devido à presença de grupos benzil em cada dois carbonos. Como consequência a degradação térmica do PS também ocorre a temperaturas relativamente baixas. Estudos termogravimétricos realizados mostram que a degradação térmica deste polímero principia a temperaturas próximas de 350°C, com a libertação de voláteis a traduzir-se na perda de massa observada [15].

Na maioria dos trabalhos existentes sobre a pirólise de PS, o principal produto é o monómero de partida, o estireno. Este facto observa-se na degradação tanto com baixas como com altas temperaturas. Assim, o PS é um dos poucos polímeros que pode ser despolimerizado termicamente no verdadeiro sentido da palavra, em que existe a reciclagem da matéria-prima.

Schroder e Ebert [63] estudaram a degradação térmica de PS a temperaturas de cerca de 300°C. A partir da evolução da sua distribuição com o tempo de reacção, os autores identificaram três tipos de produtos: produtos primários, que se formam quase instantaneamente e cuja concentração diminui com o tempo de degradação. Como exemplos citam o estireno, difenilbuteno, trifenilhexeno e outros trímeros; produtos estáveis, cuja concentração aumenta com o tempo de reacção até um certo limite. As principais espécies identificadas que seguem esta tendência são o tolueno, etilbenzeno, cumeno e trifenilbenzeno; por último, designaram de produtos intermediários aqueles cuja concentração passa por um máximo mas que à medida que a conversão prossegue, eventualmente desaparecem. Como exemplos citam o α -metilestireno, o difenilpropano e o difenilbutano.

No seu trabalho num reactor de leito fixo, Zhang et al. [64] observaram que a degradação térmica de PS a 350°C sob fluxo de azoto conduz a uma conversão superior a 80%, com uma alta selectividade de 70% para a produção de estireno. O dímero de estireno, α -metilestireno, tolueno e etilbenzeno foram os outros produtos identificados.

Contudo, Carniti et al. [65] chegaram a uma distribuição de produtos diferente no seu trabalho de pirólise de PS a temperaturas na gama de 360-420°C utilizando tubos de vidro selados, sob vácuo. Neste caso os principais produtos identificados

foram o tolueno e o etilbenzeno, e não estireno. A observação de que o rácio estireno/etilbenzeno diminuía com o aumento, quer da temperatura quer do tempo de reacção, levou os autores a sugerirem que o estireno é formado inicialmente, e posteriormente convertido em etilbenzeno. Esta transformação secundária terá sido observada, segundo os autores, porque neste tipo de sistema, de tubos fechados, não permite que compostos voláteis como o estireno deixem a zona de reacção, ao contrário do que acontece em sistemas de reacção abertos.

Williams et al. [66] analisaram a composição dos óleos produzidos na degradação do PS a 500°C num reactor descontínuo, com craqueamento secundário dos produtos voláteis a 500, 600 e 700°C. Os principais produtos obtidos foram estireno, benzeno, xileno, tolueno, oligómeros de estireno e alguns derivados alquilados do estireno. Também foram detectados quantidades significativas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP): fenantrenos, fluorantenos, benzopirenos, criseno, etc. Muitos destes compostos são potenciais agentes carcinogéneos e/ou mutagénicos, portanto a sua presença pode afectar a possibilidade de utilização do líquido de pirólise de PS directamente como combustível. A concentração dos HAPs aumentou com a temperatura do craqueamento secundário. Os autores propuseram que estes compostos são formados por reacções de Diels-Alder a partir do estireno e seus oligómeros.

Ericson [67] observou rendimentos de estireno superiores a 60% num reactor de pirólise comercial. Um aumento da temperatura de reacção provocou uma diminuição deste monómero. O maior rendimento em estireno (cerca de 85%) foi obtido a cerca de 600°C. Audisio e Bertini [68] obtiveram resultados semelhantes quando estudaram a pirólise de PS entre 600 e 750°C, tendo observado rendimentos na gama de 70-90%. Em contraste com a degradação de PS a baixas temperaturas, foram detectadas quantidades significativas de benzeno no produto de pirólise. O rendimento em estireno foi também correlacionado com a massa molecular do PS. Cadeias mais longas de PS produziram maiores teores em estireno. Os autores propuseram que o estireno seria formado por reacções de cisão β , enquanto que o tolueno, etilbenzeno e α -metilestireno seriam formados essencialmente por transferência intramolecular de hidrogénio.

A elevada selectividade para o estireno não parece depender do tipo de reactor utilizado. Assim, Sinn et al. [69] apresentaram rendimentos de estireno de 79,8 e 71,6% ao realizarem a pirólise num reactor de leito fluidizado a 640 e 740°C respectivamente. Lovett et al. [70] apresentaram rendimentos até 92% utilizando um

microreactor a elevada temperatura (965°C) e tempos de residência muito reduzidos (500ms).

2.5.3.4 Misturas de plásticos

O interesse do estudo da pirólise de misturas de plásticos deriva do facto de que, no caso concreto dos resíduos plásticos, estes não vêm em fluxos separados. Portanto torna-se importante uma simulação das misturas dos vários plásticos como estes surgem nos resíduos, mais do que o estudo da degradação de cada plástico individualmente. Existem alguns trabalhos publicados sobre a pirólise de misturas de plástico, contudo as condições experimentais e a composição das misturas é muito variável, o que torna difícil uma efectiva comparação entre eles. Contudo, uma vez que no presente trabalho se utilizou uma mistura dos três principais tipos de plástico, em termos de ocorrência no fluxo de resíduos, foi feita uma revisão bibliográfica desses trabalhos no sentido de apurar, principalmente, se foram detectados alguns efeitos sinérgicos ou se as condições utilizadas na pirólise de cada plástico individualmente se poderiam manter na pirólise das suas misturas.

Em alguns casos os resultados e conclusões são contraditórios. Assim, enquanto Wu et al. [71] não observou nenhuma interacção entre os componentes durante a pirólise de uma mistura de PEAD, PEBD, PP, PS, ABS e PVC, outros autores observaram resultados significativamente diferentes ao efectuarem a degradação de misturas de plásticos comparativamente à conversão dos polímeros individualmente.

Por exemplo, Williams e Williams [49] investigaram a pirólise a 700°C, com uma velocidade de aquecimento de 25°C/minuto de uma mistura de plásticos num reactor de leito fixo. A mistura consistia em PEAD (31,25%), PEBD (31,25%), PP (7,29%), PS (13,5%), PVC (11,46%) e PET (5,21%) que pretendia simular a fracção de plásticos dos RSU da sua região. Esta mistura foi decomposta maioritariamente numa fracção líquida de óleos, com um rendimento de 75%. Foi calculada uma distribuição teórica dos produtos com base nos resultados obtidos para cada plástico individualmente. Ao comparar os rendimentos teóricos e os observados foram observadas certas diferenças: o HCl recolhido da mistura foi apenas cerca de um terço do valor esperado (de acordo com o teor em PVC da mistura), o que poderá ter sido devido à formação de compostos organoclorados na fracção de óleo. De igual forma, foi observado um aumento significativo na quantidade de

resíduo carbonoso formado ao converter a mistura. A análise do óleo produzido pela mistura por FTIR indicou a presença de aromáticos e grupos oxigenados em quantidades muito maiores que a simples acumulação de cada fracção de óleo derivado de cada polímero. Para os autores, todos estes factos sugeriram que os produtos primários formados pela degradação de cada polímero na mistura poderiam reagir com os produtos de decomposição dos outros plásticos presentes na mistura, o que resultaria em modificações significativas na distribuição dos produtos.

Kaminsky et al. ([60], [72], [73]) estudaram o efeito da temperatura em três 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 outra contendo quase na totalidade PP e PE (e menos de 1% de PS) utilizando um reactor de leito fluidizado com capacidade para processar 1 a 2 kg/h de mistura. Utilizaram temperaturas de pirólise entre 545 e 750°C e tempos de residência de 2,3 a 3 segundos. A percentagem dos produtos gasosos aumentou com a temperatura desde 27% a 545°C até 73% a 750°C. A fracção líquida variou inversamente, entre 44% a 545°C até 19% a 750°C. Em relação à composição da fracção gasosa, os autores verificaram que era constituída maioritariamente por eteno e propeno (cerca de 60% do total de gases), 8 a 14% de metano e 7 a 9% de 1,3-butadieno. Também foi identificada a presença de butano e etano. A fracção líquida consistia em alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Os compostos aromáticos que os autores identificaram foram maioritariamente benzeno, tolueno, xileno e estireno, cujo valor dependia da percentagem de PS na mistura.

Demirbas ([50], [51]) 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°C para 527°C; no entanto, quando a temperatura aumentou posteriormente de 527°C para 602°C, o autor detectou um ligeiro aumento na concentração destes compostos. A concentração de alcenos, aromáticos e naftenos aumentou sempre com o aumento de temperatura.

A influência da temperatura de reacção na pirólise de uma mistura de 90% PEAD e 10% de PS também foi estudada recentemente por Miskolczi et al. [74], utilizando temperaturas de 410, 430 e 450°C. Estes autores verificaram um aumento da percentagem de compostos líquidos e gasosos com o aumento deste parâmetro.

Também na sua composição observaram essa influência, uma vez que, nos gases, a concentração dos produtos da degradação térmica do PEAD (hidrocarbonetos com dois e quatro átomos de carbono) aumentaram com a temperatura enquanto que a do metano diminuiu. Os autores explicaram esta observação com a diferença de energias de activação dos dois polímeros, pois o PS apresenta uma energia de activação menor que a do PEAD portanto a temperaturas mais baixas a quebra da cadeia de PS foi mais favorecida do que a de qualquer outro polímero existente na mistura. Com o aumento da temperatura os produtos provenientes da degradação do PEAD aumentaram enquanto que os do PS diminuíram, por isso os produtos da degradação do PS estavam presentes em maiores concentrações a baixas temperaturas e os do PEAD a temperaturas mais elevadas. Esta tendência foi verificada também na composição dos líquidos, uma vez que foi observado um aumento na percentagem de alcanos e alcenos e uma diminuição significativa na de compostos aromáticos com o aumento da temperatura.

Wong e Broadbelt [75] 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 o seu 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, contudo 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 PS se tornar predominante.

Bockhorn et al. [76] observaram resultados semelhantes 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. 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 hidrogenados a partir do PS. Com base nestes resultados os autores referiram que era provável terem ocorrido reacções de transferência de hidrogénio do PE para o PS.

Paula Costa [33] estudou o efeito das condições experimentais na pirólise de PE, PS e PP individualmente, e posteriormente em misturas destes plásticos. As reacções de pirólise realizaram-se no mesmo equipamento que as deste trabalho, e as condições que a autora considerou optimizarem o processo para estes três polímeros foram escolhidas para serem as condições a utilizar na pirólise das suas misturas. De entre as várias misturas estudadas, existiu uma de interesse maior para a comparação com este trabalho, devido à sua semelhança. Tratou-se de uma mistura de 60% PE, 20% PS e 20% PP, muito semelhante à composição da mistura de plásticos utilizada no presente trabalho, que como já se referiu procura simular a constituição dos resíduos plásticos presentes nos RSU: 56% de PE, 27% de PP e 17% de PS. As condições experimentais utilizadas pela autora também foram semelhantes às deste trabalho: temperatura de reacção de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reacção de 30 minutos, tendo obtido rendimentos de produtos de cerca de 75% de líquidos, 8% de gases e 7% de sólidos (m/m). Em relação à composição das fracções, a autora observou que a fracção gasosa era constituída por cerca de 83% de alcanos e 17% de alcenos (v/v), com o metano a ser o constituinte principal com 35%, seguido do etano com 28% e do propano com 16% (v/v). Em relação à composição da fracção líquida, obteve resultados de 60% (v/v) de alcanos (de C₅ a C₁₆ com a concentração a diminuir com o número de carbonos), 27% de aromáticos (maioritariamente tolueno e etilbenzeno, produtos da degradação do PS) e 13% de alcenos (também de C₅ a C₁₆ com a concentração a diminuir com o número de carbonos). Não foram detectados alcanos cíclicos nem ramificados em quantidades significativas (menos de 1% do total).

2.5.4 Pirólise de biomassa vegetal

É possível identificar três tipos de biomassa vegetal: biomassa florestal, agrícola e aquática. Este trabalho foca a utilização específica de um resíduo de um produto de origem florestal, o pinho, como tal esta discussão incidirá sobre a utilização da biomassa florestal (tipicamente, madeira).

A biomassa vegetal é tradicionalmente valorizada mais por processos de combustão, com tecnologias já bem implementadas comercialmente, mas que apresentam rendimentos de obtenção de calor e/ou energia (através da utilização imediata dos gases de combustão em turbinas ou caldeiras) tipicamente baixos (cerca de 30% de rendimento global de produção de energia eléctrica). Também existem já algumas instalações de gasificação da biomassa, processo que tem a vantagem de produzir um gás combustível que, embora tenha um PCS inferior ao gás natural, é mais fácil de manusear que a biomassa sólida de origem, tem uma combustão mais completa e por isso mais limpa e apresenta rendimentos de transformação em electricidade bastante mais elevados que a combustão directa de biomassa (pode atingir rendimentos de 80%) [43].

Contudo a madeira apresenta duas desvantagens principais que diminuem o rendimento nestes dois processos: pode apresentar quantidades elevadas de água (20 a 50%, dependendo do tempo decorrido entre o corte e utilização e apresenta-se com formas e tamanhos variáveis, com uma densidade baixa.

O presente trabalho trata de um terceiro processo de conversão da biomassa, que é também importante nos dois processos descritos acima, já que a pirólise é sempre a primeira etapa que toma lugar quer na combustão, quer na gasificação embora nestes casos seja seguida de uma oxidação dos seus produtos primários, total ou parcial (limitando a quantidade de oxigénio disponibilizado na gasificação), respectivamente [28].

No Quadro 2-3 encontram-se os rendimentos tipicamente atingidos por diferentes métodos de pirólise da madeira [43].

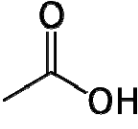
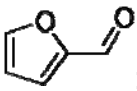

Quadro 2-3: Rendimentos de produtos típicos obtidos por diferentes métodos de pirólise de madeira.

	Líquidos	Carbonizado (sólidos)	Gases
Pirólise Rápida	75%	12%	13%
Carbonização (Pirólise Lenta)	30%	35%	35%
Gasificação	5%	10%	85%


Nos estudos desenvolvidos sobre a pirólise de biomassa vegetal, e dos seus componentes individualmente, em condições de pirólise rápida [43], foram obtidos

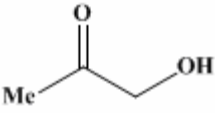
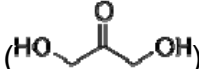
produtos líquidos de valor acrescentado, que podem ser utilizados em variadas aplicações industriais. O líquido resultante, designado por bio-óleo, é uma mistura extremamente complexa de compostos, que podem chegar aos 200. Devido a ser constituído predominantemente por compostos polares ele é miscível com álcoois como o metanol e o etanol mas imiscível em hidrocarbonetos.

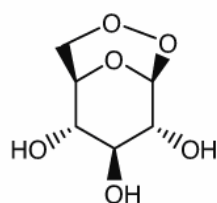
No entanto são conhecidos os principais produtos da decomposição termoquímica na ausência de oxigénio da hemicelulose (que é o primeiro componente a decompor-se entre 200°C e 260°C [77]):

- Ácido Acético : usado como solvente, e na produção de borracha, plásticos, fibras de acetato, fármacos e químicos para fotografia.
- Furfural : utilizado na síntese do furano, como solvente para a nitrocelulose e como fungicida e herbicida.
- Furano : usado na síntese de tetrahydrofurano (THF), um solvente orgânico comum, na produção de nylon, etc.

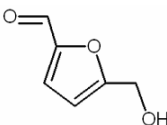
da celulose (cuja degradação ocorre entre 240°C e 350°C [77]):

- Formaldeído: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$ - gás utilizado na produção de polímeros sintéticos, nomeadamente resinas termoendurecíveis, bem como matéria prima na produção de outros produtos químicos, como cosméticos, tintas ou explosivos.
- Hidroxiacetaldeído (2-hidroxietanal):  - tem a particularidade de ter sido o primeiro hidrato de carbono (açúcar, neste caso um diose) identificado no espaço (2004), é um intermediário no metabolismo de carboidratos mais complexos e proteínas.


- Acetol (Hidroxiacetona):  - é um hidrato de carbono simples (triose); o seu derivado dihidroxiacetona () é utilizado nos cremes bronzeadores de solário.
- Levoglucozano (1,6 - Anidro - β - D - Glucopirranose):




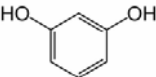
utilizado em várias aplicações [43] como: produção de fármacos, pesticidas, herbicidas/reguladores de crescimento das plantas, oligossacáridos, dextrinas.


- 5 - Hidroximetilfurfural:  (derivado do furfural, que por sua vez é o derivado 2 aldeído do furano) – a oxidação deste composto em ácido furan-2,5-dicarboxílico permite a sua utilização em alternativa ao ácido tereftálico como monómero na produção de PET. Também está a ser estudado o seu papel no tratamento da anemia falciforme , para além de ser considerado individualmente como um potencial biocombustível [13].

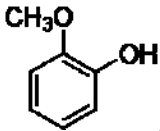
, e da lenhina, que devido à sua complexidade estrutural, forma um enorme leque de produtos (pequenas quantidades de fenóis monoméricos, mas sobretudo fragmentos oligoméricos) e forma a fracção mais pesada do bio-óleo (é o último componente a degradar-se, entre 280°C e 500°C [77]) :

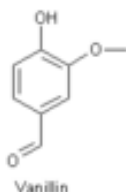
- Fenol (designação mais antiga: ácido carbólico) , usado como anti-séptico, anestésico oral, na produção de fármacos (p.e. aspirina), resinas sintéticas (p.e. Bakelite, com o formaldeído), e herbicidas; e seus derivados:

- Catecol (ou pirocatecol)  , usado como químico na revelação de filmes.

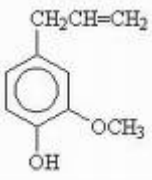
- Resorcinol 

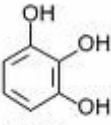
- Hidroquinona:  , também usado na revelação de filmes e como anti-oxidante.

- Guaiacol (2-metoxifenol):  , usado como expectorante, anti-séptico, e anestésico local.

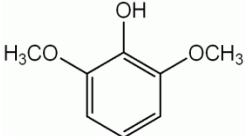


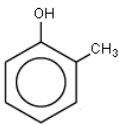
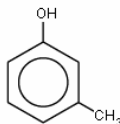
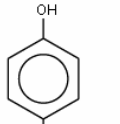
- Baunilha (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) : usada em perfumes, fármacos e principalmente como aditivo de alimentos.

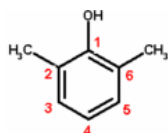
- Engenol (derivado 4-alil do guaiacol)  :

- Ácido pirogálico 

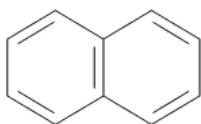
- Siringol (2,6-dimetoxifenol, derivado 1,3-diétermetílico do ácido

pirogálico):  , contribui para o aroma característico das comidas cozinhadas tradicionalmente em fornos de lenha.

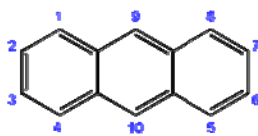
- Cresol    : usados na produção de resinas e como desinfetantes.



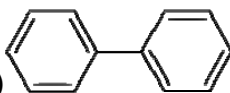
- Xilenol (dimetil fenol) e isómeros: usados como pesticidas e na produção de antioxidantes e resinas sintéticas.
 - Trimetil fenol: usados em síntese orgânica, fármacos e produtos eletrônicos.
 - Outros derivados alquilo do fenol.
- Produtos oligoméricos, principalmente em que o anel benzênico se polimeriza:



- Naftaleno : usado tradicionalmente como repelente de traças, na produção de tintas, solventes e explosivos.



- Antraceno : é utilizado na produção artificial do corante vermelho alizarin, de conservativos da madeira, insecticidas e materiais de revestimento.



- Bifenil (limoneno) : produto de partida de BFCs (bifenis poli clorados), que foram usados como fluidos dielétricos e agentes de transferência de calor. Também é um intermediário na produção de outros compostos orgânicos como emulsificantes, clarificadores ópticos, produtos para protecção de colheitas e plásticos.

A composição de um bio-óleo (produzido por pirólise rápida de biomassa celulósica) comercializado por uma empresa canadiana (Dynamotive) [78] é apresentada no Quadro 2-4. Para além dos produtos mencionados, com valor comercial também é formada água em proporções variáveis, devido quer à humidade residual da biomassa, quer à hidrogenação dos grupos hidróxilos na estrutura da lenhina [79].

Quadro 2-4: Composição do bio-óleo produzido pela Dynamotive.

% (m/m)	Mistura de Pinho/Abeto (53/47) sem casca
Água	23,4
Lenhina e sólidos insolúveis em Metanol	24,9
Celubiosano	1,9
Glioxal	1,9
Hidroxiacetaldeído	10,2
Levoglucosano	6,3
Formaldeído	3,0
Ácido Fórmico	3,7
Ácido Acético	4,2
Acetol	4,8

No Quadro 2-5 compara-se a composição química de três tipos de óleo de pirólise com a de um gasóleo de aquecimento típico.



Figura 2-29: Exemplo da fracção líquida dos produtos da pirólise rápida de biomassa (bio-óleo).

Quadro 2-5: Composição química de três tipos de óleo de pirólise e de um gasóleo de aquecimento.

% (m/m)	Gasóleo de Aquecimento	Bio-óleo da Universidade de Waterloo [80]	Bio-óleo Dynamotive [78]	Bio-óleo da Universidade de Raiano [80]
C	87,3	52,6	45	66
H	12,6	6,5	6	7,2
O	0,04	40,8	46	26
N	-	nd	<0,3	0,8
S	0,22	nd	<0,06	<0,1
Proporção H/C	1,73	1,48	1,6	1,31
PCS (MJ/kg)	45	-	19	-
Densidade (kg/l)	0,87	nd	1,25	1,2

nd: não determinado

O principal problema referido na literatura acerca da utilização deste bio-óleo como combustível é o seu elevado teor em oxigénio. De facto, apesar das vantagens que apresenta a nível de maior facilidade de manuseamento e densidade energética (comparado com o resíduo sólido de partida), para além de ser um aproveitamento de um resíduo, a alta concentração de oxigénio e de água implica um menor poder calorífico que o gasóleo de aquecimento. Para além disso, muitas vezes o óleo resultante da pirólise vem contaminado com partículas sólidas devidas à areia usada no leito fluidizado ou ao resíduo carbonoso. Também o alto conteúdo em ácidos carboxílicos faz com que este produto apresente um pH da ordem dos 2-3, o que pode provocar problemas de corrosão. A água presente também faz com que os bio-óleos sejam imiscíveis com os combustíveis tradicionais, compostos por hidrocarbonetos apolares.

Assim, um dos principais objectos de investigação actual sobre estes produtos é o seu melhoramento, através de processos catalíticos, físicos ou químicos, de modo a permitir a sua utilização não só como combustível de aquecimento em caldeiras, substituindo o fuelóleo, mas também em aplicações mais exigentes como combustível automóvel ([43], [83], [84]).

2.5.5 Pirólise de misturas de plásticos e biomassa

São praticamente inexistentes na literatura referências ao estudo da pirólise conjunta de plásticos e biomassa. As excepções encontradas dizem respeito ao trabalho de Sivakumar et al. [81] que estudou a co-pirólise de resíduos de papel e outros resíduos lenhocelulósicos com resíduos de plástico, mas usando condições muito diferentes das utilizadas neste trabalho: utilizou um catalisador aquoso alcalino e monóxido de carbono como gás, para além de utilizar altas pressões e o seu objectivo ser a integração desta mistura no processamento (liquefacção) do carvão.

Outro trabalho encontrado foi o de Blasi [82], mas este autor apenas faz uma modelação de parâmetros cinéticos da pirólise de misturas destes dois tipos de resíduos, sem apresentar valores experimentais.

2.5.6 Processos utilizados comercialmente

A maioria dos processos de pirólise utilizados comercialmente actualmente centram-se na liquefacção do carvão ou, no que diz respeito a resíduos, na reciclagem de pneus (visto serem também polímeros, de borracha). Existem algumas instalações de pirólise rápida de biomassa, e poucas de pirólise de resíduos de plástico.

A companhia norte-americana Conrad Industries [36] opera uma instalação de demonstração de pirólise, maioritariamente aplicada a pneus, mas que também já fez estudos com plásticos puros. No Quadro 2-6 apresentam-se os valores energéticos das fracções obtidas pela recuperação de diferentes tipos de resíduos, entre eles os utilizados neste trabalho.

A companhia Ande Scienific [36] encontra-se a desenvolver um “Sistema Contínuo de Pirólise de Pneus” através do qual pretende produzir (em %m/m) 35% de resíduo carbonoso, 12% de aço (presente na malha do pneu), 36% de líquido e 17% de gás.

Quadro 2-6: PCS de produtos recuperados pelo processo de Conrad.

Resíduo	Gás de Síntese (MJ/m ³)	Bio-Óleo (MJ/kg)	Resíduo Carbonoso (MJ/kg)
Borracha de Pneu	55,9	42,1	27,9
PE	63,3	41,9	-
PP	59,6	41,9	-
Poliéster	16,8	37,2	-
Madeira	16,8	33,7	27,9
Composto	16,0	-	16,3
CDR (RSU)	18,6	-	-

2.6 Justificação do trabalho realizado

Actualmente, existem três alternativas para o destino final de resíduos de plástico, para além dos aterros sanitários; (i) reciclagem mecânica por fusão e regranulação de plásticos usados, (ii) reciclagem da matéria-prima (ou química) e (iii) recuperação da energia. A reciclagem mecânica é limitada tanto pela baixa pureza dos resíduos poliméricos como pelo mercado limitado para os produtos reciclados. Os polímeros reciclados só têm aplicações comerciais quando os resíduos de plástico foram separados previamente por resina. Plásticos mistos reciclados só são usados em aplicações de reduzido grau de exigência. Por outro lado a recuperação de energia por incineração, embora sendo uma alternativa eficiente para a remoção de resíduos sólidos, é alvo de preocupação por parte da opinião pública devido ao agravamento da poluição atmosférica pelos seus gases de combustão. Também tem havido alguma controvérsia devido à possível relação entre a formação de dioxinas e a presença de resinas contendo cloro na corrente de resíduos.

Como consequência destas desvantagens a reciclagem da matéria-prima surge como uma hipótese potencialmente interessante, baseada na conversão de resíduos plásticos em produtos químicos de valor acrescentado, úteis como combustível ou matéria-prima para a indústria química. A ruptura e degradação das cadeias de polímeros podem ser promovidas pela temperatura, agentes químicos, catalisadores, etc.

No presente trabalho estudou-se o efeito do uso de plásticos misturados com biomassa no processo de pirólise, em condições de pirólise lenta. Como se viu nos capítulos 2.5.4 e 2.5.6, a maioria dos trabalhos realizados sobre a pirólise de biomassa e as instalações comerciais em funcionamento baseiam-se na pirólise rápida em que os principais produtos são líquidos. Na pirólise lenta, a produção de líquidos é reduzida.

Devido à maior facilidade de transformação dos plásticos em líquidos, mesmo em condições de pirólise lenta, e tentando obter vantagens da presença de um líquido no meio reaccional (os produtos líquidos primários da pirólise do plástico, que melhoram a transferência de massa e de calor), procurou-se melhorar a pirólise de biomassa em condições de pirólise lenta (utilizadas na parte experimental deste trabalho).

Também a inexistência de trabalhos experimentais sobre a pirólise conjunta destes dois tipos de resíduos (salvo as excepções referidas em 2.5.5) foi um factor preponderante para a realização deste trabalho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

Foram utilizados os três tipos de resíduos de plástico (Figura 3-1), que aparecem em maior percentagem nos RSU: PS, PP e PE, adquiridos a uma fábrica de reciclagem. Estes plásticos apresentavam uma granulometria entre 0,8 cm e 1 cm. Uma vez que o objectivo do presente trabalho foi o estudo do efeito das condições experimentais de pirólise de misturas de plásticos e de biomassa vegetal (pinho), optou-se por utilizar uma mistura destas três resinas com as mesmas proporções com que elas ocorrem nos RSU (tendo em conta só estas três resinas, numa base de 100% de plásticos, 56% de PE, 27% de PP e 17% de PS).

Foi utilizado um resíduo de pinho, com granulometria de 1 a 2,5 mm, cuja composição é apresentada no Quadro 3-1.



Figura 3-1: Aspecto da granulometria dos materiais utilizados.

Quadro 3-1: Análise do pinho utilizado.

Análise Elementar (%m/m) (ssc)		Análise Imediata (%m/m)	
Carbono	51,6	Carbono Fixo	13,6
Hidrogénio	4,9	Voláteis	74,5
Azoto	0,9	Cinzas	0,3
Enxofre	nd	Humidade	11,6
Oxigénio	42,6	PCS (MJ/kg ssc)	20,19

ssc: seco e sem cinzas; nd: não detectado.

3.2 Ensaio de Termogravimetria

Nos ensaios de TGA (“Thermo-Gravimetric Analysis”), ou Análise Termogravimétrica (ATG), analisa-se a perda de massa de uma amostra que é sujeita a aquecimento. Foi utilizado um TGA da Rubotherm apresentado na Figura 3-2, cuja representação esquemática é apresentada na Figura 3-3. Foram feitos ensaios para a determinação das curvas de decomposição térmica na presença de um gás inerte (azoto) dos materiais a utilizar nos subsequentes ensaios de pirólise (PE, PP, PS, pinho e mistura dos plásticos com pinho).



Figura 3-2: Equipamento utilizado nas análises de TGA.

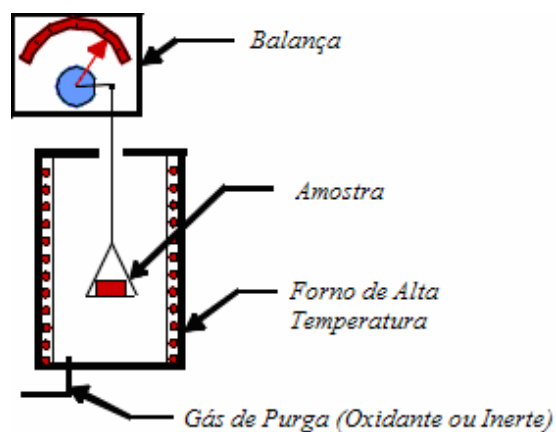


Figura 3-3: Esquema de um TGA.

3.3 Ensaaios de Pirólise

Os ensaios de pirólise foram realizados numa autoclave (AC) de 1 litro, fabricada em liga Hastelloy C276, da Parr Instruments modelo 4571 (Figura 3-4). As condições máximas de temperatura e pressão que este equipamento suporta são 500°C e 34 MPa, respectivamente. A operação da autoclave é controlada por um controlador PID Parr 4843.



Figura 3-4: Autoclave utilizada nos ensaios de pirólise.

Na Figura 3-5 apresenta-se um exemplo da mistura utilizada nos ensaios .



Figura 3-5: Exemplo de uma mistura utilizada nos ensaios de pirólise: 30% de pinho e 70% de plásticos (56% PE, 17% PS e 27% de PP).

A Figura 3-6 apresenta o esquema da instalação experimental usada.

O procedimento experimental para cada ensaio é seguidamente descrito:

- 1 – A autoclave era carregada com 100g da mistura a pirolisar;
- 2 – A autoclave era fechada e o ar remanescente removido com passagem de azoto;

- 3 – A autoclave era pressurizada, com azoto, à pressão inicial desejada.

Os ensaios decorreram desde o período de aquecimento até ao patamar de temperatura de pirólise desejada, que era mantida através do sistema de arrefecimento durante o tempo pretendido. Foram recolhidos os valores de temperatura e pressão de 5 em 5 minutos, na rampa, e de minuto em minuto perto e durante o patamar de temperatura. A velocidade de aquecimento, até ao patamar, variou com a composição da mistura do ensaio, tendo apresentado um valor médio de cerca de 4,6°C/min.

A Figura 3-7 apresenta um exemplo das curvas de pressão e temperatura obtidas nos ensaios.

Após o período desejado para cada ensaio (à temperatura de pirólise), o aquecimento era desligado e a água de arrefecimento ligada a 100%.

Quando os produtos da reacção atingiam a temperatura ambiente os gases eram medidos através de um contador e recolhidos num saco para posterior análise por Cromatografia Gasosa e para determinação da sua densidade.

Por fim, abria-se a autoclave e pesava-se o seu conteúdo final. Os hidrocarbonetos líquidos foram recolhidos e pesados para posterior destilação em três fracções que seriam então analisadas por cromatografia gasosa acoplada com espectrómetro de massa, para identificar os produtos principais.

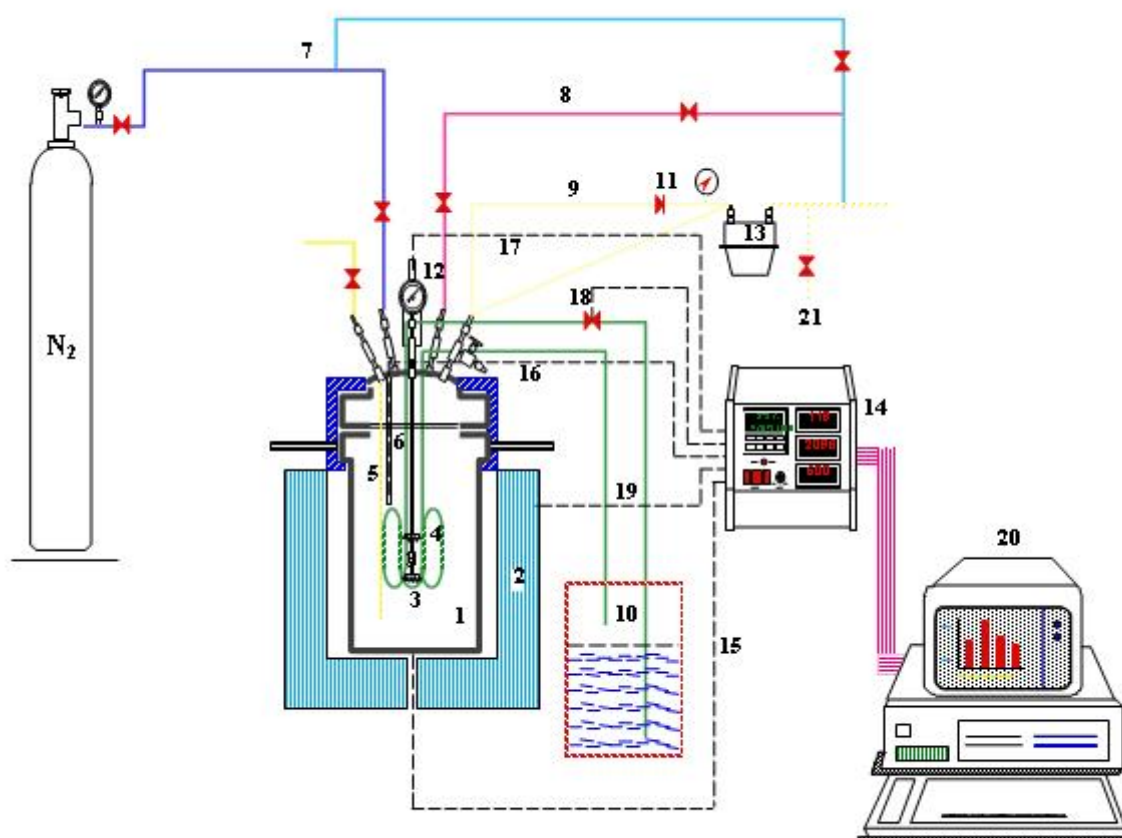


Figura 3-6: Representação esquemática da instalação de pirólise.

Legenda: 1 – Autoclave; 2 – Forno de Aquecimento; 3- Agitador; 4 – Serpentina de arrefecimento; 5 – Tubo de recolha de líquidos; 6 – Baínha do termopar; 7 – Tubagem para entrada dos gases; 8 – Tubagem de escape (disco de rotura); 9 – Tubagem de saída dos gases; 10 – Banho de Arrefecimento; 11 -Redutor de pressão; 12 – Manómetro; 13 – Contador de gases; 14 – Controlador; 15 – Circuito de leitura da temperatura do forno; 16 – Circuito de leitura da temperatura da autoclave; 17 – Circuito de leitura e actuação da agitação; 18 – Circuito de actuação na válvula da água de refrigeração; 19 – Circuito de actuação na potência de aquecimento do forno; 20 – Computador para leitura, armazenamento e actuação no processo; 21 – Recolha de Gases.

A fracção sólida foi recolhida e pesada para posterior extracção com solventes dos líquidos embebidos.

Os resultados são apresentados na forma de rendimento em líquidos, gases e sólidos para cada ensaio, bem como a sua composição qualitativa.

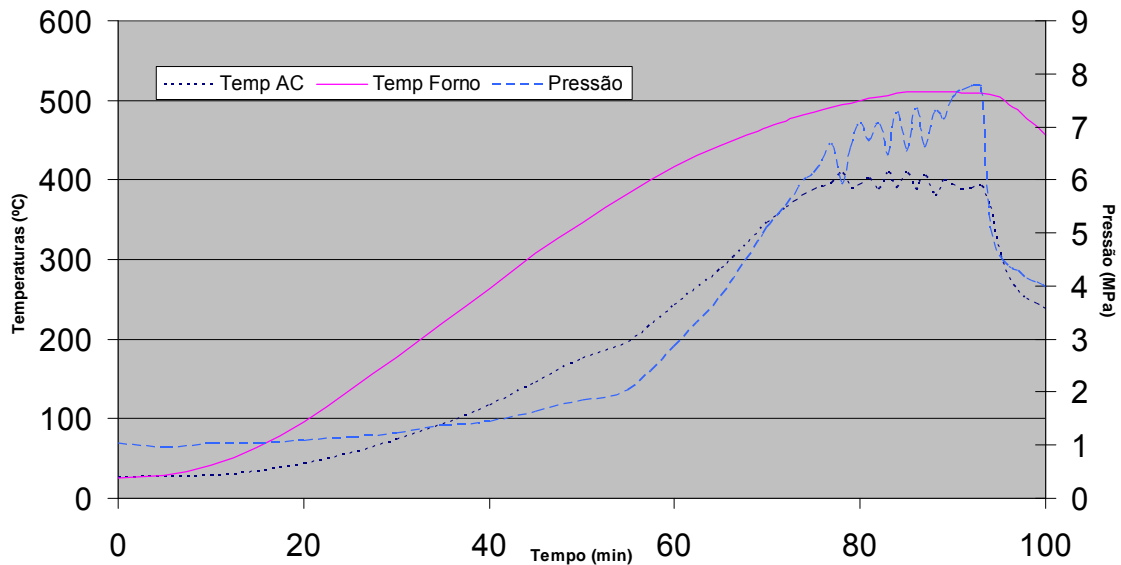


Figura 3-7: Curvas de aquecimento e de pressão típicas obtidas nos ensaios de pirólise.
Condições do ensaio: Pressão inicial – 1,02 MPa, temperatura de reacção - 400°C, tempo de reacção – 15 minutos, composição da mistura - 30% Pinho, 70% mistura de plásticos.

3.4 Análise dos produtos obtidos

3.4.1 Gases

3.4.1.1 Medição da Massa Volúmica

A massa volúmica (densidade) dos gases recolhidos foi determinada pela Norma IP 59 – Método C [85] utilizando o equipamento apresentado na Figura 3-8.

O princípio em que este método se baseia é o de que o tempo que volumes iguais de gases 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 (de referência), pode utilizar-se a equação (1) [86].

$$\frac{d_A}{d_B} = \frac{t_A^2}{t_B^2} \quad (1)$$

em que d_A e d_B são as densidades do gás a determinar A e do gás de referência B e t_A e t_B os respectivos tempos que demoram a escoar no aparelho.



Figura 3-8: Densímetro utilizado na medição da densidade dos produtos gasosos.

Mas se entrarmos em conta com o facto que os gases A e B estão saturados de vapor de água, então a equação anterior transforma-se na equação (2), mais rigorosa devido ao factor correctivo do vapor de água [86].

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

Em que:

P_v – Pressão de vapor de água em mmHg à temperatura T do ensaio.

P – Pressão atmosférica em mmHg

O gás de referência B que foi utilizado foi o ar comprimido, cuja densidade d_B à temperatura de ensaio foi calculada através de valores tabelados.

3.4.1.2 Cromatografia gasosa capilar

Os gases foram posteriormente analisados por cromatografia em fase gasosa, para determinar o seu teor em hidrocarbonetos, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto. Para esta análise foi utilizado um cromatógrafo Hewlett-Packard 6890 (Figura 3-9), equipado com duas colunas de enchimento, uma Molecular Sieves 5 A para a determinação do azoto, hidrogénio e metano e uma Porapak Q para a determinação de hidrocarbonetos constituídos por dois a cinco átomos de carbono e para o CO e o CO₂.



Figura 3-9: Cromatógrafo utilizado nas análises de amostras gasosas.

Este aparelho está equipado com uma válvula de amostragem de gases e com dois detectores, um DIC (Detector de Ionização de Chama “*FID*”) e um DCT (Detector de Condutividade Térmica “*TCD*”) 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 (estabelecido através do tempo de retenção característico de cada um) na amostra com a área do pico desse composto nas misturas de calibração.

Para o cálculo da distribuição relativa dos compostos presentes nas amostras gasosas foi primeiro descontada a percentagem de oxigénio observada visto esta ser resultante de contaminação com ar. Depois foi calculado o efeito da diluição em azoto (gás inerte utilizado na pressurização dos ensaios de 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. Foi também calculada a massa de cada composto individual na amostra através da densidade tabelada e

ajustada à temperatura de recolha, e foi verificado que este método apresentou resultados semelhantes à determinação da densidade pelo método do densímetro descrito anteriormente.

A partir da composição volumétrica dos gases obtida das análises cromatográficas, determinou-se o poder calorífico superior (PCS) dos gases através da média ponderada dos PCS de cada composto.

Também foi calculado o Índice de Wobbe (valor proporcional ao calor introduzido num queimador a uma pressão constante), a qual é uma medida padrão de comparação entre gases combustíveis. Este índice é calculado pela equação (3) [33]:

$$IW = \frac{PCS}{\sqrt{\text{densidade relativa ao ar}}} \quad (3)$$

3.4.2 Líquidos e sólidos

Em relação aos restantes produtos da pirólise, os líquidos (quando presentes) foram separados dos sólidos por decantação e fraccionados por destilação segundo as normas NP 1336 [87] e ASTM D86 [88].

Na Figura 3-10 está representado o equipamento utilizado para esta operação.

A primeira fracção foi constituída pelos compostos que destilaram desde a temperatura ambiente até 150°C, a segunda pelos que destilaram desde os 150°C até 270°C, e a terceira fracção, muito viscosa e muitas vezes sólida à temperatura ambiente, era constituída pelos compostos mais pesados que não destilaram até 270°C.



Figura 3-10: Destilador utilizado na separação do líquido recolhido em três fracções.

Os líquidos embebidos na fracção sólida da pirólise foram extraídos com solventes: primeiro com diclorometano (CH_2Cl_2 , DCM), e numa segunda extracção com tetrahidrofurano (THF). Foi utilizado o extractor automático de Soxhlet representado na Figura 3-11. O procedimento consistiu em medir a perda de massa de uma amostra de 3 g do sólido mergulhada durante 3 horas (ou 5 para o THF) em 50 ml do solvente, enquanto este entrava em refluxo e extraía os compostos solúveis. A amostra húmida era, no final, colocada na estufa a 55°C e pesada no dia seguinte.



Figura 3-11: Extractor de Soxhlet automático utilizado nas extracções dos sólidos.

As duas primeiras fracções da destilação dos líquidos (os compostos mais “leves”) e os líquidos extraídos foram posteriormente analisados por cromatografia em fase gasosa de amostras líquidas, para quantificação de compostos e por espectrometria de massa, para identificação de compostos. Foi utilizado um GC/MS Trace MS da Thermo/Finnigan, apresentado na Figura 3-12.



Figura 3-12: Cromatógrafo associado a espectómetro de massa (GC/MS) utilizado na identificação de compostos nas amostras líquidas.

Na análise cromatográfica de quantificação foi utilizado um cromatógrafo HP 6890 (Figura 3-13) equipado com duas colunas capilares, uma PONA (dimetil polisiloxano) para a fracção mais leve e uma DB-5 ((5%-fenil)-metilpolisiloxano) para a segunda fracção e para as fracções obtidas na extracção. Este aparelho estava equipado com injector split/splitless, dois detectores DIC (um para cada coluna) e um amostrador automático. A quantificação dos compostos presentes nas amostras foi efectuada tal como para a análise cromatográfica dos gases, através da calibração com padrões com diferentes concentrações, apresentando tempos de retenção característicos e áreas de pico proporcionais às concentrações. Para a identificação de novos compostos foi utilizado um GC/MS, equipado com uma coluna equivalente às utilizadas no GC. Os picos mais relevantes que não correspondiam a compostos inicialmente identificados no GC puderam ser identificados (no GC/MS) e posteriormente quantificados por GC.



Figura 3-13: Cromatógrafo utilizado na quantificação dos compostos nas amostras líquidas.

O cálculo final em relação aos compostos líquidos envolveu a soma, para cada composto, das suas massas presentes em cada uma das quatro fracções utilizadas, entrando em conta com a quantidade total de cada uma dessas fracções.

Foi também calculado o PCS dos líquidos de pirólise, com base nas suas composições em termos de percentagem mássica de carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio, uma vez que nem a biomassa nem os resíduos plásticos, apresentaram indícios de enxofre (estas percentagens foram obtidas através da análise de CHN utilizando um detector Leco CHN 2000). Foi utilizada uma versão actualizada da fórmula de Dulong que foi proposta num trabalho recente de Channiwala [89], que recolheu dados experimentais do PCS de 200 espécies de biomassa e combustíveis fósseis e adaptou a fórmula de Dulong aos novos valores.

Utilizou-se a equação (4) para efectuar o cálculo do PCS:

$$\text{PCS (em MJ/kg)} = 0,3491C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0211 \text{ Cinzas} + 0,1005 S - 0,0151 N \quad (4)$$

em que as letras representam as fracções mássicas dos elementos obtidas por análise elementar.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Ensaio de TGA

Os resultados dos ensaios de TGA, bem como outras curvas existentes na literatura ([90], [91]) estão representados na Figura 4-1.

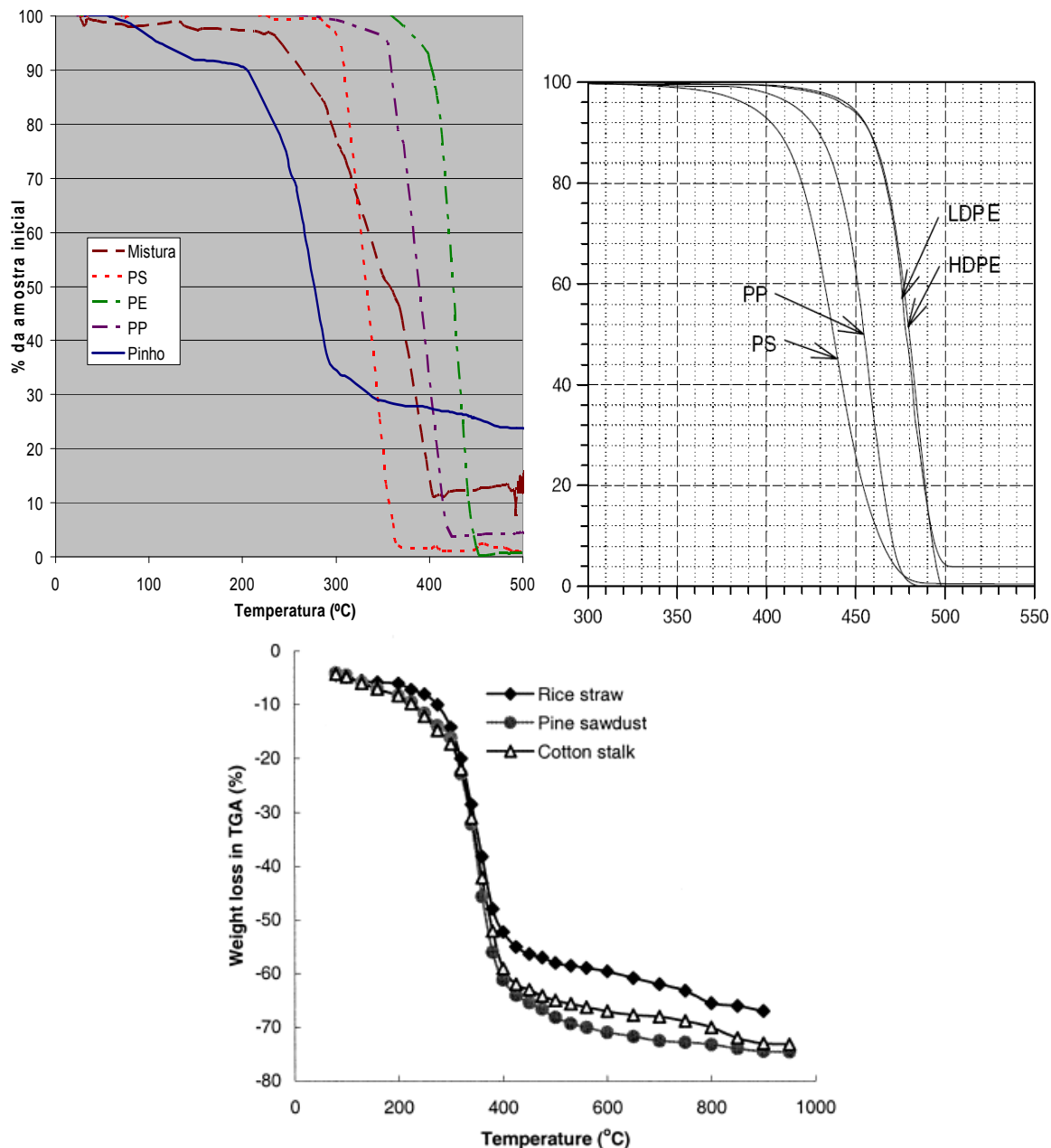


Figura 4-1: Curvas de perda de massa obtidas por TGA e comparação com a literatura.

Fontes: Plásticos - Lee et al. [90], Biomassa - Chen et al. [91].

A mistura utilizada no ensaio foi de 30% de pinho e 70% de mistura de plásticos (56% de PE, 27% de PP e 17% de PS).

Verifica-se que as curvas obtidas estão de acordo com as existentes na literatura para os mesmos materiais. O PE foi o polímero que se decompôs a uma temperatura mais elevada, em virtude da maior energia de ligação entre os seus monómeros por contraponto com o PS, que é o que apresenta uma energia de ligação menor (ver Figura 2-27). Esta menor energia de ligação do PS pode ser explicada pela presença do grupo fenil, que faz com que o carbono da ligação entre os monómeros seja terciário, e que a quebra da ligação produza um radical mais estável (pela presença do grupo substituinte fenil), do que no caso da quebra das ligações no PE, cujo radical resultante não é tão estável por não ter nenhum grupo substituinte no carbono da ligação [15]. Verifica-se também que enquanto os três plásticos se decompõem na totalidade, o pinho apresenta um resíduo sólido final correspondente a cerca de 25% da amostra inicial, e a mistura apresenta um comportamento de decomposição intermédio (fase inicial de desvolatilização até cerca de 250°C e resíduo sólido final de cerca de 14%).

4.2 Ensaio de Pirólise

Através da análise das curvas de temperatura e pressão obtidas nos ensaios de pirólise (a Figura 4-2 apresenta um exemplo), obtiveram-se os valores de velocidade de aquecimento de cada ensaio, até à temperatura de reacção (patamar). A média destes valores foi de 4,6 °C/min como já foi referido. De referir que as curvas de temperatura do forno (fonte externa de aquecimento) foram sempre idênticas, variando apenas nos 5/10 primeiros minutos devido a diferenças na temperatura ambiente. Portanto a velocidade de aquecimento do meio reaccional (medida no termopar incorporado na baínha da autoclave) dependeu apenas de velocidades de transferência de calor na mistura a pirolisar. Assim, observou-se que nos ensaios realizados apenas com a mistura de plástico escolhida (56% de PE, 27% de PP e 17% de PS) a velocidade de aquecimento foi maior (5,6 °C/min) do que os realizados apenas com pinho (3,1°C/min).

Assim, em termos de condições reaccionais utilizadas, o tipo de pirólise utilizado neste trabalho pode ser classificado como pirólise lenta (baixa velocidade de aquecimento, temperaturas baixas, inferiores a 450°C, e tempo de residência dos

produtos elevados). Contudo foram identificados certos produtos típicos da pirólise rápida de biomassa, como se discutirá adiante (capítulo 4.5.6).

Também se observou que havia uma altura no aquecimento (~60 min) que a curva de temperatura deixava de aumentar tanto, isto é a sua derivada diminuía, durante um período, após o qual voltava a aumentar de novo rapidamente (~70min). Ao mesmo tempo a curva da pressão, que até a esse ponto tinha aumentado pouco, revela um aumento abrupto, sugerindo a formação de gases. Estas variações sugerem que o meio reaccional absorveria o calor do forno transmitido pelas paredes, não para aumentar a sua temperatura (calor sensível) mas para usar essa energia em reacções endotérmicas e a subsequente formação de gases seria uma delas. O facto de este comportamento ter sido observado de um modo mais marcado em ensaios com maior percentagem de pinho (em que existiu maior formação de gás, como se verá adiante) reforça essa hipótese. As Figura 4-2 e Figura 4-3 exemplificam o comportamento descrito. A temperatura de ensaio neste caso foi atingida aos 92 minutos.

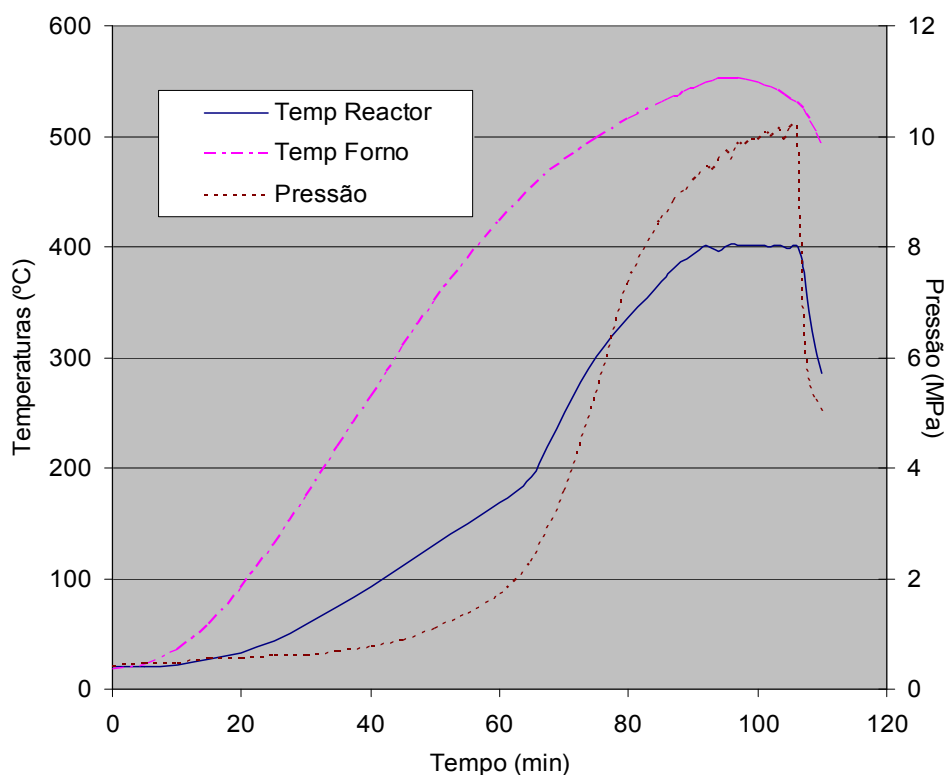


Figura 4-2: Ensaio realizado com 70% de pinho e 30% de mistura de plásticos, tempo de reacção de 15 minutos, temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

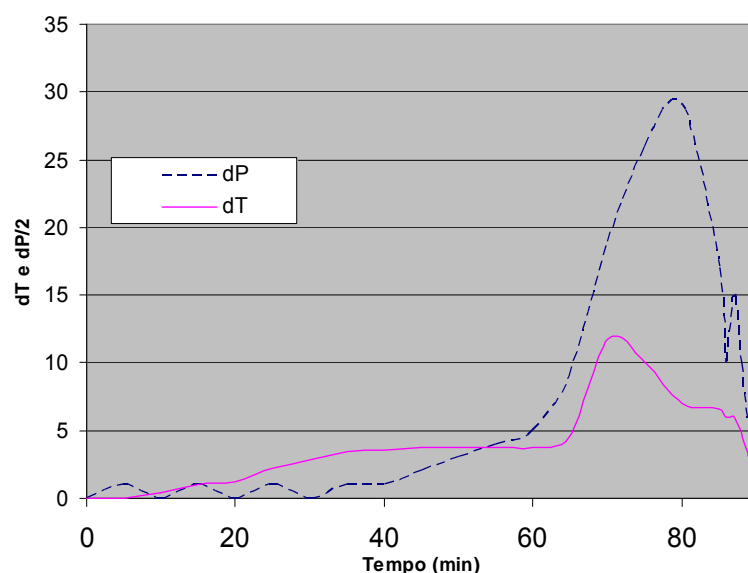


Figura 4-3: Curvas das derivadas da temperatura e da pressão, até à temperatura de reacção.

Durante o tempo de ensaio, a temperatura era mantida constante, mas a pressão subia ainda, embora com uma derivada menor que anteriormente, sinal de que ainda se formavam gases. Após o tempo de ensaio desejado, a mistura reaccional era arrefecida abruptamente. Todas as curvas manifestaram então a seguinte tendência: a primeira reacção ao arrefecimento (através da injeção de água na serpentina) era uma queda acentuada da pressão, enquanto que a temperatura não descia tanto inicialmente (Figura 4-4 e Figura 4-5).

Esta observação pode ser explicada pela condensação parcial dos gases formados (condensáveis) que liberta ainda um pouco de energia, uma vez que se trata de uma reacção exotérmica. Só no segundo minuto, a seguir à activação do arrefecimento, é que se notou uma maior descida da temperatura, enquanto que por sua vez a diminuição da pressão abrandava. De este ponto em diante, até à recolha dos produtos à temperatura ambiente, a pressão seguiria, aproximadamente, a evolução da temperatura, em termos da equação $P_2/P_1 = T_2/T_1$, uma vez que a mistura gasosa produzida encontra-se um pouco afastada das condições de gás ideal.

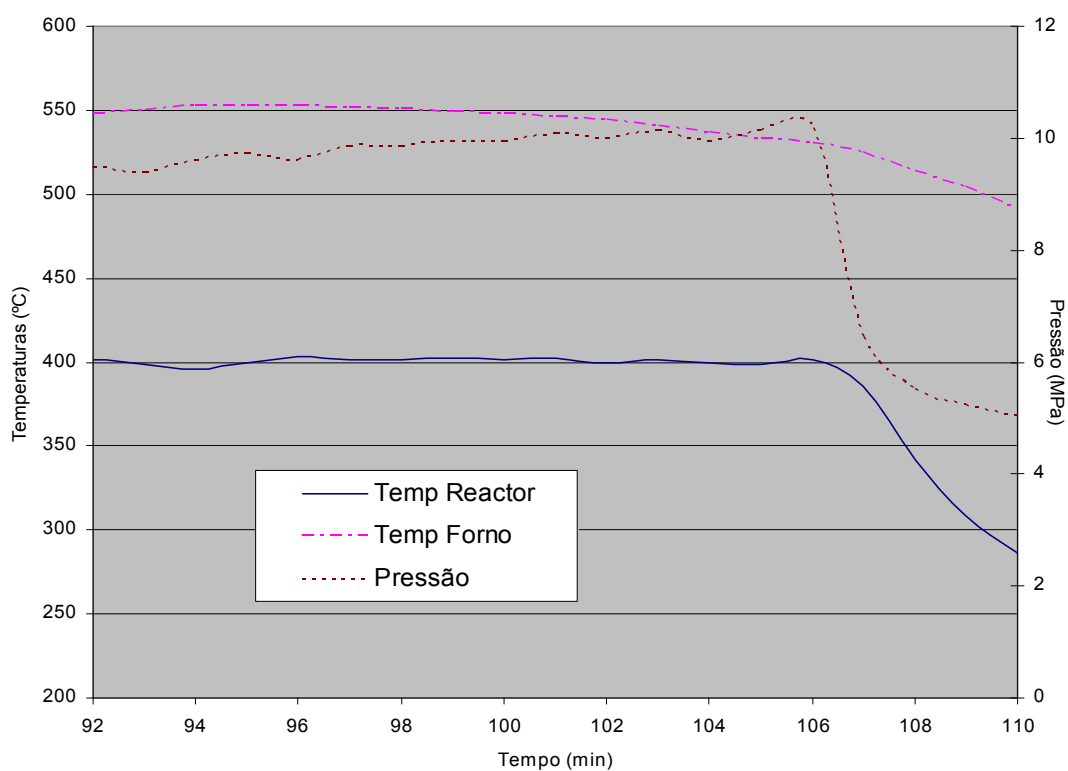


Figura 4-4: Curvas das temperaturas da autoclave, do forno e da pressão.

Mesmo ensaio que as figuras anteriores.

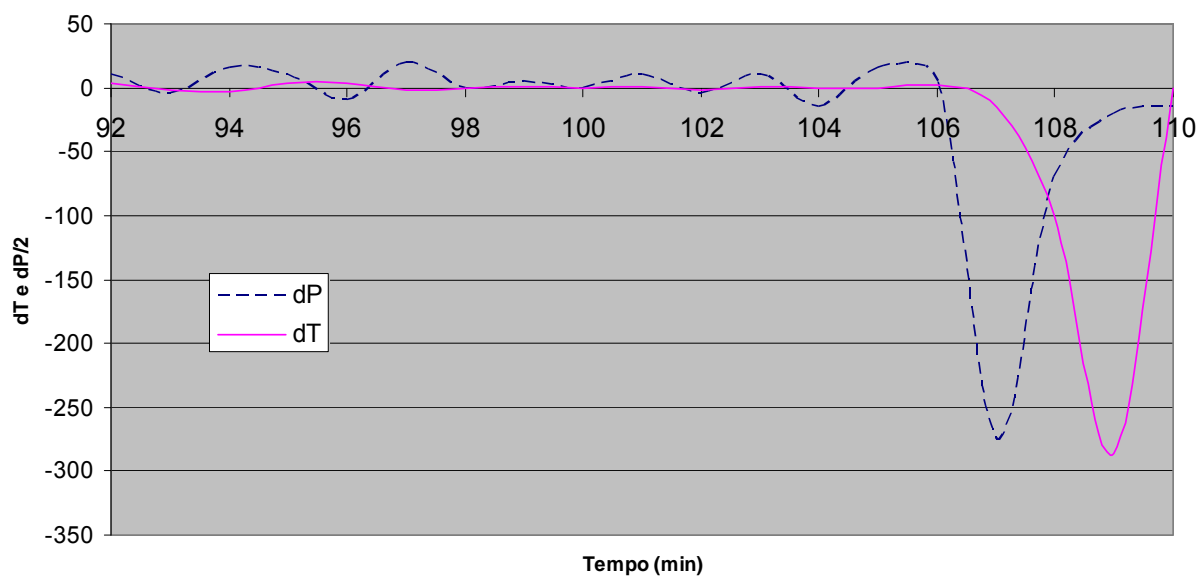


Figura 4-5: Curvas das derivadas da pressão e temperatura, ao longo do ensaio e no fim, com a activação do arrefecimento. Mesmo ensaio que as figuras anteriores.

4.3 Efeito das condições experimentais no rendimento global dos produtos

Como foi referido anteriormente, não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a pirólise de misturas similares à utilizada neste trabalho (pinho e plásticos). Discutir-se-ão, portanto, os resultados por comparação com os trabalhos existentes sobre a pirólise de misturas de plásticos ([15], [33], [36], [93], [94]) ou de biomassa vegetal ([28], [41], [95]), com as limitações decorrentes dessa comparação.

4.3.1 Efeito do tempo de reacção

No primeiro conjunto de ensaios fez-se variar o tempo de reacção para a sua optimização. Foi utilizada uma mistura com a seguinte composição (% mássicas): 30% de pinho, 39% de PE, 12% de PS e 19% de PP. Os resultados apresentados na Figura 4-6 foram obtidos a uma pressão inicial constante de 0,41 MPa, a uma temperatura de reacção de 420°C, e a tempos de reacção que variaram entre 5 e 30 minutos.

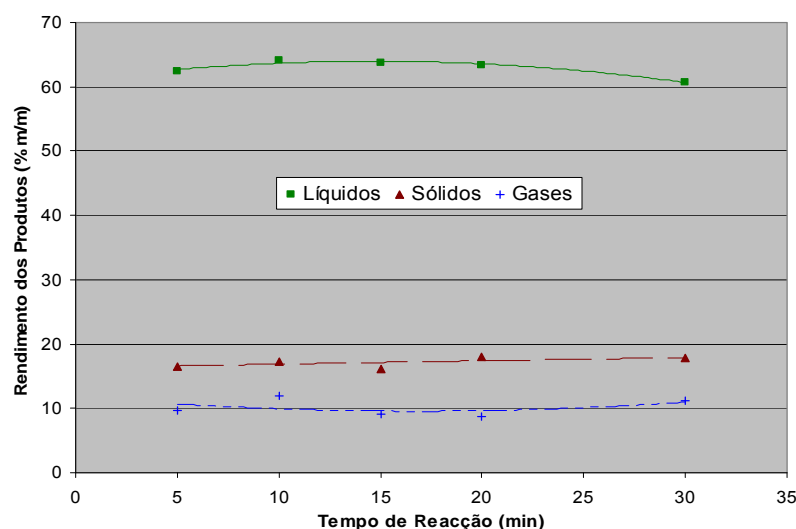


Figura 4-6: Variação do rendimento das três fracções, com cinco tempos de reacção diferentes.

Temperatura de reacção 420°C, pressão inicial 0,41 MPa e composição da mistura: 30% pinho, 39% PE, 12% PS e 19% PP.

Pode verificar-se que um aumento do tempo de reacção não alterou significativamente os rendimentos das fracções desejadas (líquidos e gases). Portanto, concluiu-se que o uso de tempos de reacção superiores a 15 minutos não se justificava, tendo sido escolhido este valor para os conjuntos de ensaios subsequentes. Não foi escolhido um tempo de reacção inferior devido ao erro associado a este parâmetro quando tempos de reacção inferiores a 10 minutos são

usados neste equipamento específico. Com efeito, devido à velocidade de aquecimento depender da mistura que se usa e da temperatura ambiente, os tempos de aquecimento até à temperatura de reacção variaram, e a utilização de tempos de reacção inferiores a 10 minutos iria resultar em erros experimentais que provocariam maiores desvios no parâmetro experimental que estava a ser estudado. No futuro poderá ser usado um tipo diferente de reactor que permita o uso de tempos de reacção inferiores sem aumentar o nível dos erros neste parâmetro. Ao estudar a influência deste parâmetro na pirólise de plásticos [33], Costa também não observou variações significativas nos rendimentos das fracções com o aumento do tempo de reacção.

4.3.2 Efeito da temperatura de reacção

No segundo conjunto de ensaios, cujos resultados estão apresentados na Figura 4-7 as condições experimentais utilizadas foram as seguintes: mistura reaccional de resíduos com a mesma composição do conjunto de ensaios anteriores (30% de pinho, 39% de PE, 12% de PS e 19% de PP), pressão inicial fixa de 0,41 MPa e tempo de reacção fixo de 15 minutos, enquanto que a temperatura de pirólise variou entre 350°C e 450°C.

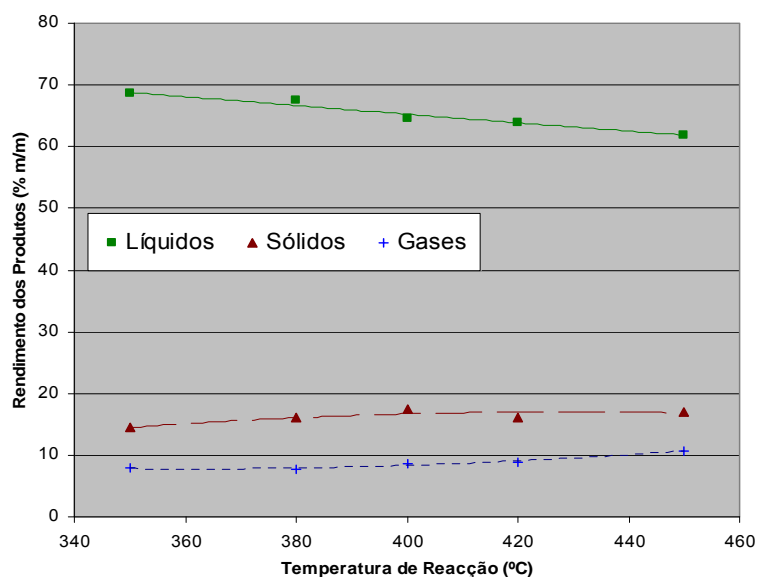


Figura 4-7: Variação do rendimento das três fracções, com cinco temperaturas de reacção diferentes.

Tempo de reacção optimizado de 15 minutos, pressão inicial 0,41 MPa e composição da mistura: 30% pinho, 39% PE, 12% PS e 19% PP.

Pode ser observado na Figura 4-7 que um incremento na temperatura de reacção parece diminuir o rendimento em líquidos e favorecer, ainda que de forma não muito significativa, a libertação de compostos gasosos e a formação de produtos sólidos. Da análise dos resultados optou-se por escolher uma temperatura intermédia de 400°C, uma vez que foi a esta temperatura que a soma dos rendimentos em gases e líquidos foi maximizada.

Embora não tenha estudado a influência deste parâmetro nas misturas que usou, Costa [33] verificou que o aumento da temperatura tinha maior influência na pirólise do PS individualmente, resultando no aumento da fracção sólida e diminuição da de líquidos. O aumento da temperatura de reacção também provocou um aumento (embora mais moderado) da fracção líquida da pirólise do PP, fruto de uma diminuição dos produtos sólidos. Segundo a autora, este parâmetro não pareceu ter influência nos rendimentos das fracções de PE, na gama de temperaturas estudadas (350°C-450°C).

4.3.3 Efeito da pressão inicial de ensaio

O terceiro conjunto de ensaios foi realizado a um tempo e temperatura de reacção fixos resultantes da selecção efectuada nos ensaios anteriores, 15 minutos e 400°C, respectivamente. Foi utilizada a mesma mistura reaccional de resíduos e fez-se variar, desta vez, a pressão inicial de 0,21 MPa até 1,03 MPa. Como se pode observar na Figura 4-8, um incremento da pressão inicial parece resultar numa tendência de diminuição dos produtos líquidos, embora não afecte consideravelmente o seu rendimento. O rendimento dos gases e dos sólidos parece não ser sensível ao aumento da pressão inicial. Os resultados apresentados na Figura 4-8 levaram à selecção de um valor de 0,41 MPa para a pressão inicial a utilizar nos conjuntos de ensaios subsequentes, visto ter sido o ensaio onde o rendimento de líquidos foi um pouco maior. De referir que o ensaio realizado com a pressão inicial de 0,41 MPa apresenta um rendimento dos gases um pouco mais elevado que os restantes ensaios o que se poderá dever a oscilações das condições experimentais ou a um erro na medida com o contador dos gases.

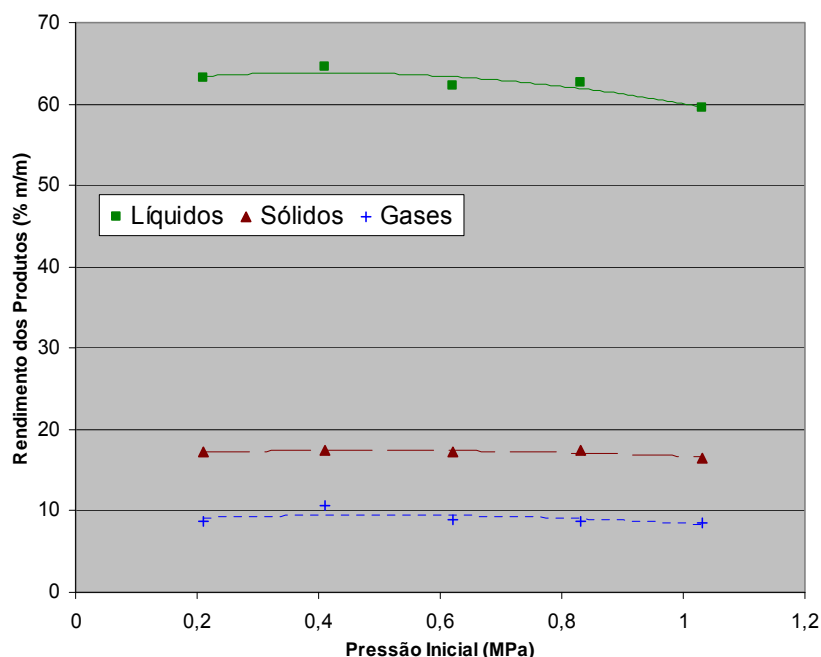


Figura 4-8: Variação do rendimento das três fracções, com cinco pressões iniciais diferentes. Tempo e temperatura de reacção optimizados (15 minutos e 400°C, respectivamente) e composição da mistura reaccional de resíduos: 30% Pinho, 39% PE, 12% PS e 19% PP.

O efeito da pressão inicial foi estudado por Costa [33] na pirólise dos três tipos de plásticos individualmente. A autora chegou à conclusão que este parâmetro não influenciava os rendimentos para o PS e PP, mas notou um aumento da fracção de líquidos do PE (com diminuição dos gases), quando a pressão aumentou de 0,14 MPa para 0,41. Contudo, com o aumento da pressão inicial para 0,93 MPa, o rendimento dos líquidos diminuiu (com aumento dos gases).

4.3.4 Efeito do teor de pinho na mistura de resíduos

O quarto conjunto de ensaios decorreu com as condições optimizadas anteriormente: pressão inicial de 0,41 MPa, tempo de reacção de 15 minutos e temperatura de reacção de 400°C. Fez-se variar, nestes ensaios, a composição da mistura reaccional de resíduos: o conteúdo de pinho na mistura foi aumentado de 0 a 100%. A composição dos resíduos plásticos foi mantida constante em todos os ensaios (nos resíduos foi mantida a seguinte composição relativa: 56% de PE, 17% de PS e 27% de PP). Os resultados obtidos estão representados na Figura 4-9. Pode observar-se claramente que o conteúdo em pinho foi o parâmetro que mais afectou o rendimento dos produtos. O incremento da percentagem de pinho na mistura levou a uma diminuição global do rendimento em líquidos, enquanto que

favoreceu a formação de gases (com um aumento proporcional à percentagem de pinho na mistura) e conduziu a um aumento dos produtos sólidos. Enquanto que a pirólise dos plásticos sem pinho levou a um rendimento em líquidos superior a 90% (% mássica), com a fracção sólida e gasosa a apresentarem rendimentos inferiores a 5% cada, a pirólise de pinho puro levou a um rendimento em líquidos de apenas cerca de 32%, valor inferior até ao rendimento dos sólidos, que foi o principal produto obtido. Estes resultados confirmam que a pirólise lenta de biomassa vegetal lenhosa pura, devido à baixa velocidade de aquecimento e aos tempos de residência elevados, favorecem a formação de resíduo carbonoso e de gases, em detrimento da formação de líquidos, que são favorecidos noutras condições de pirólise, como na pirólise rápida para a formação de bio-óleo (capítulo 2.5.4).

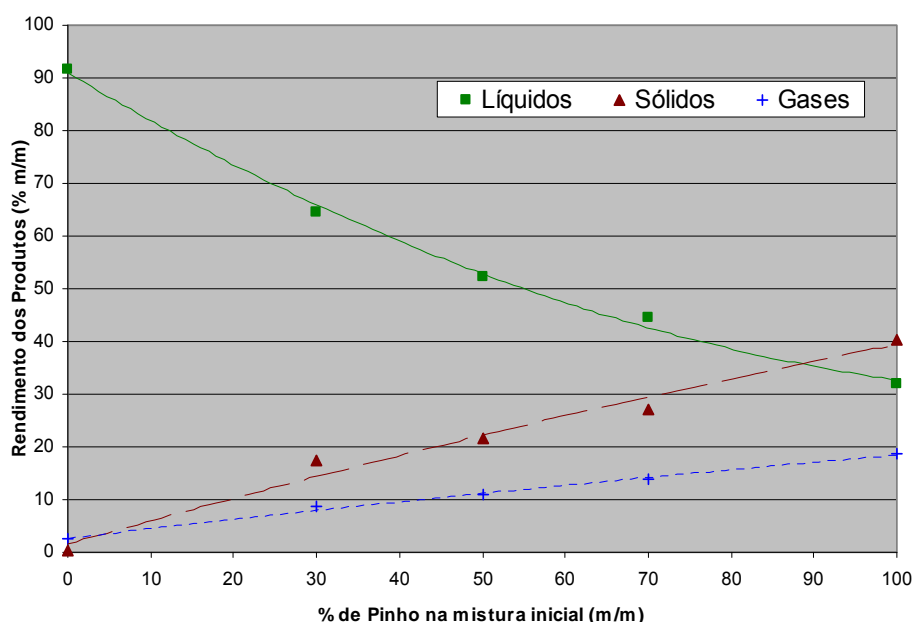


Figura 4-9: Variação do rendimento das três fracções com cinco composições da mistura diferentes.

Tempo, temperatura e pressão inicial da reacção optimizados (15 minutos, 400°C e 0,41 MPa, repetidamente).

Os resultados obtidos para o ensaio só com plásticos são comparáveis aos obtidos por Costa [33] em condições semelhantes (apenas com tempo de reacção maior, 30 minutos). Assim, o rendimento obtido no presente trabalho para a fracção líquida, 92% é na ordem de grandeza do obtido pela autora (75%), o mesmo acontecendo com os obtidos para os gases (2% e 8%) e sólidos (0,5% e 7%). As diferenças observadas poderão ser devidas ao tempo de reacção utilizado neste trabalho (15 min) ser menor que o utilizado pela autora (30 min) pois o aumento do tempo de reacção parece favorecer uma pequena diminuição dos produtos líquidos

para formar sólidos e gases (Figura 4-6), conclusão a que a autora também chegou ao estudar o efeito do tempo de reacção na pirólise dos plásticos individualmente (não estudou o efeito das condições experimentais nas misturas).

4.4 Composição dos produtos gasosos, PCS e IW

Na Figura 4-10 é apresentado um exemplo dos cromatogramas obtidos na análise das fracções gasosas, mostrando os principais produtos obtidos, que são alcanos, alcenos e também monóxido e dióxido de carbono, para além do azoto que foi utilizado como gás inerte para pressurizar a autoclave. Os valores são em percentagem volumétrica de gás corrigido do azoto de pressurização.

Quando se aumentou as percentagens de pinho, os teores de CO e CO₂ também aumentaram, devido ao teor em oxigénio do pinho. Nos gases obtidos na pirólise de resíduos plásticos (0% de pinho), não foi detectada a presença de CO nem de CO₂ devido à ausência de oxigénio nos resíduos plásticos utilizados.

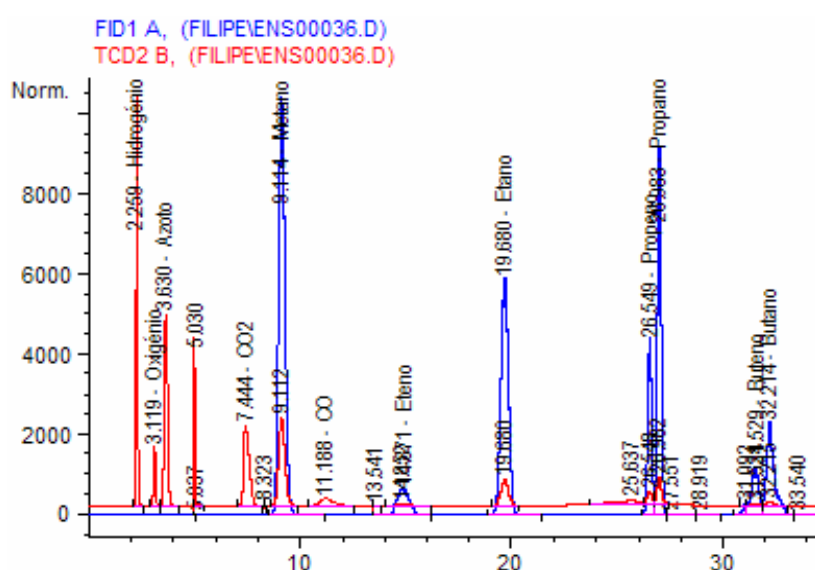


Figura 4-10: Exemplo de um cromatograma da fracção dos gases.

As percentagens dos compostos identificados não somam 100%, porque a percentagem de identificação de compostos da análise cromatográfica variou entre 89% e 100%, o que significa que a percentagem mássica de compostos não identificados foi de 10%. Tal deve-se ao facto de não terem sido identificados todos

os compostos que se formaram na pirólise do pinho, por se apresentarem em proporções e/ou por não existirem padrões para a sua identificação.

4.4.1 Efeito do tempo de reacção

Na Figura 4-11, em que se apresentam a variação da composição dos gases com o aumento do tempo de reacção, é possível observar os principais produtos formados, nas condições do primeiro conjunto de ensaios (temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa e composição da mistura inicial (%m/m): 30% Pinho, 39% PE, 12% de PS e 19% de PP).

Pode observar-se nesta Figura que os principais compostos obtidos foram o dióxido de carbono e o metano, seguidos do etano e do monóxido de carbono. Os compostos oxigenados terão sido formados devido ao alto teor de oxigénio do pinho. Ao agrupar os compostos obtidos por classes (Figura 4-12) o padrão da variação da distribuição dos produtos com o tempo de reacção torna-se mais claro.

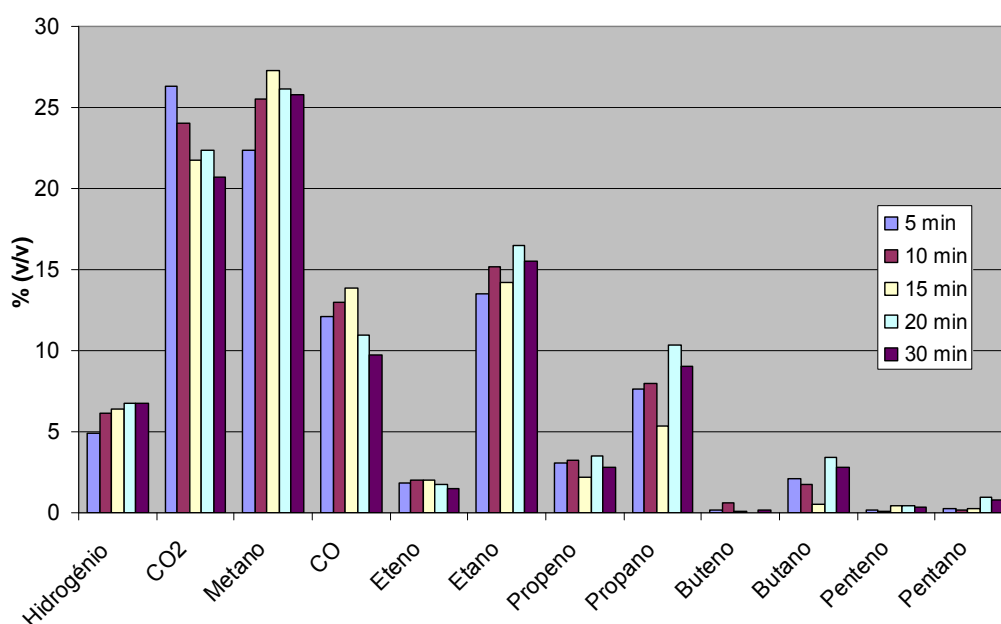


Figura 4-11: Efeito do tempo de reacção na distribuição dos produtos gasosos.

Ensaio realizado a 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa e composição da mistura inicial (%m/m): 30% Pinho, 39% PE, 12% de PS e 19% de PP.

Assim, observa-se um aumento da concentração de alcanos, acompanhado por uma diminuição da formação de CO₂ e CO quase linear com o aumento do

tempo de reacção. A concentração de alcenos manteve-se sempre baixa e independente do tempo de reacção.

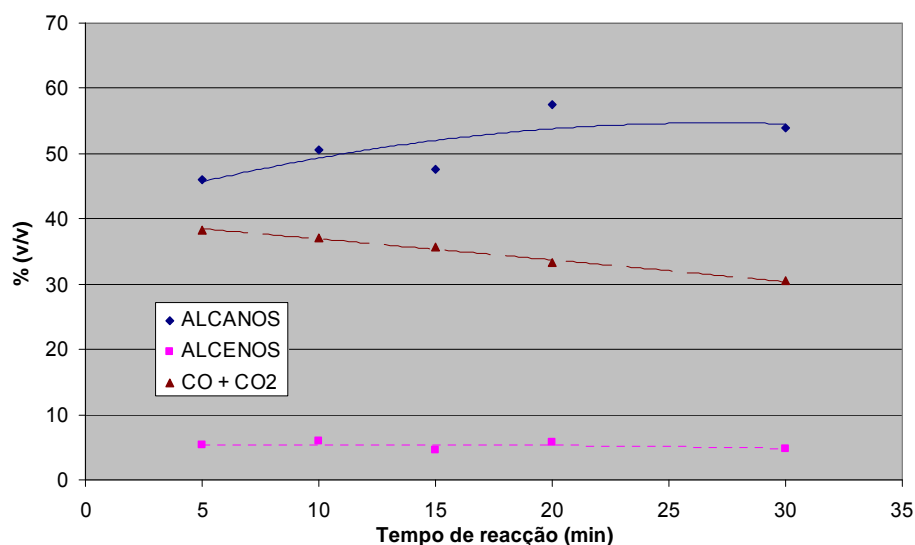


Figura 4-12: Efeito do tempo de reacção na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes. Mesmos ensaios que a figura anterior.

Quanto ao PCS e IW dos gases obtidos pode verificar-se nas Figura 4-13 e Figura 4-14 que o tempo de reacção parece provocar um pequeno aumento no Índice de Wobbe (IW) do gás formado, o que está de acordo com a observação do aumento da formação de alcanos (com maior PCS) e diminuição de CO e CO₂ (com baixo e nulo PCS).

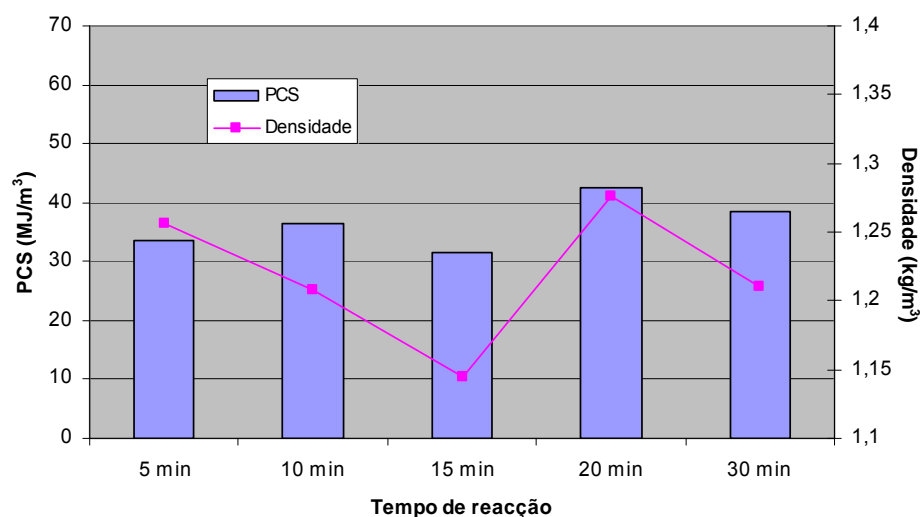


Figura 4-13: Variação do PCS e da densidade dos gases com o tempo de reacção.

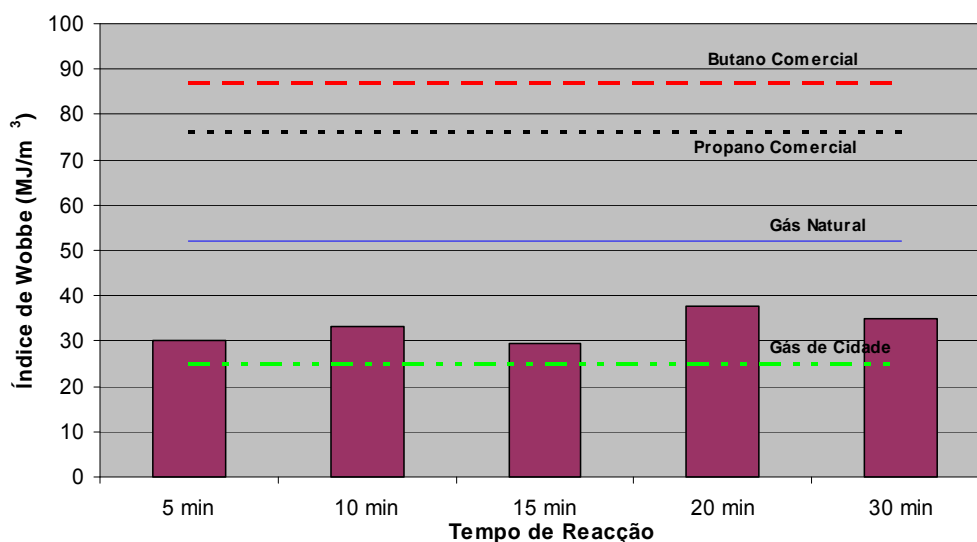


Figura 4-14: Variação do IW com o tempo de reacção.

4.4.2 Efeito da temperatura de reacção

A Figura 4-15 apresenta a variação das concentrações dos compostos gasosos individualmente com o aumento da temperatura de reacção e indica os principais produtos formados, com as condições do segundo conjunto de ensaios (pressão inicial de 0,41 MPa, tempo de reacção de 15 minutos e composição da mistura inicial (%m/m): 30% Pinho, 39% PE, 12% de PS e 19% de PP).

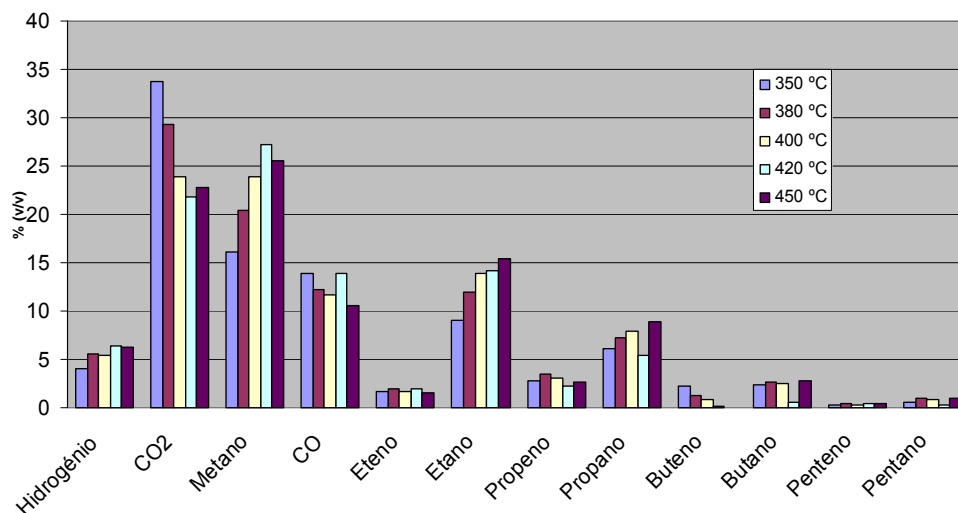


Figura 4-15: Efeito da temperatura de reacção na distribuição dos produtos gasosos. Ensaios realizados com pressão inicial de 0,41 MPa, tempo de reacção 15 minutos e composição da mistura inicial (%m/m): 30% Pinho, 39% PE, 12% de PS e 19% de PP.

Assim, pode observar-se que os principais compostos obtidos continuam a ser dióxido de carbono e o metano, seguidos do etano e do monóxido de carbono, embora no ensaio a 350°C a concentração de CO seja próxima da do metano.

Ao agrupar os compostos obtidos por classes (Figura 4-16) o padrão da variação da distribuição dos produtos com temperatura de reacção torna-se mais claro.

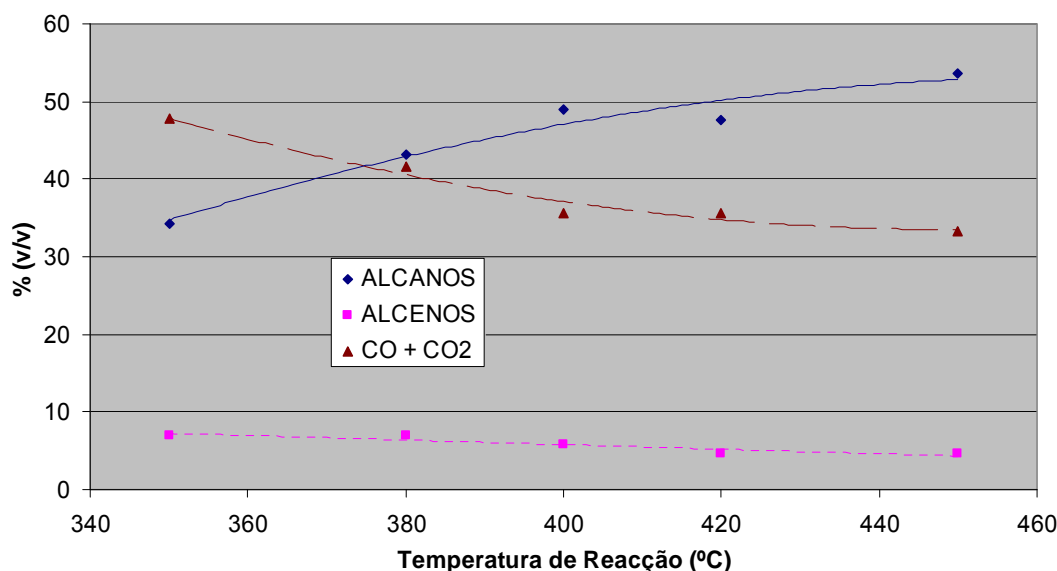


Figura 4-16: Efeito da temperatura de reacção na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes. Mesmos ensaios que a figura anterior.

Assim, verifica-se que na reacção a 350°C, os principais produtos obtidos são voláteis derivados da decomposição do pinho (CO e CO₂). Com o aumento da temperatura de reacção a concentrações dos alcanos aumenta e a de CO e CO₂ diminui, tal como a de alcenos (embora de um modo menos pronunciado). Tendo em conta o aumento da produção global de gases (em termos de volume) com a temperatura (Figura 4-7), e verificando a variação das massas absolutas destas três classes, (e não as concentrações) (Figura 4-17), verificou-se que a diminuição da concentração de CO e CO₂ e de alcenos deveu-se ao aumento do volume produzido, pois as massas produzidas destes grupos mantiveram-se semelhantes com o aumento da temperatura. O grupo responsável pelo aumento de volume produzido foi principalmente a dos alcanos, que assim aumentou também a sua concentração.

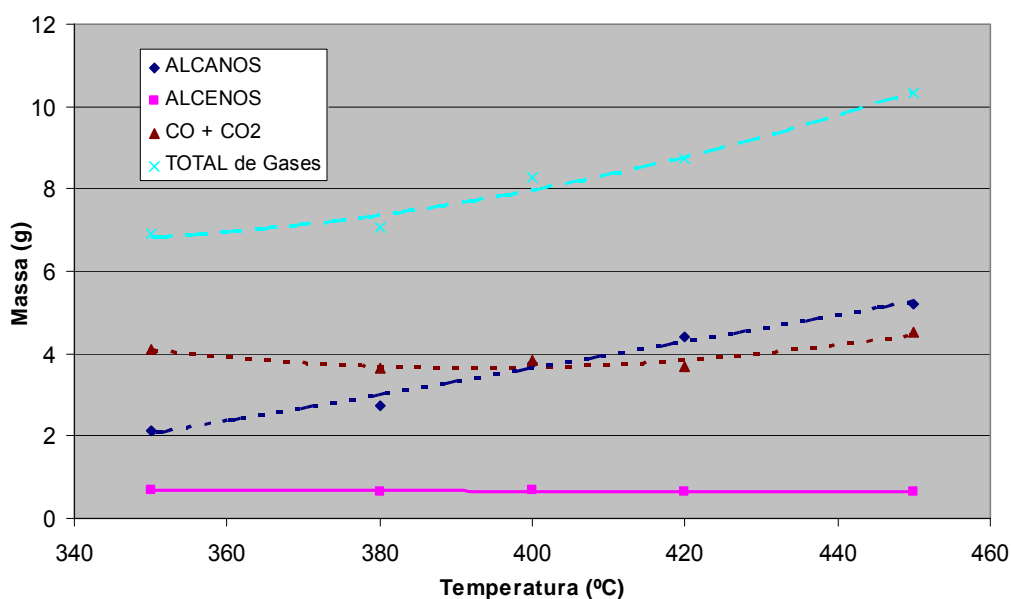


Figura 4-17: Efeito da temperatura de reacção na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes, em massa. Mesmos ensaios que a figura anterior.

Uma consequência deste aumento de produção de alcanos com o aumento da temperatura foi (tal como o observado para o tempo de reacção) um aumento do conteúdo energético do gás produzido (Figura 4-18 e Figura 4-19).

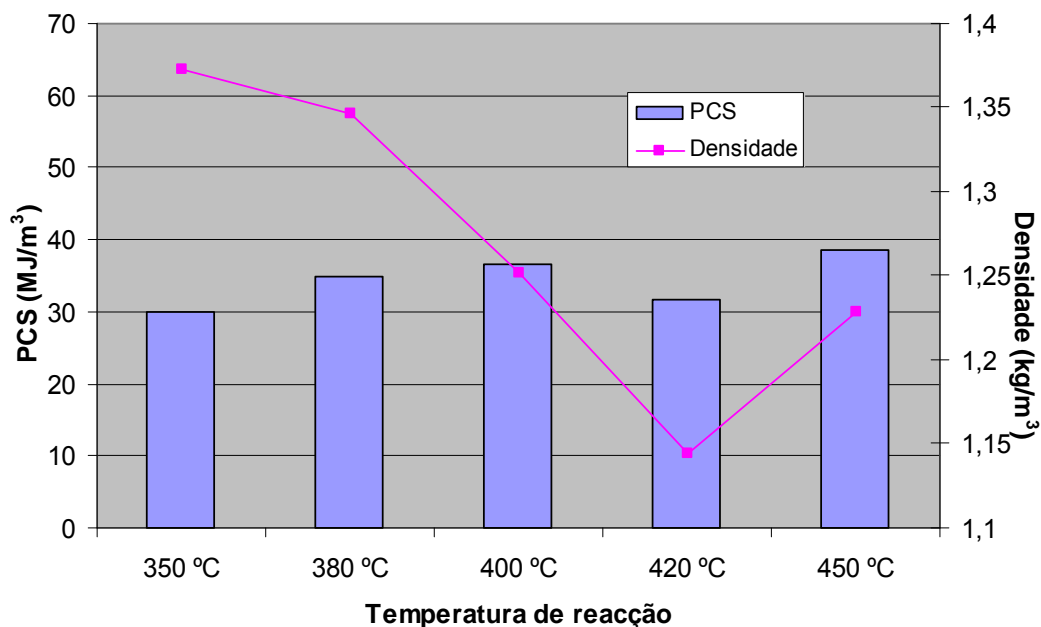


Figura 4-18: Variação do PCS e da densidade dos gases com a temperatura de reacção.

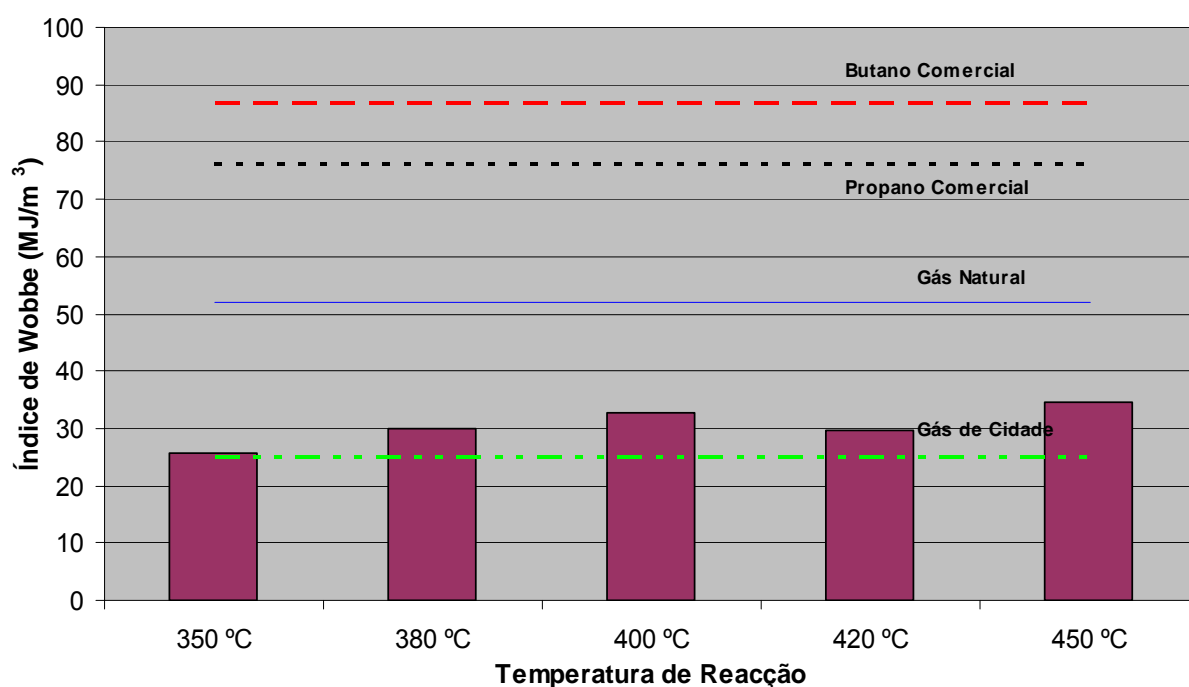


Figura 4-19: Variação do IW com a temperatura de reacção.

4.4.3 Efeito da pressão inicial

Da análise dos resultados obtidos sobre a variação da composição da fracção gasosa com a pressão inicial (Figura 4-20 e Figura 4-21) conclui-se que a pressão inicial não provocou uma alteração significativa da composição dos gases. Nas condições experimentais deste terceiro conjunto de ensaios (tempo de reacção 15 minutos, temperatura de reacção 400°C e composição da mistura inicial (%m/m): 30% Pinho, 39% PE, 12% de PS e 19% de PP) os principais produtos gasosos formados foram sempre CO₂ e o metano (cerca de 24% v/v), seguidos do etano (14%), CO (11%) e propano (8%) e a sua concentração não variou significativamente com o aumento da pressão inicial (tal como se tinha observado anteriormente que este aumento não influenciava o rendimento da fracção gasosa (Figura 4-8)).

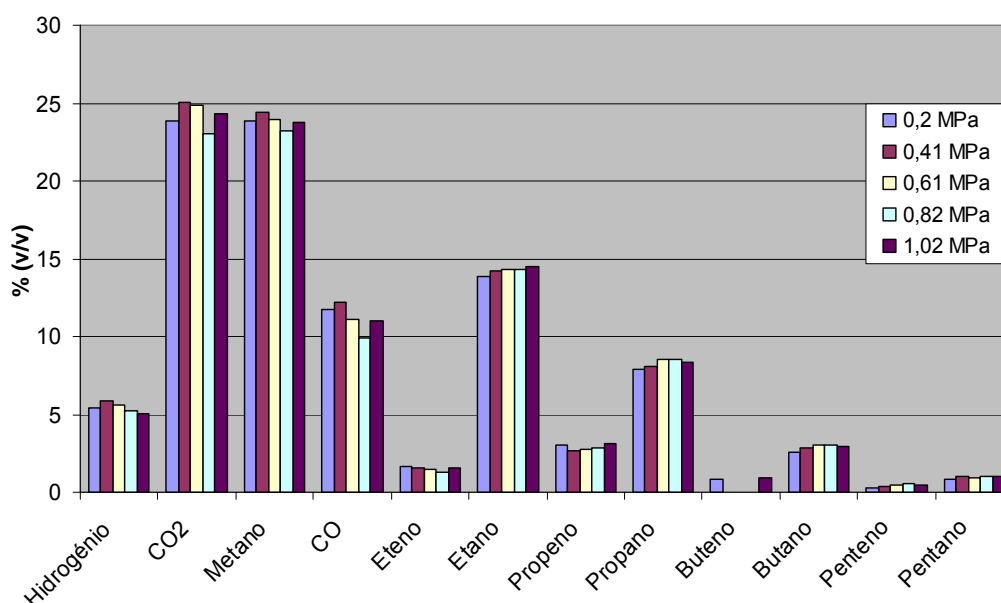


Figura 4-20: Efeito da pressão inicial na distribuição dos produtos gasosos.

Ensaios realizados com tempo de reacção 15 minutos, temperatura de reacção 400°C e composição da mistura inicial (%m/m): 30% Pinho, 39% PE, 12% de PS e 19% de PP.

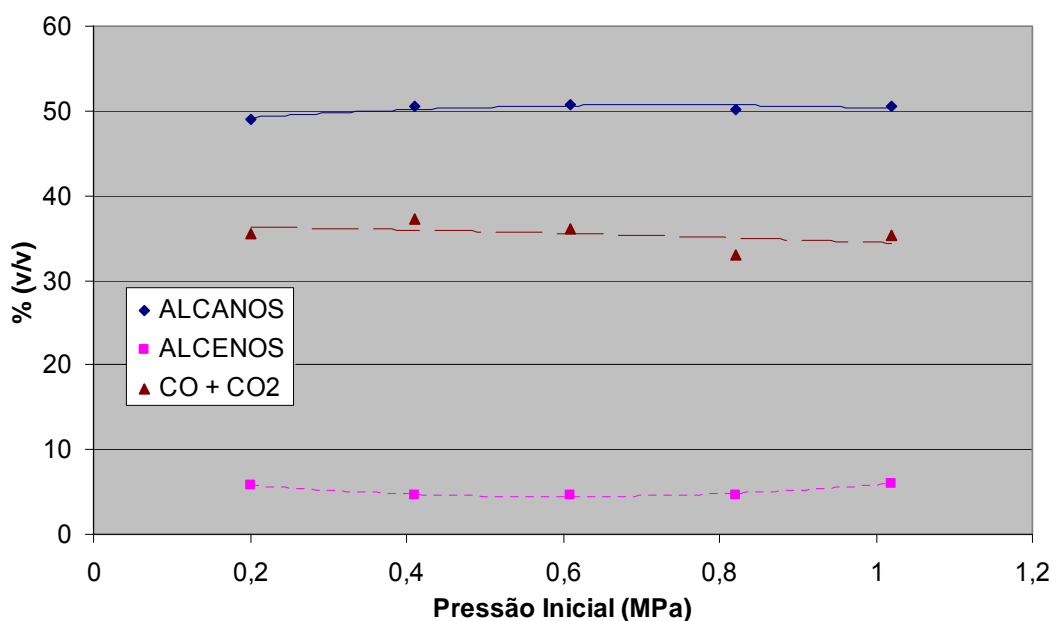


Figura 4-21: Efeito da pressão inicial na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes.

Mesmos ensaios que a figura anterior.

Também o conteúdo energético dos gases formados se manteve praticamente constante com o aumento da pressão inicial (Figura 4-22 e Figura 4-23).

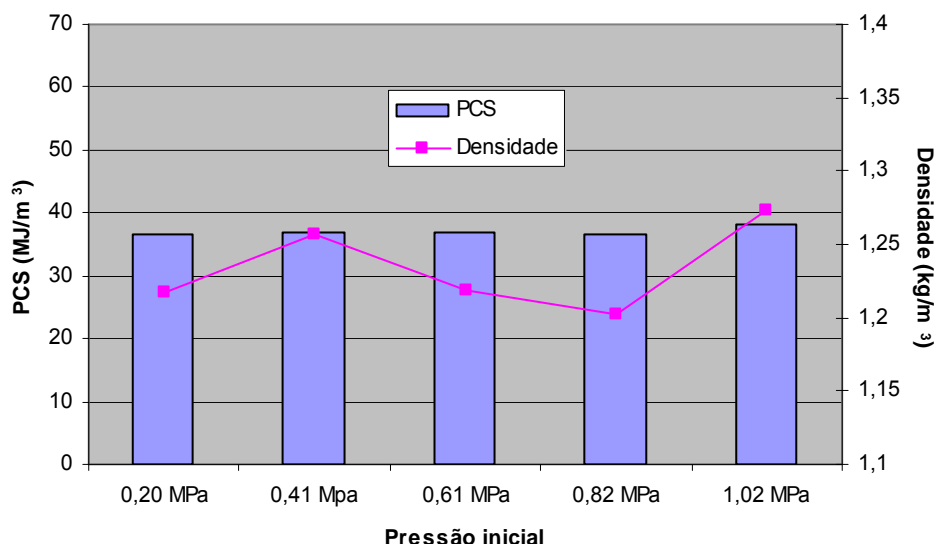


Figura 4-22: Variação do PCS e da densidade dos gases com a pressão inicial.

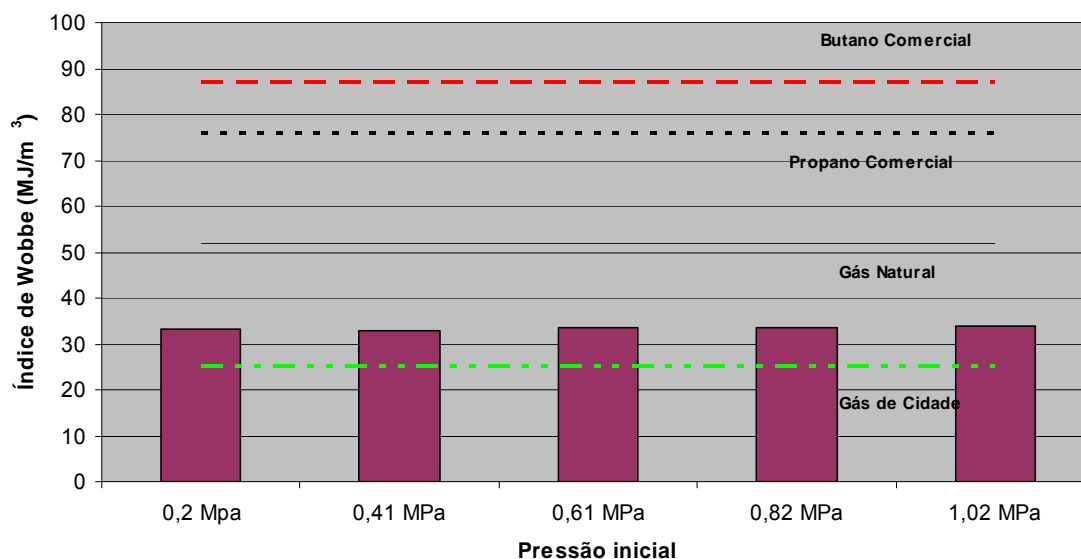


Figura 4-23: Variação do IW com a pressão inicial.

4.4.4 Efeito da composição da mistura

Tal como tinha acontecido com os rendimentos globais de cada fracção de produtos a composição da mistura foi o parâmetro que mais afectou a distribuição dos produtos gasosos. Como se verifica na Figura 4-24, o aumento da percentagem de pinho na mistura inicial provocou um aumento muito pronunciado na concentração de CO₂ e um ligeiro aumento na de CO (que não foi detectado no

ensaio só com plásticos). Esta observação confirma a ideia destes dois compostos serem produtos da degradação do pinho.

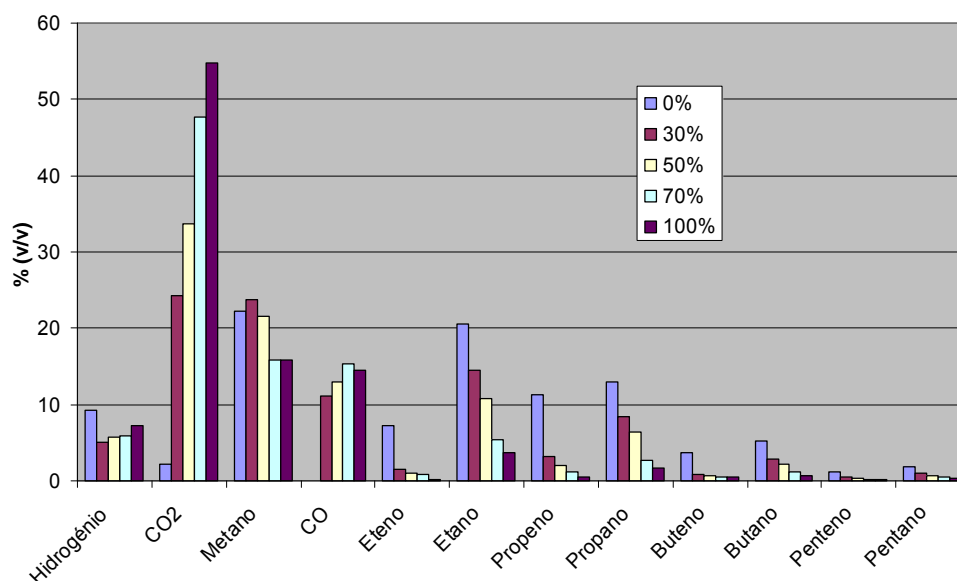


Figura 4-24: Efeito da variação da percentagem de pinho na mistura inicial na distribuição dos produtos gasosos. Ensaios realizados com tempo de reacção 15 minutos, temperatura de reacção 400°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

De modo a ter uma ideia mais concreta da influência do teor de pinho nos outros compostos, apresentam-se na Figura 4-25 as massas dos compostos individuais, exceptuando o CO e o CO₂. Verifica-se que uma percentagem baixa de pinho, apesar de favorecer a formação de compostos oxigenados (CO e CO₂, como se viu), também parece favorecer a formação dos alcanos, principalmente do metano, cuja concentração nos gases produzidos pela pirólise só de plásticos é baixa. Com o aumento do teor de pinho este efeito diminui, mas menos acentuadamente para o metano, que continua sensivelmente com a mesma produção em massa, enquanto que a formação dos outros alcanos diminuiu. Na pirólise do pinho puro verifica-se uma formação acentuada de CO₂, mas de notar que também se formam pequenas concentrações de alcanos, principalmente de metano.

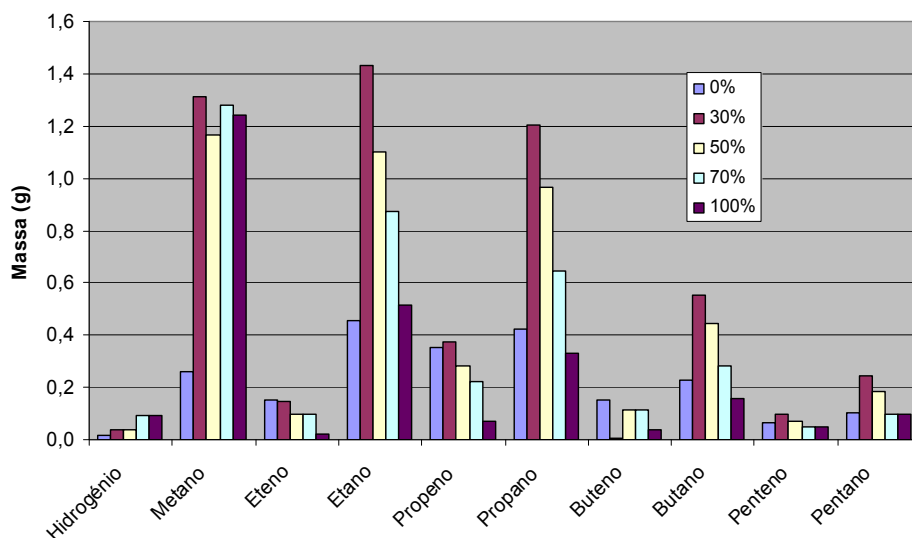


Figura 4-25: Efeito da percentagem de pinho na distribuição dos produtos gasosos, em massa.

Mesmos ensaios da figura anterior.

A Figura 4-26 evidencia o efeito do aumento da percentagem de pinho na produção de maiores quantidades de CO e CO₂, que são os principais responsáveis pelo aumento da massa produzida (Figura 4-27), porque embora a concentração global dos alcanos diminua sempre com o teor de pinho, a sua formação em massa parece atingir um máximo na pirólise da mistura de 50% de pinho e depois decrescer.

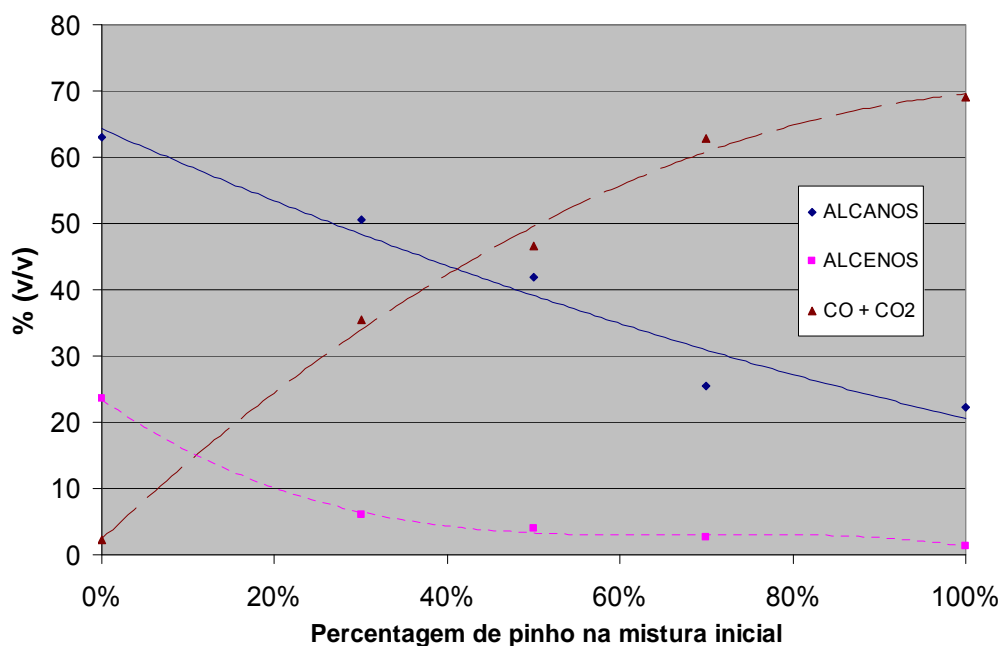


Figura 4-26: Efeito da variação da percentagem de pinho na mistura inicial na composição dos produtos gasosos, agrupados por classes. Mesmos ensaios da figura anterior.

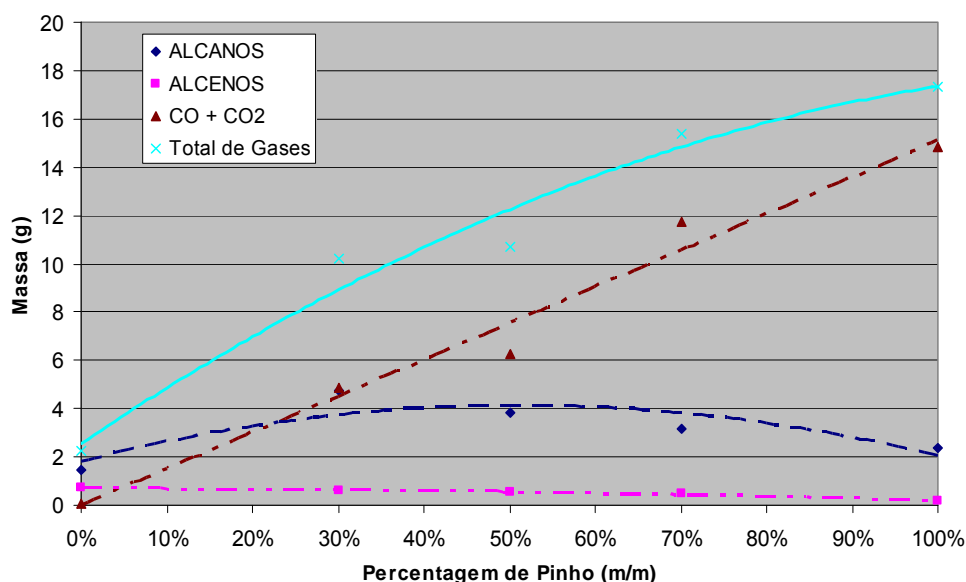


Figura 4-27: Efeito da variação da porcentagem de pinho na mistura inicial na composição dos produtos gasosos, agrupados por classes, em massa. Mesmos ensaios da figura anterior.

A diminuição global da concentração de alcanos é então devida ao aumento do volume global e não à diminuição tão pronunciada da sua formação.

Os resultados obtidos para a composição dos gases do ensaio só com plásticos estão também de acordo com os obtidos por Costa [33], que chegou a resultados da mesma ordem de grandeza (83% de alcanos e 17% de alcenos). A autora também observou que os principais compostos gasosos produzidos eram o metano e o etano, como no presente trabalho (em %v/v).

O conteúdo energético dos gases produzidos neste quarto conjunto de ensaios foi também muito influenciado pelo teor de pinho na mistura inicial. Assim pode ser observado na Figura 4-28 que a pirólise da mistura só de plásticos produz a mistura gasosa com maior conteúdo energético, embora como se viu, em menor quantidade. À medida que aumenta o teor de pinho na mistura, diminui o PCS dos gases devido ao baixo poder calorífico do CO e PCS nulo do CO₂. A densidade também aumenta devido à maior densidade do CO₂.

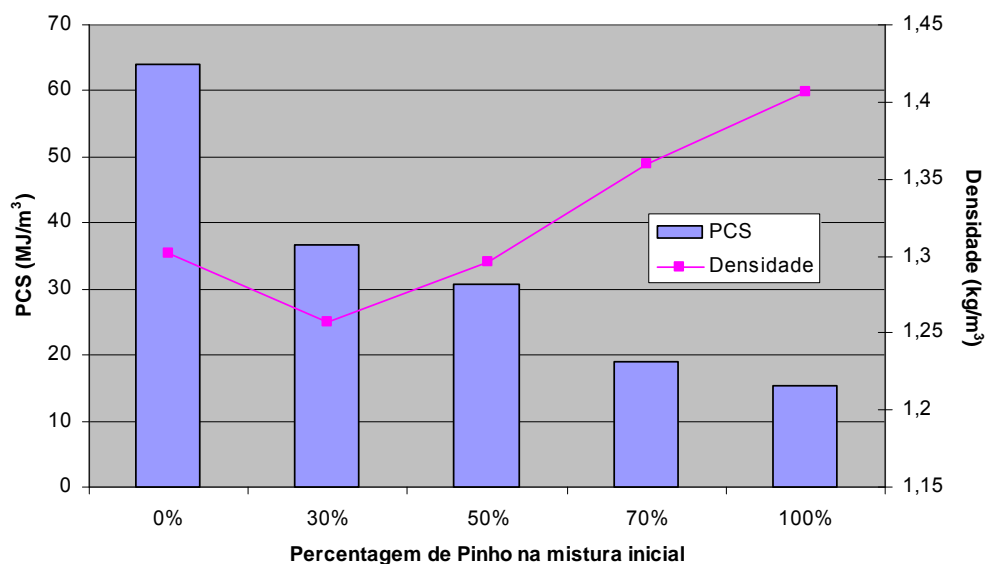


Figura 4-28: Variação do PCS e da densidade dos gases com a percentagem de pinho na mistura inicial.

Na Figura 4-29 observa-se que o gás produzido no ensaio só com plásticos tem um Índice de Wobbe superior até ao do gás natural e o dos gases produzidos nos ensaios com 30 e 50% de pinho ainda apresentam um IW superior ao do antigo gás de cidade.

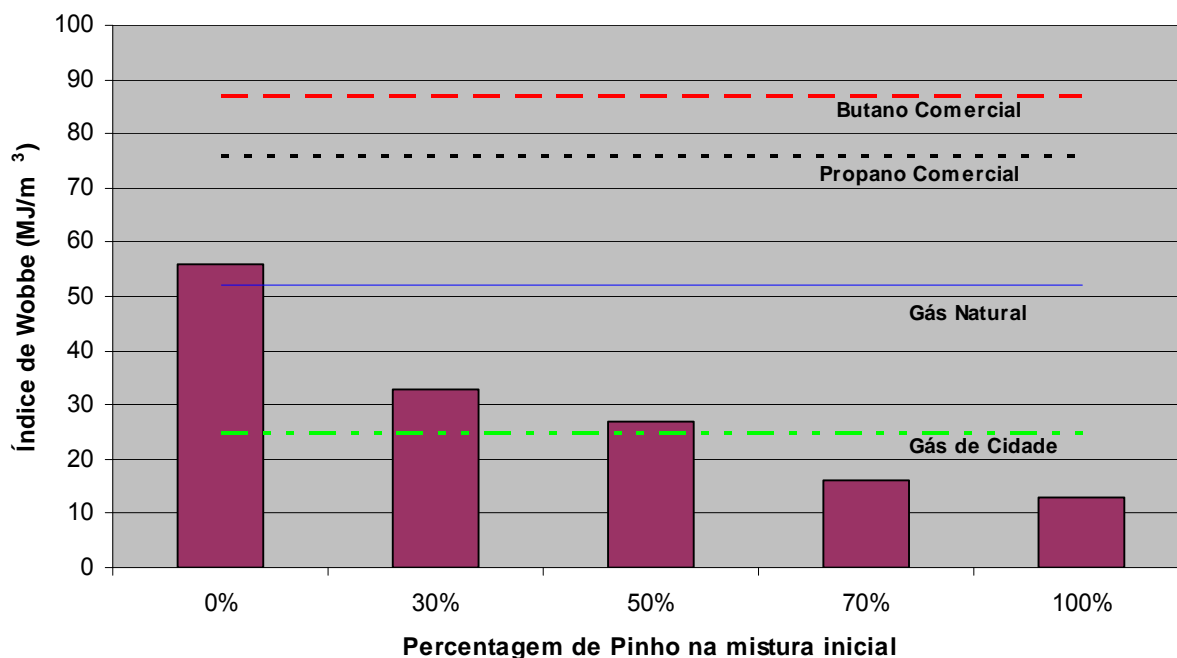


Figura 4-29: Variação do IW com a percentagem de pinho na mistura inicial.

4.5 Composição dos produtos líquidos

Ao serem recolhidas da autoclave, foi possível observar que existiam duas fases imiscíveis nas fracções líquidas de ensaios com a presença de biomassa. Esta situação foi comprovada na sua destilação, que se apresentou algo violenta e difícil de controlar na zona dos 80/100 °C (Figura 4-30). A destilação de líquidos de ensaios com biomassa foi sempre algo violenta, mesmo com baixas potências de aquecimento, o que muitas vezes obrigou à repetição das destilações, devido ao líquido subir repentinamente e entrar no sistema de condensação, arrastando impurezas e contaminando os destilados.

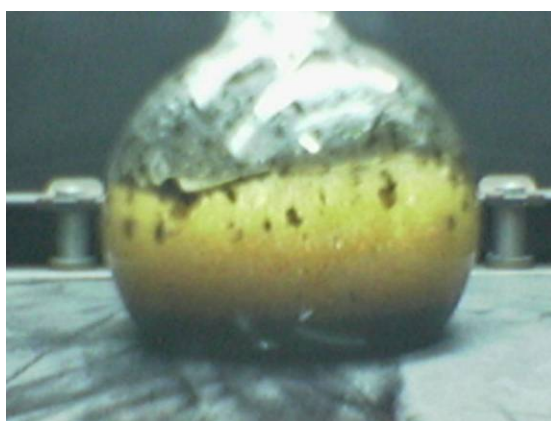


Figura 4-30: Aspecto da destilação de líquidos provenientes de ensaios com biomassa.

Assim os primeiros destilados dos ensaios com pinho apresentavam duas fases imiscíveis (Figura 4-31).



Figura 4-31: Exemplo de um primeiro destilado de líquidos de ensaios com biomassa.

Foram feitas análises para determinar a densidade destas fases, e obtiveram-se os resultados de $1,02 \text{ g/cm}^3$ para a fase inferior, que se designou por aquosa e de $0,85 \text{ g/cm}^3$ para a fase superior, orgânica. Os ensaios realizados apenas com plástico não só apresentaram uma destilação mais suave como também produziram apenas uma fase nos destilados (com densidades próximas de $0,85 \text{ g/cm}^3$).

Na Figura 4-32 apresentam-se as curvas de destilação obtidas para alguns ensaios, nomeadamente os realizados com os extremos das condições experimentais testadas em cada conjunto de ensaios, com algumas excepções: nos ensaios com 50, 70 e 100% de pinho, não foi obtido líquido livre, portanto apresentam-se as curvas de destilação do ensaio só com plásticos e do ensaio realizado com 30% de pinho com as mesmas condições (tempo: 15min, Temp: 400°C , pressão inicial: $0,41 \text{ MPa}$).

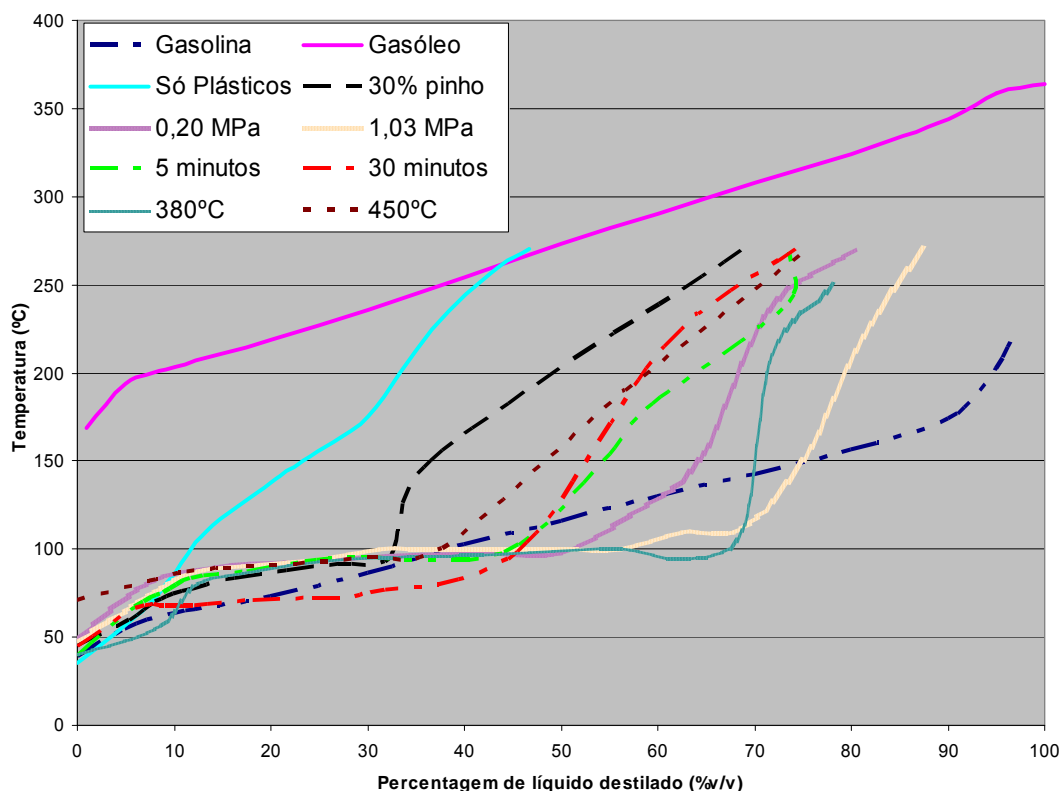


Figura 4-32: Curvas de destilação de alguns ensaios realizados e comparação com as curvas de destilação típicas de um gasóleo e de uma gasolina.

Para a menor temperatura de reacção estudada, 350°C , foram obtidas apenas cerca de 4g de líquidos livres, o que foi insuficiente para realizar a destilação. Em vez desse ensaio apresenta-se a curva para a temperatura de 380°C . Todas as curvas, à excepção da dos plásticos, referem-se a ensaios

realizados com 30% de pinho. Pode verificar-se que o ensaio realizado com plásticos foi o que apresentou uma curva de destilação mais acentuada, isto é, apenas se conseguiram destilar cerca de 48% do líquido inicial até aos 270°C. Uma observação que se faz aos resultados do gráfico diz respeito ao patamar que as curvas dos ensaios com pinho apresentaram aos 100°C, o que poderá ser devido à água contida no líquido, produzida pela pirólise do pinho, e seria esta água a responsável pela criação da referida fase mais densa, imiscível com a fase orgânica superior. Verifica-se também que o aumento da temperatura de reacção de 380°C para os 450°C resultou num líquido cuja curva de destilação já se encontra dentro do intervalo gasolina/gasóleo, indicando que poderá ter características intermédias a estes dois combustíveis. O mesmo se passa com a diminuição da pressão inicial de 1,03 MPa para 0,20 MPa cuja curva se encontra também quase totalmente dentro do referido intervalo.

Apenas foram realizadas análises cromatográficas à fracção orgânica dos primeiros destilados dos líquidos, devido à não existência de padrões para se poderem quantificar os compostos presentes na fase aquosa. Contudo, esta última foi analisada por GC/MS para identificar os principais compostos presentes. Também nos ensaios realizados com maior percentagem de pinho (50%, 70% e 100% de pinho), onde não houve produção de líquido que fosse directamente recolhido da autoclave (portanto não se efectuaram destilações), verificou-se que o líquido extraído do sólido apresentava uma quantificação de compostos por GC reduzida. Isto é, a soma dos compostos para os quais existia calibração resultava em percentagens baixas, e notava-se a existência de picos com áreas significativas que não eram nenhum composto calibrado. Na análise em GC/MS deste líquido extraído identificaram-se também alguns compostos que apareciam na fase aquosa dos primeiros destilados dos ensaios com 30% de pinho. Estes compostos serão apresentados adiante (capítulo 4.5.6).

Na Figura 4-33 é apresentado um cromatograma obtido na análise da fracção orgânica do primeiro destilado dos líquidos, mostrando que estes são uma mistura complexa de diversos compostos. Os resultados obtidos mostram que a composição dos líquidos é também bastante afectada pela percentagem de pinho utilizada, sendo este parâmetro o que mais afectou não só o rendimento em líquidos mas

também a sua composição e propriedades, tal como foi descrito para a fracção gasosa.

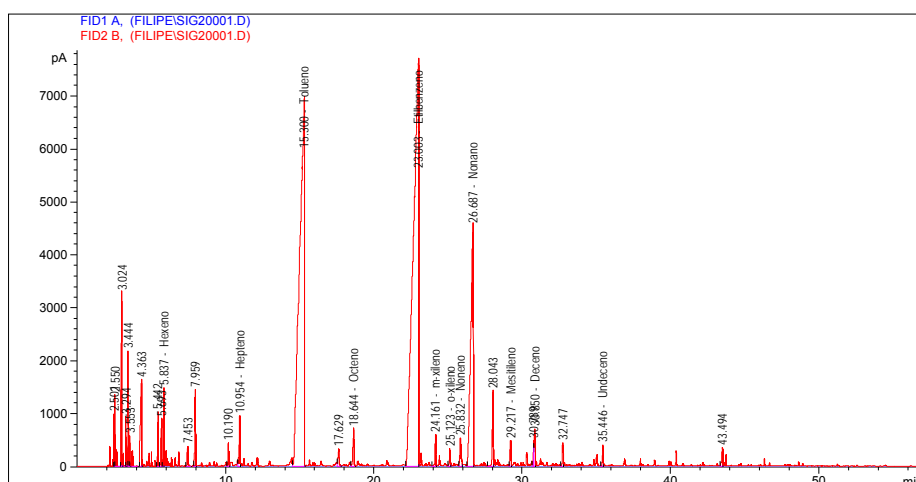


Figura 4-33: Exemplo de um cromatograma de um primeiro destilado do líquido.
Ensaio realizado com 100% de mistura de plásticos, tempo de reacção 15 minutos,
temperatura de 400°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

Na Figura 4-34 apresenta-se um exemplo dos resultados da quantificação de uma fracção orgânica de um primeiro destilado do líquido de pirólise. Foi observado que em todas estas fracções apareciam maioritariamente os mesmos compostos, que já tinham sido calibrados em GC em trabalhos anteriores ([33], [93]) contudo em concentrações que variaram com as condições experimentais. O mesmo aconteceu para os compostos dos segundos destilados (Figura 4-35) e dos líquidos da extracção (Figura 4-36). As baixas percentagens dos compostos quantificados na Figura 4-36 devem-se ao facto de cerca de 95% do líquido final da extracção ser o solvente utilizado (DCM). Assim, a concentração total dos compostos presentes seria apenas 5% (valor que variava, com a % de extracção dos sólidos de cada ensaio, mas sempre nesta ordem de grandeza), ao contrário das figuras anteriores em que a soma das concentrações era de 100%, ou o total de produtos identificados, que por vezes foi de 80% no 1º destilado e de 50/60% no segundo.

Verificou-se que a segunda extracção (com THF) dos sólidos restantes da extracção com DCM não aumentava a percentagem de extracção total, portanto não alterava o rendimento dos líquidos nem a sua composição.

Teoricamente, a destilação deveria separar os compostos cujo ponto de ebulição (p.e.) fosse menor que 150°C, dos compostos mais pesados. Assim, segundo os pontos de ebulição, a primeira fracção deveria englobar até ao 1-noneno (C9:2) que tem um p.e. normal de 147°C e o nonano (C9), com um p.e. de

151°C deveria aparecer já no 2º destilado. Contudo, o efeito da mistura dos vários compostos pode provocar variações do ponto de ebulição e até a existência de patamares de ebulição. Alguns compostos, principalmente aqueles com p.e. na zona de transição (150°C), surgiram nos dois destilados. O tolueno (p.e. 110°C) e o etilbenzeno (p.e. 136°C) apareceram em concentrações elevadas no primeiro destilado mas também foram quantificados no 2º. Em relação ao resíduo da destilação, este deveria conter, em teoria, os compostos cujo p.e. fosse superior a 270°C, i.e., alcanos e alcenos a partir de C15 (p.e. 270°C), ou seja hidrocarbonetos pesados (alcatrões), que produziam um resíduo líquido muito viscoso e muitas vezes sólido à temperatura ambiente. Os compostos que apareceram em concentrações mais elevadas em cada fracção foram:

- 1º destilado (fracção orgânica, no caso de ensaios com biomassa): alcanos de 6 a 14 átomos de carbono e respectivos 1-alcenos (em menor quantidade), aromáticos (principalmente tolueno e etilbenzeno, mas também cumeno, xilenos, cimeno, propilbenzeno, butilbenzeno)

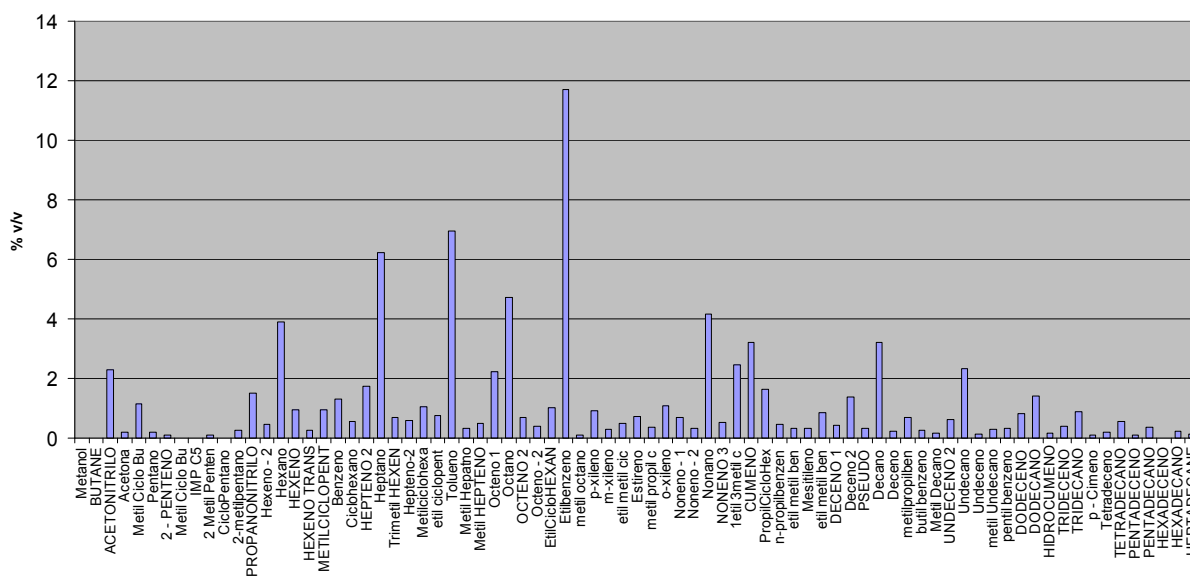


Figura 4-34: Compostos presentes na fracção orgânica do primeiro destilado do líquido e respectivas concentrações. Ensaio realizado com pressão inicial: 0,41 MPa, tempo de reacção: 15 minutos, temperatura de reacção: 380 °C e composição: 30% pinho, 70% plástico.

- 2º destilado: principalmente alcanos de 10 a 21 átomos de carbono e respectivos 1- e 2- alcenos (em menor quantidade), e menores quantidades de tolueno e etilbenzeno.

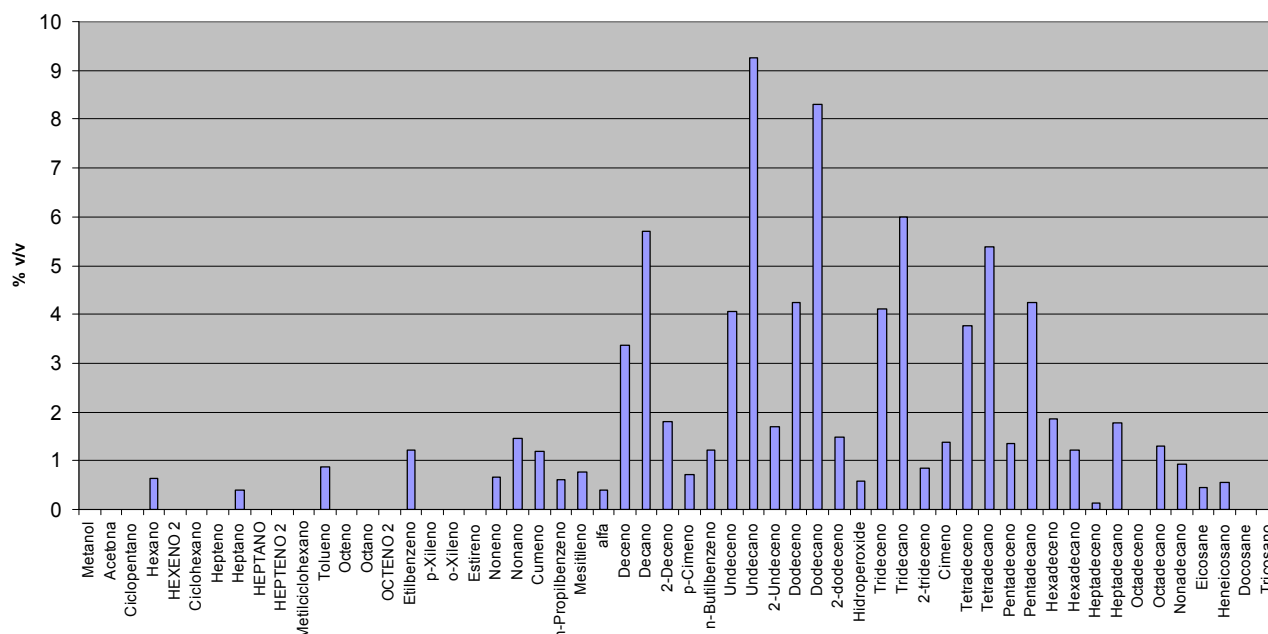


Figura 4-35: Compostos presentes no segundo destilado do líquido e respectivas concentrações. Mesmo ensaio da figura anterior.

- Líquidos da Extração: a extração permitia solubilizar os compostos que se encontravam adsorvidos no resíduo sólido da pirólise, devido ao bom efeito de extração de hidrocarbonetos pelo solvente utilizado, o DCM. A gama de compostos presentes no líquido resultante revelou-se muito extensa. Assim, foram quantificados alcanos desde o C6 até ao C28, embora os que apresentaram concentrações mais significativas foram sempre na gama do C7 ao C16, tal como os 1-alcenos correspondentes e aromáticos como o tolueno, etilbenzeno, estireno, viniltolueno (metilestireno), e relativamente altas concentrações de 4-etil-2-metoxifenol (ou 4-etil guaiacol, em ensaios com biomassa).

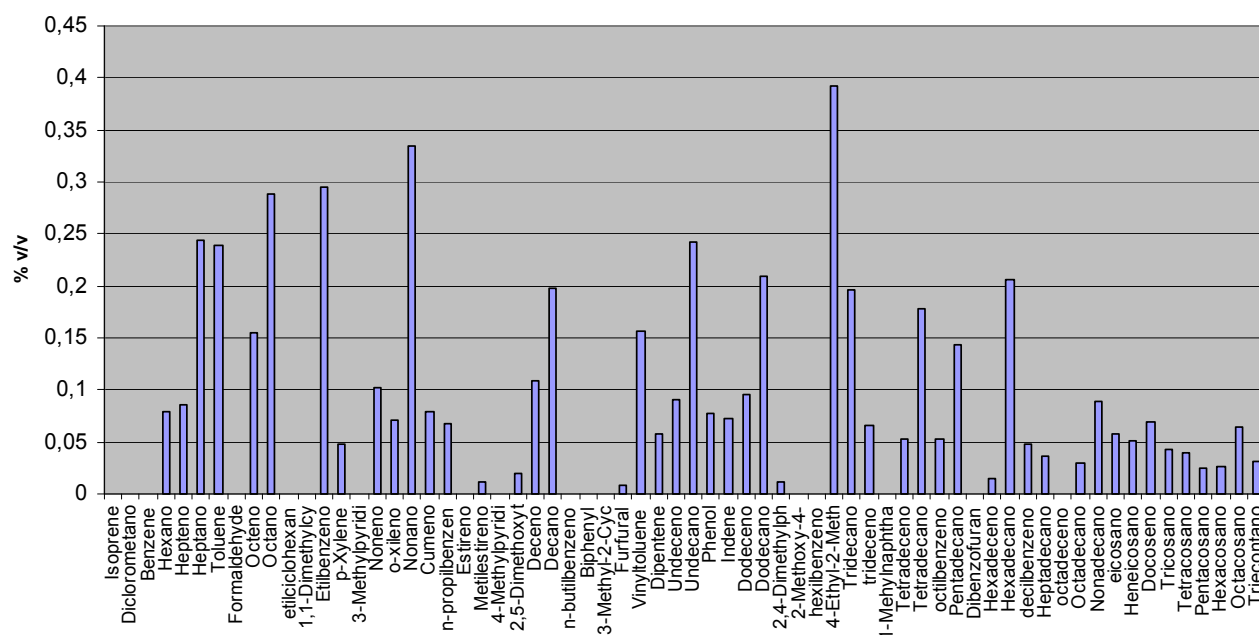


Figura 4-36: Compostos presentes no líquido extraído do sólido e respectivas concentrações.
Mesmo ensaio da figura anterior.

Na Figura 4-37 apresenta-se um exemplo dos vários aspectos que os líquidos da extracção apresentaram.

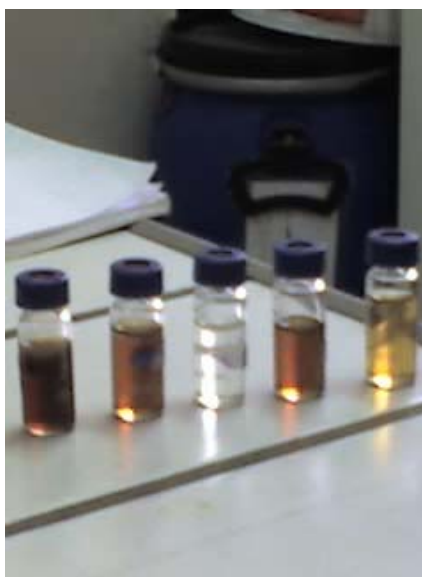


Figura 4-37: Exemplo das amostras da extracção dos sólidos com DCM.
Da esquerda para a direita, extracções de: ensaio só com plásticos, ensaio com 30% de pinho, extracção do pinho original, ensaio com 50% de pinho e ensaio com 70% de pinho.

Os resultados apresentados em seguida dizem respeito à soma das concentrações dos compostos na fracção orgânica do primeiro destilado, no segundo destilado e no líquido da extracção (corrigidas pelo volume obtido de cada

uma delas). Os compostos foram agrupados em grupos, correspondentes às que se utilizam no designado perfil PONA de combustíveis (*Parafins* – alcanos, *Olefins* – alcenos, *Naphthenes* – cicloalcanos e *Aromatics* – Aromáticos). Contudo, a soma das concentrações dos cicloalcanos (ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano e etilciclohexano), em todas as fracções resultou sempre numa concentração global relativa inferior a 2% e esta não mostrou qualquer variação apreciável com as variações das condições experimentais. Por esta razão, optou-se por omitir o grupo de “naphthenes” nas figuras seguintes.

4.5.1 Efeito do tempo de reacção

A Figura 4-38 mostra um claro aumento da formação de compostos aromáticos com o aumento do tempo de reacção, ao mesmo tempo que os alcanos e alcenos diminuem. No ensaio com o tempo de reacção maior (30 minutos) verificou-se que os compostos aromáticos passaram a ser os formados em maior percentagem.

Em trabalhos futuros seria interessante o estudo de tempos de reacção ainda mais elevados para verificar se esta tendência se mantém.

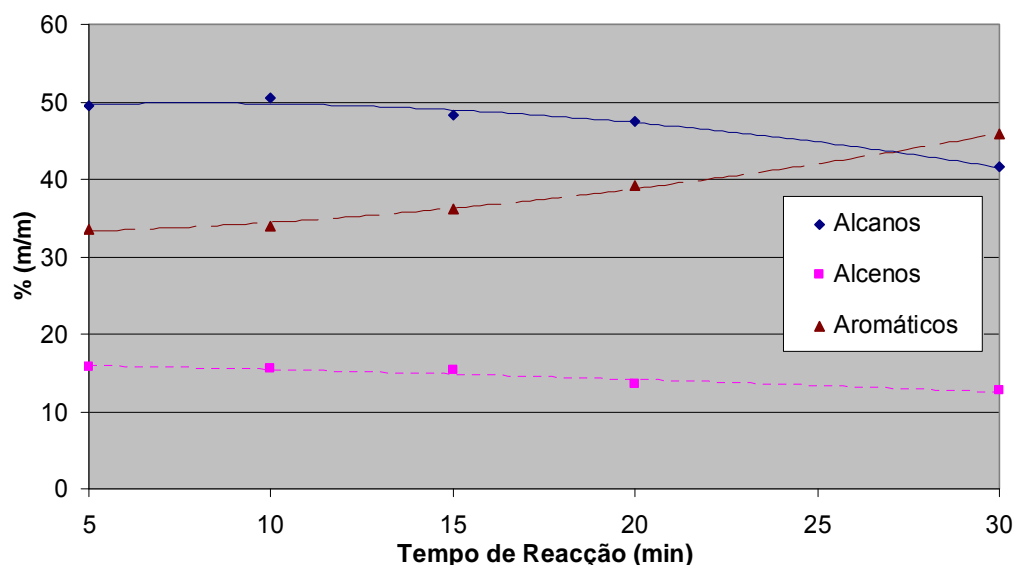


Figura 4-38: Efeito da variação do tempo de reacção na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes. Condições dos ensaios: temperatura de 420°C, pressão inicial de 0,41 MPa, e composição da mistura reaccional: 30% Pinho e 70% Plástico.

4.5.2 Efeito da temperatura de reacção

O efeito da temperatura na composição dos produtos líquidos foi menos claro, como se pode observar na Figura 4-39.

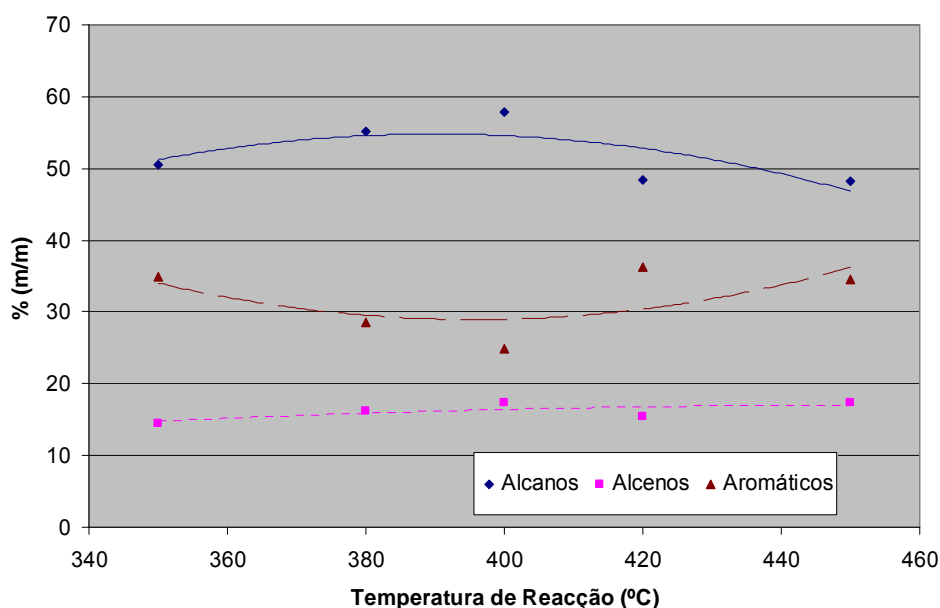


Figura 4-39: Efeito da variação da temperatura de reacção na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes. Condições dos ensaios: tempo de ensaio de 15 minutos, pressão inicial de 0,41 MPa e composição da mistura reaccional: 30% Pinho e 70% Plástico.

Segundo os resultados obtidos, parece haver um aumento da concentração dos alcanos e correspondente diminuição em produtos aromáticos quando se aumenta a temperatura de reacção de 350 para 400°C, enquanto que a utilização de temperaturas mais elevadas (420 e 450°C) parece diminuir a concentração de alcanos para aumentar a de aromáticos. A concentração de alcenos parece apresentar uma pequena subida com o aumento da temperatura de reacção, embora muito menos significativa. Contudo, observa-se que, no intervalo de temperaturas estudado, a concentração de alcanos (média de 52%) é sempre maior que a de aromáticos (32%), sendo esta, por sua vez, maior que a de alcenos (16%).

4.5.3 Efeito da pressão inicial

A pressão inicial foi outro parâmetro que demonstrou um efeito claro na composição dos líquidos de pirólise. Como se pode observar na Figura 4-40 um aumento da pressão inicial parece ter um efeito significativo na composição em alcanos e aromáticos do líquido. No ensaio realizado à pressão mais baixa (0,20 MPa) a concentração de alcanos é elevada (59%) e a de aromáticos baixa (26%).

Um aumento da pressão inicial de ensaio conduziu a uma diminuição da concentração dos alcanos e a um aumento da de aromáticos no líquido resultante. A concentração de alcenos não se alterou significativamente.

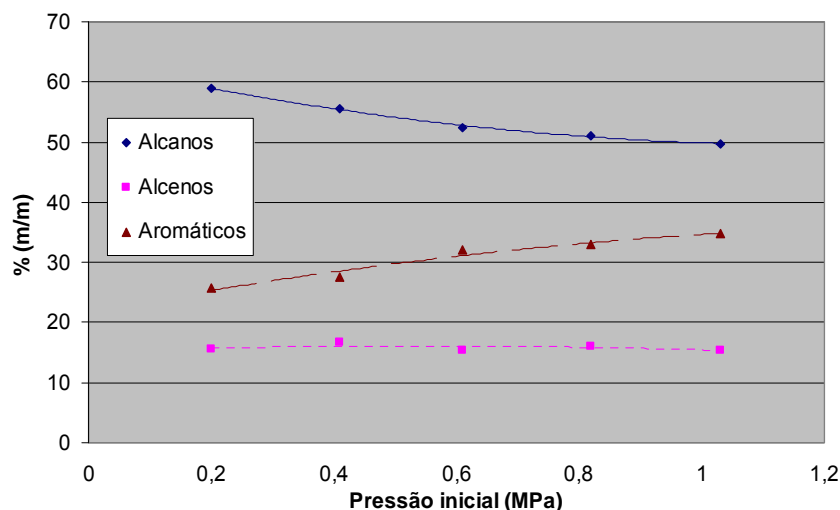


Figura 4-40: Efeito da variação da pressão inicial na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes. Condições dos ensaios: tempo de ensaio de 15 minutos, temperatura de reacção de 400°C e composição da mistura reaccional: 30% Pinho e 70% Plástico.

Num trabalho futuro também seria interessante verificar se esta tendência se mantém com pressões iniciais mais elevadas, e até se existe alguma pressão inicial a partir da qual se formem mais compostos aromáticos do que alcanos na fracção líquida dos produtos de pirólise nestas condições.

Costa [33] observou também o aumento da concentração de compostos aromáticos ao estudar a pirólise dos plásticos em separado. No entanto, o aumento verificado foi bastante menos pronunciado do que o resultante neste trabalho. Assim, poderá pôr-se a hipótese de que o aumento mais marcado nos resultados obtidos neste trabalho se deva à presença do pinho na mistura, até porque como foi visto anteriormente (2.5.4), a pirólise de biomassa vegetal dá origem a um grande número de compostos aromáticos.

4.5.4 Efeito da composição da mistura

Como já foi descrito, este parâmetro foi o que mais influenciou quer o rendimento das três fracções, quer a composição da fase gasosa. No entanto o seu efeito na composição dos líquidos não pôde ser directamente avaliado de uma

forma clara. Esta observação deve-se ao facto de que, para teores de pinho na mistura inicial superiores a 30%, não foi produzido líquido livre na pirólise. Isto é, o líquido que foi formado encontrava-se embebido na fracção sólida. Portanto, não se obteve líquido para se efectuar as destilações, como nos outros ensaios. A forma de avaliar a sua composição e de a quantificar foi através do líquido extraído com o DCM. A quantificação foi possível, resultando nos rendimentos efectivos em líquidos e em sólidos descritos no subcapítulo 4.3.4. Contudo, a qualificação em termos de composição do líquido extraído não foi efectuada a 100% porque as análises em GC dos líquidos extraídos desses ensaios (teor de pinho superior a 30%) apresentaram percentagens de identificação dos produtos muito baixas, e foi observada a presença de picos que não correspondiam a compostos calibrados. Estes compostos foram posteriormente identificados em GC/MS, como já se referiu, mas a sua quantificação não foi possível devido à inexistência dos respectivos padrões (estes compostos serão descritos no subcapítulo seguinte).

Assim, os resultados obtidos para as concentrações de alcanos, alcenos e aromáticos (Figura 4-41) para os ensaios com teores de pinho superiores a 30% são apenas a soma dos compostos identificados e quantificados em GC. Pela análise dos resultados parece haver um aumento do teor de compostos aromáticos com o aumento de pinho na mistura, enquanto que o teor em alcenos diminui e o de alcanos apresenta um máximo no ensaio com a mistura de 50% pinho e 50% plásticos.

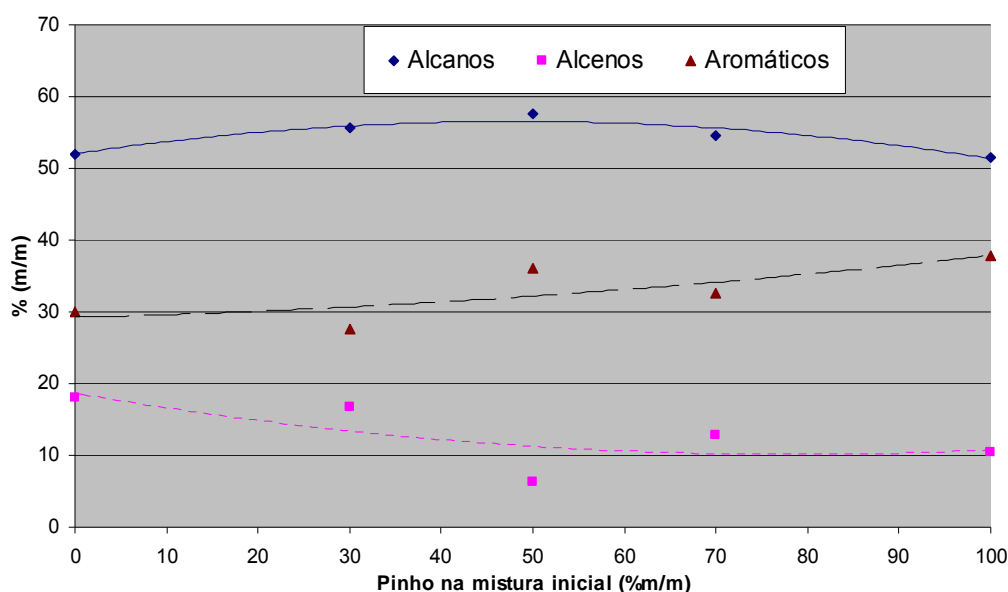


Figura 4-41: Efeito da percentagem de pinho na mistura inicial na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.

Os resultados obtidos para a composição dos líquidos do ensaio só com plásticos estão também de acordo com os obtidos por Costa [33], que chegou a resultados da mesma ordem de grandeza (60% de alcanos, 27% de aromáticos, maioritariamente tolueno e etilbenzeno, e 13% de alcenos). Neste trabalho, contudo, verificou-se que esses alcanos apresentavam cadeias na gama de C_9 - C_{23} , ao contrário dos C_5 - C_{16} da autora. Isto foi provavelmente devido ao maior tempo de reacção que a autora utilizou, 30 minutos, o qual terá permitido a ocorrência de mais cisões nos oligómeros, produzindo compostos de menor peso molecular.

4.5.5 Análise CHN e PCS dos líquidos

O líquido resultante do ensaio só com plásticos foi analisado por CHN e os resultados obtidos foram concordantes com a estimativa das percentagens mássicas de C e H através dos compostos identificados por GC (Quadro 4-1). De referir que esta estimativa só fez sentido no ensaio só com plásticos, porque na presença do pinho, como já foi referido, formou-se uma fase aquosa cujos compostos não puderam ser quantificados por GC e o líquido da extracção também apresentou percentagens de identificação muito baixas para maiores teores de pinho. A estimativa para os restantes ensaios apenas se baseou no total dos compostos, somando a sua presença no 1º destilado (fase orgânica), 2º destilado e líquido da extracção. Também a composição do resíduo da destilação não pôde ser estimada deste modo (ver capítulo 4.6). O PCS do líquido foi também estimado através da fórmula de Channiwala (equação 4), usando os resultados da análise elementar, que revelou ser concordante com o valor experimental obtido no ensaio com o calorímetro de bomba.

Comparando estes resultados com os dados presentes na literatura (Quadro 2-5), pode verificar-se que o líquido proveniente do ensaio só com plásticos apresenta um PCS semelhante ao de um gasóleo de aquecimento, assim como a fase orgânica do 1º destilado analisado.

A fase aquosa apresentou um PCS nulo, i.e., não queimou na análise, e pelo resultado da análise elementar (elevada percentagem de oxigénio) colocou-se a hipótese desta fase ser maioritariamente constituída por água. A percentagem de oxigénio foi ainda mais elevada que a referida na literatura para alguns bio-óleos (Quadro 2-5). No entanto o 2º destilado também apresentou um PCS mais alto que esses bio-óleos.

Quadro 4-1: Comparação dos valores estimados e experimentais da composição elementar e do PCS.

Ensaio			PCS (MJ/kg)		%C (m/m)		%H (m/m)		%N (m/m)		%O (m/m)	
			Est.	Exp.	Est.	Exp.	Est.	Exp.	Est.	Exp.	Est.	Exp.
Líquido total do ensaio só com plásticos			46,0	44,7	85,1	85	12,6	12	0	1	2,3	2
Ensaio com 30% de pinho, T:420°C, t:15 min, P:0,20MPa.	1º destilado	Fase orgânica	42,0	45,2	85,5	80	12,4	11	0	1	2,1	8
		Fase aquosa	0	0	nd	6	nd	10	nd	2	nd	82
	2º destilado		32	nd	85,3	60	14,7	12	0	3	0	25

4.5.6 Outros compostos presentes na fracção líquida

Como já foi referido, para além das fases superiores dos primeiros destilados de ensaios com biomassa, havia a produção de uma fase inferior, que foi designada por aquosa, que não pôde ser quantificada por GC. Foi contudo analisada por GC/MS, tal como os líquidos resultantes das extracções dos sólidos dos ensaios com maior teor de pinho, nomeadamente 50, 70 e 100% de pinho, cuja quantificação por GC apresentou valores muito baixos e indicou a presença de picos que não estavam identificados (i.e., cujos tempos de retenção não correspondiam aos produtos da calibração, usados para a análise dos outros ensaios).

Verificou-se que alguns compostos presentes na fase aquosa dos primeiros destilados ocorriam igualmente no líquido da extracção dos ensaios com maior teor de pinho. Através da análise de CHN (análise elementar) e da análise do PCS por calorímetro de bomba duma fase aquosa do destilado chegou-se à hipótese de que a fase aquosa seria constituída maioritariamente por água. Contudo, não foi possível a realização de uma análise do teor de água pelo método de Karl-Fischer devido ao volume insuficiente de amostra.

Foram detectados alguns compostos referidos na literatura como sendo produtos típicos da fracção líquida da pirólise rápida de biomassa (para além da água), de entre os quais se destacam os seguintes:

- Cetonas: Acetona, 2-Butanona, Ciclopentanona, Ciclohexanona, 3-hexen-2-ona, 2-pirrolidona, 4-amino 4-metil 2-pentanona, 4-amino 4-hidroxi 2-pentanona, Diacetona álcool, 3-metil 2-butanona, 2-pentanona, Vincubine (2,2,4,4-tetrametil piperidona), Acetofenona, Isoquinolinona, Butirolactona, di-t-butil benzoquinona.
- Ácidos Carboxílicos: Ácido 2-propiónico, Ácido Acético, Ácido butanóico, Ácido benzenobutanóico.
- Ésteres: Éster metílico do ácido acético, Éster fenílico do ácido acético.
- Aminas: Etilenamina, 2-metil 2-propanamina, Acido pentético (ácido pentaacético dietilenetriamina), 2,4,6-trimetil benzenamina – (Mesidina), Pirano.
- Amidas: Propanamida, Butanamida, Hexanamida.
- Derivados de benzeno:
 - Fenol; metil fenol (cresol, vários isómeros); etil fenol (vários isómeros); 2-etil,6-metil fenol; 2,5-dietil fenol, 4-propil fenol, 4-fenil fenol (paraxenol), dimetil fenol (Xilenol, vários isómeros); 2-metil, 6-propil fenol; 1-metoxi, 3-metil benzeno (m-metilanisole), Aminocresol; 2-alil,4-metil fenol; 2,3,5-trimetilfenol (isopseudocumenol); 2,3,5,6-tetrametil fenol (Durenol), 2-metoxi fenol (Guaiacol); 2-metoxi, 4-propil fenol, Butylated Hidroxi Toluene (BHT) – (Ionol); 5-metil, 2-isopropil fenol (timol).
 - Tolueno, Etilbenzeno, Butilbenzeno, 1-metil, 2-isopropil benzeno (o-cimeno), Heptadecilbenzeno, 1-fenil,1-butenol, trimetilbenzeno (mesitileno).
 - Naftaleno, Metil naftaleno, Cianonaftaleno, Naftaleno carbonitrilo, 1-etil naftaleno, 1,3-dimetil naftaleno, 2,6-dimetil naftaleno; 2-metil, 1 naftalenol.
 - Fenantreno, 1-metil fenantreno, 3,6 dimetil fenantreno; 2,3,5-trimetil fenantreno, Reteno (1-metil, 7-isopropil fenantreno).
 - Antraceno, 1-isopropil antraceno.
 - Bifenil, 1,3-Difenilpropano, p-terfenil.
- Nitrilos: Acetonitrilo, Isobutironitrilo, Butanonitrilo, Propanonitrilo, Benzenobutanonitrilo.
- Alcenos: 3-metil 1-butenol, Pentadien-3-ol.

- Outros compostos: Anidrido Acético, Ftalato dibutílico, Dehidro-4-epiabieta, Hidrazida do ácido acético, 1,2-dimetil piperidina, Isoquinolina, 2-metil 3-piridinol, 2-metil benzofurano.

Apenas foram referidos os compostos que foram identificados por GC/MS com uma probabilidade elevada, já que as fracções analisadas chegaram a demonstrar a presença de mais de 300 picos. Contudo, a maioria dos compostos apresentava pequenas áreas e com uma probabilidade de identificação baixa.

4.6 Composição dos Produto Sólidos

Os produtos sólidos dos ensaios de pirólise foram os resíduos carbonosos (“*char*”) provenientes da extracção do sólido retirado da autoclave, e também alguns dos resíduos das destilações dos líquidos (compostos que não destilaram até aos 270°C, i.e. com ponto de ebulição superiores), que se revelaram ser sólidos à temperatura ambiente (provavelmente hidrocarbonetos pesados de peso molecular maior que 288Da (tetracosano: C₂₄H₅₀)). Como se viu no capítulo 4.3, o ensaio que produziu maior quantidade de resíduo carbonoso foi o realizado com 100% de pinho (a 400°C, 15 min de tempo de reacção e pressão inicial de 0,41 MPa). Esta observação está de acordo com o facto da pirólise lenta de biomassa ser utilizada comercialmente para a sua carbonização, i.e. para a maximização do resíduo carbonoso.

Foi analisado, por CHN, o resíduo carbonoso do ensaio realizado com 30% de pinho, a 400°C, tempo de reacção de 15 min e pressão de 0,41 MPa. Também foi medido o PCS deste resíduo e o valor obtido está de acordo com o calculado através da fórmula modificada de Dulong, a partir da composição CHN obtida.

Para um resíduo de destilação (correspondente ao ensaio realizado só com plásticos, nas mesmas condições que o anterior) foi apenas analisada a sua composição CHN e o PCS foi calculado.

Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 4-2. Para efeitos de comparação apresenta-se também a análise elementar e o PCS de um resíduo carbonoso referido na literatura, assim como de um carvão.

Quadro 4-2: Análise elementar e PCS de produtos sólidos obtidos neste trabalho e comparação com materiais referidos na literatura.

Análise Elementar (%m/m)	Resíduo Carbonoso do sólido extraído	Resíduo Carbonoso de Tang e Huang [92]	Carvão Wyodac [81]	Resíduo da destilação
Carbono	83	83,17	75,0	84
Hidrogénio	4	2,21	5,3	12
Azoto	1	0,3	0,1	0
Enxofre	nd	0,5	0,5	nd
Oxigénio	12 (por diferença)	0,5	18	3
PCS (MJ/kg ssc) experimental	33,6	29,03	30,0	nd
PCS (MJ/kg ssc) calculado	32,4	-		44,9

Os produtos sólidos obtidos neste trabalho parecem possuir um valor energético superior ao resíduo carbonoso referido na literatura e até ao do carvão referido. Contudo, os PCS dos carvões são muito variados e existem carvões com PCS mais alto do que o utilizado nesta comparação.

De qualquer modo é de salientar que o resíduo de destilação analisado apresenta um PCS comparativamente elevado, possivelmente devido a ser composto por hidrocarbonetos pesados, como foi referido.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, em que se estudaram os efeitos das condições experimentais na pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa, em condições de pirólise lenta (velocidades de aquecimento baixas e elevados tempos de residência dos produtos) mostraram que a pirólise de biomassa nestas condições (que normalmente dão origem a uma produção elevada de sólidos – carbonização) é provavelmente melhorada pela presença do plástico, ao atingir maiores rendimentos de líquidos e originar a formação de compostos tipicamente produzidos na pirólise rápida de biomassa, muitos deles com elevado valor comercial. Este melhoramento poderá dever-se ao aumento da transferência de calor e de massa, devido à fase líquida que se forma mais rapidamente na pirólise dos plásticos, principalmente do PP e do PS, que apresentam temperaturas de decomposição mais baixas que o PE.

Os **gases** formados nos ensaios de pirólise apresentaram um baixo poder calorífico (superior contudo ao do gás de cidade), à excepção do gás formado na pirólise só de plásticos que, embora formado em pequena quantidade, apresentou um PCS mais elevado que o do gás natural.

Os **líquidos** formados nos ensaios com biomassa apresentaram duas fases distintas, uma aquosa e outra orgânica. Verificou-se que as fases orgânicas apresentaram um PCS elevado (1º e 2ºs destilados analisados: 45,2 MJ/kg e 32 MJ/kg respectivamente), semelhante ao do gasóleo de aquecimento (45 MJ/kg), e que as fases aquosas (embora com conteúdo energético muito baixo, possivelmente devido ao teor de água muito elevado) continham compostos com valor comercial.

Também os **sólidos** formados nos ensaios realizados, nomeadamente o resíduo carbonoso da extracção com o solvente, e especialmente o resíduo da destilação apresentaram valores de PCS elevados (33,6 e 44,9 MJ/kg, nas respectivas amostras analisadas, bastante superior ao do pinho inicial: 20,2 MJ/kg), o que pode viabilizar a sua utilização como combustível por exemplo na co-combustão com carvão.

Quanto à influência das condições experimentais, foi possível observar quais os parâmetros que tiveram um efeito mais significativo nos resultados.

O aumento do **tempo de reacção** entre 5 e 30 minutos provocou um aumento da concentração de alcanos na fracção gasosa, acompanhado por uma diminuição na mesma proporção, de CO e CO₂. Estes resultados sugerem que os primeiros produtos gasosos, formados para tempos de reacção baixos sejam originados pela desvolatilização da biomassa (CO e CO₂). Os alcanos gasosos formar-se-iam numa fase posterior da reacção de pirólise, estando de algum modo relacionados com a diminuição dos produtos primários.

O aumento do tempo de reacção provocou também um aumento da concentração dos compostos aromáticos na fracção líquida, e respectiva diminuição da de alcanos e alcenos. Com efeito, ao utilizar o tempo de reacção mais baixo os produtos líquidos maioritários foram alcanos, seguidos dos aromáticos e de alcenos. No maior tempo de reacção estudado, os compostos líquidos formados em maior concentração já foram os aromáticos, seguidos dos alcanos e alcenos. Seria interessante a utilização de tempos de reacção superiores em trabalhos futuros no sentido de se verificar se esta tendência se mantinha, e/ou quais os seus limites. Por outro lado, seria também interessante estudar tempos de reacção inferiores aos utilizados, uma vez que não se observaram variações apreciáveis nos rendimentos dos produtos. Contudo, tal não foi possível devido a limitações técnicas do equipamento utilizado.

O aumento da **temperatura de reacção** entre 350°C e 450°C provocou uma diminuição da fracção líquida e consequente aumento da de sólidos e de gases.

Este parâmetro também revelou ter um efeito significativo na distribuição dos produtos gasosos. Para a temperatura de reacção mais baixa, 350°C, os principais produtos formados foram CO e CO₂ seguidos dos alcanos. Os alcenos formaram-se novamente em concentrações baixas. Contudo, com o aumento da temperatura de reacção, a formação de alcanos aumentou (principalmente metano e etano), enquanto que a de CO e CO₂ se manteve constante. O aumento da produção de gás verificado com o aumento da temperatura terá sido então devido ao aumento da formação de alcanos.

Apesar de não ter alterado significativamente nem os rendimentos dos produtos, nem a composição dos gases, a **pressão inicial** apresentou uma elevada influência na distribuição dos produtos líquidos. O aumento deste parâmetro provocou a diminuição da concentração dos alcanos líquidos, em favor do aumento

da dos aromáticos, que serão provavelmente devidos mais ao pinho do que aos plásticos. Seria também interessante estudar o efeito de maiores pressões iniciais em trabalhos futuros no sentido de se verificar se a tendência observada se mantém e/ou se existirá uma pressão inicial com a qual o rendimento em aromáticos seja maior que de alcanos. O rendimento em alcenos permaneceu constante e relativamente baixo na gama de pressões estudadas. Contudo, a utilização de pressões mais elevadas teria a desvantagem de aumentar os custos de investimento e de operação associados ao processo.

O **teor de pinho na mistura inicial** foi o parâmetro que mais influenciou a distribuição das fracções. O seu aumento provocou um acréscimo elevado da produção de gases e, sobretudo, de sólidos, com a respectiva diminuição da fracção líquida.

A distribuição dos produtos gasosos também foi muito influenciada pelo teor de pinho na mistura, aumentando a formação de CO e CO₂, com o seu aumento. Estes compostos foram os responsáveis pelo aumento verificado no rendimento da fracção gasosa. Como seria expectável a partir destes resultados, o conteúdo energético dos gases produzidos também foi muito afectado pelo aumento do teor de pinho, com a diminuição do PCS e do IW à medida que aquele aumentava.

Num trabalho futuro seria também interessante a quantificação dos produtos identificados por GC/MS nas fases aquosas das destilações e nos líquidos extraídos dos ensaios com maior teor de pinho na mistura inicial.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] World Energy Council (2007), www.worldenergy.org
- [2] Energy Information Administration, US Department of Energy (2007), www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/world.html
- [3] Sistem for the Analysis of Global Energy Markets (SAGE), EIA (2007), www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/appi.html
- [4] Direcção Geral de Geologia e Energia, Ministério da Economia e da Inovação (2007), www.dgge.pt
- [5] Inflation Data (2007), inflationdata.com/inflation/Inflation_Rate/Historical_Oil_Prices_Table.asp
- [6] The CIA World Factbook (2007), www.cia.gov/cia/publications/factbook/geos/po.html
- [7] Selected national average Natural Gas prices (2007), www.findarticles.com/p/articles/mi_m0CKM/is_2006_April/ai_n16348328
- [8] Cleaner Coal: an Energy Option (2007), www.businessweek.com/investor/content/mar2006/pi20060328_739218.htm
- [9] Dados Técnicos 2005, REN (2006).
- [10] Dados Técnicos 2006, REN (2007).
- [11] International Energy Outlook 2006, Energy Information Administration, US Department of Energy, www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/nat_gas.html, Junho de 2006;
- [12] www.Erec-renewables.org
- [13] Enciclopédia Answers (2007), www.answers.com
- [14] Plastics recycling information sheet (2007), www.wasteonline.org.uk/resources/InformationSheets/Plastics.htm
- [15] Feedstock Recycling of Plastic Wastes, J. Aguado and D. Serrano, Royal Society of Chemistry, 1999.
- [16] "An analysis of plastic production, demand and recovery in Europe 2004", Plastics Europe, publicado no Verão de 2006.
- [17] Packaging recycling information sheet (2007), www.wasteonline.org.uk/resources/InformationSheets/Packaging.htm
- [18] European Environment Agency (2007), dataservice.eea.europa.eu/atlas/viewdata/viewpub.asp?id=1383

-
- [19] European Commission (2007), ec.europa.eu/environment/waste/index.htm
- [20] The 6th Environment Action Programme of the European Community 2002-2012 ec.europa.eu/environment/newprg/index.htm (adoptada em 2002) (2007), europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l28027.htm
- [21] Lipor - Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Porto, Espinho, Gondomar, Maia, Matosinhos, Póvoa de Varzim, Valongo e Vila do Conde (2007), www.lipor.pt
- [22] Valorsul - Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos da Amadora, Lisboa, Loures, Odivelas e Vila Franca de Xira (2007), www.valorsul.pt
- [23] Eurostat (2007), epp.eurostat.ec.europa.eu
- [24] home.earthlink.net/~bhoglund/msw_mso_umd.htm
- [25] Instituto Nacional de Resíduos (2007), www.inresiduos.pt
- [26] Plastval S.A., 2003 report.
- [27] Relatório Técnico de Progresso do Projecto POCI/ENR/63388/2004, Dezembro de 2006.
- [28] “Gasificação pirólítica de resíduos de madeira”, Carlos Franco, Junho de 1989, DEC, LNETI.
- [29] “Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas”, João Dias, 2002, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, IST.
- [30] “Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas—Ponto da situação, Junho de 2005”, Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas, 2005, Grupo de Trabalho de “Energias Alternativas”, Despacho de 12/10/2004 do Senhor Ministro da Agricultura, Pescas e Florestas.
- [31] The impact of lignocellulose-derived compounds on yeasts pentoses to pentalditols conversion: a review, L. C. Duarte, F. Carvalheiro and F. M. Gírio, 1st International Conference Biomass Derived Pentoses: from Biotechnology to Fine Chemistry, Reims, França (2006) - Trabalho seleccionado para poster.
- [32] Biomass and biomass co-firing in Europe, Paula Teixeira, 2004, INETI.
- [33] “Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Plásticos”, Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, Paula Costa, FCT-UNL, 2006.
- [34] ISO11469: 1993 "Plastics - Generic identification and marking of plastic products".
-

- [35] Engenharia Agrícola (2007), www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162005000200028
- [36] Pyrolysis & Gasification of waste – A Worldwide Technology & Business Review, Volume 2, Juniper Consultancy Services Ltd., 2001.
- [37] Sociedade Ponto Verde (2007), <http://www.pontoverde.pt/>
- [38] Plastval (2007), <http://www.plastval.pt>
- [39] “Plastics’ second life – a European outlook”, Jan-Erik Johansson, Regional Director, PlasticsEurope, RePlast FinEst Lahti 16th November, 2005.
- [40] Gasificação de Biomassa com vapor em leito fluidizado, Carlos Franco, Dissertação para prestação de provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar, INETI, 2000.
- [41] “Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed”, Onay e Kockar, Renewable Energy, 28 (2003), 2417-2433.
- [42] “An Experimental Investigation of Heat-Transfer Limitations in the Flash Pyrolysis of Cellulose”, M. Lanzetta, C. Di Blasi and F. Buonanno, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (3), (1997), 542 -552.
- [43] Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, Volume 2; A.V. Bridgwater, editor, Pyne, IEA Bioenergy, Maio 2002.
- [44] Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, edited by J. Schiers and W. Kaminsky, John Wiley & Sons (2006).
- [45] “Release rates of condensables and total volatiles from rapid devolatilization of PE and PS”, G. S. Darivakis, J. B. Howard and W. A. Peters, Combustion Science Technology 74 (1990), 267-281.
- [46] “Thermal recycling of polymers”, W. Kaminsky, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 8 (1985), 439-448.
- [47] “Fast pyrolysis of plastic wastes”, D.S. Scott. S. R. Czernik, J. Piskorz, D.St.A.G. Radlein, Energy & Fuels 4 (1990), 407.
- [48] “Comparison between the pyrolysis of two types of polyethylenes in a fluidized bed reactor”, J. A. Conesa, R. Font and A. Marcilla, Energy & Fuels 11 (1997) 126.
- [49] “The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor”, E.A. Williams and P.A. Williams, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 70 (1997), 9-20.

-
- [50] "Pyrolysis of municipal plastic waste for recovery of gasoline-range hydrocarbons", A. Demirbas, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004), 97-102
- [51] "Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis", A. Demirbas, *Energy Sources* 27 (2005), 1313-1319.
- [52] "Thermolysis of polyethylene", W. C. McCaffery, M. R. Kamal and D. G. Cooper, *Polymer Degradation and Stability* 47 (1995), 133-139.
- [53] "Influence of gas-phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene", V. Cozzani, C. Nicolella, M. Rovatti, L. Tognotti, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (2002), 1-15.
- [54] "Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time", F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García and M. Juste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002), 1-15
- [55] "Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures", F.J. Mastral, E. Esperanza, C. Berrueco, M. Juste and J. Ceamanos, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003), 1-17.
- [56] "Continuous flow cracking of waste plastics", J. Walendziewski, *Fuel Processing Technology* 86 (2005), 1265-1278.
- [57] "Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene", K. Murata, K. Sato and Yusaku Sakata, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004), 569-589.
- [58] "Thermal decomposition products of polypropylene", Y. Tsuchiya and Kikuo Sumi, *Journal of Polymer Science A* 7 (1969), 1599-1607.
- [59] "Polymer reactions—Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene", J. K. Y. Kiang, P. C. Uden and J. C. W. Chien, *Polymer Degradation and Stability* 2 (1980), 113-127.
- [60] "Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis", W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C. Simon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 32 (1995), 19-27.
- [61] "Development of a continuous rotating cone reactor pilot plant for the pyrolysis of polyethene and polypropene", R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W.P.M. van Swaaij, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), 2316-2322.
-

- [62] "Recycling of polyethene and polypropene in a novel bench-scale rotating cone reactor by high-temperature pyrolysis", R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W.P.M. van Swaaij, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), 2293-2300.
- [63] U. K. O. Schroder, K. H. Ebert, *Die Angewandte makromolekulare Chemie* 185 (1984), 991.
- [64] "Chemical recycling of waste polystyrene into styrene over solid acids and bases", Z.Zhang, T. Hirose, S. Nishio, Y. Morioka, N. Azuma, A. Ueno, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 4514-4519.
- [65] "Polystyrene thermodegradation. 2. Kinetics of formation of volatile products", P. Carniti, P.L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini, G. Audisio, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991), 1624-1629.
- [66] "Polycyclic aromatic hydrocarbons in polystyrene derived pyrolysis oil", P. T. Williams, P. A. Horne, D. T. Taylor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 25 (1993), 325-334.
- [67] "Influence of pyrolysis parameters on results in pyrolysis-gas chromatography", Inger Ericson, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 8 (1985), 73-86.
- [68] "Molecular weight and pyrolysis products distribution of polymers: I. Polystyrene", G. Audisio and F. Bertini, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 24 (1992), 61-74.
- [69] "Processing of plastic waste and scrap tires into chemical raw materials, especially by pyrolysis", H.Sinn, W. Kaminsky, J. Janning, *Angewandte Chemie International Edition in English* 15 (1976), 660-672.
- [70] "UltrapYROLYTIC upgrading of plastic wastes and plastics/heavy oil mixtures to valuable light gas products", S. Lovett, F. Berruti, L.A. Behie, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), 4436-4444.
- [71] "On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis kinetics", C.-H. Wu, C.-Y. Chang, J.-L. Hor, S.-M. Shih, L.-W. Chen, F.-W. Chang, *Waste Management* 13 (1993), 221-235.
- [72] "Pyrolysis of mixed plastics into aromatics", W. Kaminsky and Joo-Sik Kim, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999), 127-134.
- [73] "Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed", *Macromolecular Symposium* 152 (2000), 191-199.

-
- [74] "Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks", N. Miskolczi, L. Baryha, Gy Deák, Polymer degradation and Stability 91 (2006), 517-526.
- [75] "Tertiary resources recovery from waste polymers via Pyrolysis: Neat and binary mixtures of polypropylene and polystyrene", His-Wu Wong and Linda J. Broadbelt, Industrial & Engineering Chemistry Research 40 (2001), 4716-4723.
- [76] "Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste", H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Bockhorn, U. Hornung, Chemical Engineering Science 54 (1999), 3043-3051.
- [77] "An overview of biomass pyrolysis", Ayhan Demirbas, Energy Sources 24 (2002), 471-482.
- [78] Dynamotive (2007), www.dynamotive.com.
- [79] "Chemical characterization of smoke from the production process of wood-plastic composites", Wang Shi-fa e Zhang Ai-jun, For. Stud. China 9(1) 2007, 57-62.
- [80] Pyrolysis and Gasification, edited by G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A. V. Bridgwater, Elsevier, 1989.
- [81] "Liquefaction of lignocellulosic and plastic wastes with coal using carbon monoxide and aqueous alkali", P. Sivakumar, H. Jung, J. W. Tierney and I. Wender, Fuel Processing Technology 49 (1996) 219-232.
- [82] "Linear pyrolysis of cellulosic and plastic waste", Colomba de Blasi, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (40-41), 1997, 463-479.
- [83] "Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass", S. Zhang, Y. Yan, T. Li and Z. Ren, Bioresource Technology 96 (2005), 545-550.
- [84] "Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – State of the art for the end users", A. Oasmaa and S. Czernik, Energy and Fuels 13 (1999) 914-921.
- [85] IP59 - Density and relative Density, IP Standards for Petroleum and its Products, The Institute of Petroleum, John Wiley and Sons, London, Volume 1, 1989.
- [86] "Produção de hidrocarbonetos por liquefacção catalítica de carvão sob pressão", Tese para obtenção do grau de Doutor de Maria Filomena Pinto, Universidade Nova de Lisboa, 1996.
- [87] NP 1336: Determinação das características de destilação – Produtos petrolíferos, Norma Portuguesa, 1976.
-

- [88] ASTM D86: Standard test method for destillation of petroleum products, lubricants and fossil fuels; Annual Book of ASTM Standards, 1994.
- [89] S. A. Channiwala thesis (2007), The Indian Institute of Technology, Bombay, <http://www.woodgas.com/proximat.htm>
- [90] "Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction", K-H Lee and D-H Shin, Waste Management, in press (2006)
- [91] "Experimental Investigation of Biomass Waste (Rice Straw, Cotton Stalk, and Pine Sawdust) Pyrolysis Characteristics", G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff and D. Y. C. Leung, Energy Sources, 25 (2003) 331-337.
- [92] "Plasma Pyrolysis of biomass for production of syngas and carbon adsorbent", L. Tang and H. Huang, Energy & Fuels 19 (2005), 1174-1178.
- [93] "Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield", F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu and I. Cabrita, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51 (1999), 39-55.
- [94] "Pyrolysis of plastic wastes. 2. Effect of catalyst on product yield", F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu and I. Cabrita, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51 (1999) 57-71;
- [95] "Molecular Mass Distribution and Structural Characterization of Liquefaction Products of a Biomass Waste Material", Fatma Karaca, Energy & Fuels 20 (2006) 383-387.
- [96] "Analysis of Liquid Products from Biomass via Flash Pyrolysis", Ayhan Demirbas, Energy Sources 24 (2002), 337-345
- [97] "Pyrolysis of waste paper: characterization and composition of pyrolysis oil", L. Li, H. Zhang and X. Zhuang, Energy Sources 27 (2005), 867-873.
- [98] "Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste", E. A. Williams and P. T. Williams, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41 (1997), 347-363.
- [99] "Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass", A. Demirbas, Energy Conversion & Management 41 (2000) 633-646.
- [100] "Rapid and slow pyrolysis of pistachio shell: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product", A. E. Putun, N. Ozbay, E. A. Varol, B. B. Uzun and Funda Ates, International Journal of Energy Research 31 (2007), 506-514.





-
- [101] "Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis", A. Caglar and A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 41 (2000), 1749-1756.
- [102] "Pilot scale thermolysis of municipal solid waste. Combustibility of the products of the process and gas cleaning treatment of the combustion gases", M. E. Sanchez, M. J. Cuetos, O. Martinez and A. Morán, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2006), article in press.
- [103] "Pyrolysis Oil: an innovative liquid biofuel for heating. The COMBIO Project", Silvia Vivarelli, Gianluca Tondi, *International Workshop: Bioenergy for a sustainable development*, Chile, 2004.
- [104] "Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples", M. Becidan, O. Skreiberg and J. E. Hustad, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2006), article in press.
- [105] "Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature", T. Hosoya, H. Kawamoto and S. Saka, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78 (2007), 328-336.
- [106] *Biomass Pyrolysis*, IEA Bioenergy, Task 34 booklet, 2007.
- [107] "The depolymerization of polymethylene and polyethylene", L.A. Wall, S. L. Madorsky, S. Strauss and R. Simha, *Journal of America Chemical Society* 76 (1954), 3430-3437.
- [108] "Catalytic degradation of polymers: Part II – Degradation of polyethylene", P.LBeltrame, P. Carniti, G. Audisio, F. Bertini, *Polymer degradation stability* 26 (1989), 209-220.
- [109] "Pyrolysis of polyolefins with yeld olefins", C. M. Simon, W. Kaminsky and B. Schlesselmann, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 38 (1996), 75-87.
- [110] "Kinetic model for continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor", J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla and J. A. Caballero, 40-41 (1997), 419-431.
- [111] "Gas product distribution from polyethylene pyrolysis", T. Faravelli, G. Bozzano, C. Scassa, M. Perego, S. Fabini, E. Ranzi and M. Dente, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 52 (1999), 87-103.
- [112] "A kinetic approach to the temperature-progamed pyrolysis of low- and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: determination of kinetic parameters for the evolution of n-parafins and 1-olefins", L. Ballice, *Fuel* 80 (2001), 1923-1935.
-




- [113] "Semivolatile compounds in pyrolysis of polyethylene", R. Font, I. Aracil, A. Fullana, I. Martín-Gullón and J. A. Conesa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68-69 (2003), 599-611.
- [114] "Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene", N. K. Ciliz, E. Ekinici and C. E. Snape, *Waste Management* 24 (2004), 173-181.

ANEXO I

Códigos de identificação dos principais tipos de plásticos

ANEXO I: Códigos de identificação dos principais tipos de plásticos. * Estes produtos são fabricados com uma percentagem de resina reciclada, que pode variar ente 10 a 100% [34].

CÓDIGO	Tipo de plástico	Características	Exemplos de aplicações	Produtos Reciclados *
 PETE	Polietileno Teraftalato (PET ou PETE) Nome comum: poliéster.	Limpidez, força/resistência, impermeabilidade a gases e à humidade, resistência ao calor.	Garrafas de água e de refrigerantes, embalagens de produtos alimentares, enchimento de almofadas e sacos cama, fibras têxteis, etc.	Existe uma grande procura de grânulos de PET reciclado para a fabricação de diversos produtos. Fibra, sacos de compras, garrafas, roupa, mobiliário, carpetes.
 HDPE	Polietileno de alta densidade (PEAD) – High Density Poly Ethylene (HDPE)	Rigidez, Força/Resistência, resistência a químicos e humidade, permeabilidade a certos gases, facilidade de processamento, facilidade de moldagem.	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.	Recipientes de detergentes líquidos, tubos de drenagem, garrafas de óleo, caixotes para reciclagem, bancos, canetas, casotas para animais, garrafas de vitaminas, pavimentos, mesas de piquenique, caixas de correio, vedações.
 V	Vinil (Policloreto de Vinilo flexível ou UPVC); Antigo PVC.	Propriedades físicas estáveis, versátil, rígido, resistente à gordura e a produtos químicos, transparente.	Embalagens para água mineral, óleos alimentares, maioneses, detergente e sumos. Perfis para janelas, tubagens de água e esgotos, mangueiras, embalagens para remédios, brinquedos, bolsas de sangue, material hospitalar, embalagens para aplicações médicas, isolamento de fios e cabos, etc.	Embalagens, pavimentos, cabos, lombas de estrada, tapetes, garrafas de shampoo.
	(Policloreto de Vinilo rígido ou PPVC)	Flexível, elástico e transparente.	Tubos e conexões para água, calçado, equipamentos médico-cirúrgicos, revestimentos, etc.	
 LDPE	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). "Low Density Poly Ethylene (LDPE)"	Fácil de produzir, impermeável à humidade, flexível, fácil de selar por calor.	Sacos para supermercados e lojas, filmes para embalar leite e outros alimentos, sacos industriais, filmes para fraldas descartáveis, bolsas de soro, sacos de lixo, etc. Flexível, leve, transparente e	Envelopes para encomendas, caixotes de lixo, pavimentos, mobiliário, filmes e folhas para embalagem, recipientes para compostagem

			impermeável.	
 5 PP	Polipropileno (PP)	Excelente resistência a produtos químicos, resistente ao calor, impermeável à humidade, versátil e resistente a gordura/óleos. O PP pode ser encontrado em embalagens rijas, flexíveis ou até em fibras. Tem um alto ponto de fusão, o que o torna ideal para recipiente de líquidos quentes.	Filmes para embalagens e alimentos, embalagens industriais, cordas, tubos para água quente, fios e cabos, frascos, caixas de bebidas, peças de automóveis, fibras para tapetes, utilidades domésticas, potes, fraldas e seringas descartáveis, etc.	Caixas de bateria de automóveis, luzes de sinalização, cabos de bateria, vassouras e escovas, funis, tabuleiros.
 6 PS	Poliestireno (PE) – (“Poly Styrene (PS)”)	Transparente ou opaco semi-áspero, vidrado, rígido, frágil, derrete 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.	Termómetros, interruptores, isolamento térmico, embalagens de ovos, embalagem de espuma, réguas.
	Poliestireno Expandido (PEE) – (“Expandend Poly Styrene (EPS)”) – vulgo “Esferovite”.	Espumoso, leve, absorve energia, isolante térmico.	Embalagens de carne, painéis isolantes, caixas, enchimento de protecção de objectos frágeis, etc.	
 7 OTHER	Inclui todas as outras resinas e combinações de várias resinas. Exemplos: Poliamidas (PA), acrinolitrilo estireno butadieno/ acrinolitrilo estireno (ABS/SAN),	Depende da resina ou combinação de resinas utilizada.	Garrafas de água reutilizáveis de 3 e 5 galões, garrafas de sumo de limão e de ketchup. ABS/SAN, EVA e PA. Solados, autopeças, chinelos, pneus, acessórios desportivos e náuticos, plásticos especiais e de engenharia, CDs, electrodomésticos, corpos de computadores, etc. Flexibilidade, leveza,	Produtos para aplicações específicas, desenhados de acordo com os requerimentos do cliente. “Madeira plástica”.

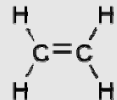
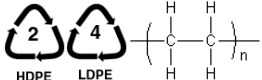

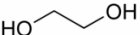
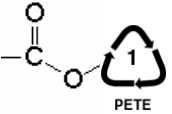
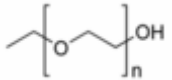

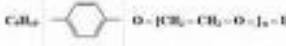
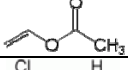
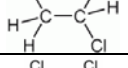



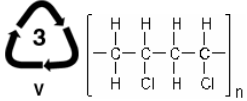
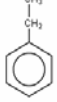
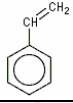
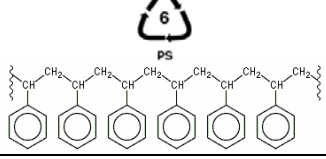
ANEXO I - Códigos de identificação dos principais tipos de plásticos

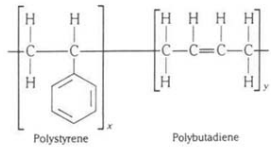
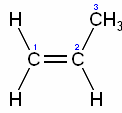
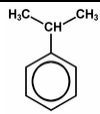
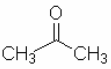
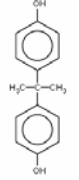
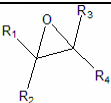
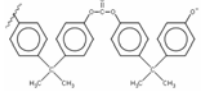

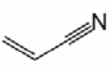
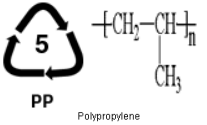
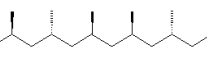
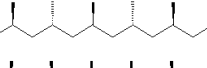
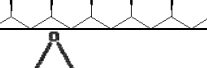



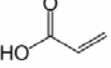
	Polimetilmet acrilato (PMMA), acrílico, nylon, poliuretano (PU) e fenólicos.		resistência à abrasão, possibilidade de design diferenciado.	
--	---	--	--	--

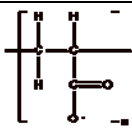


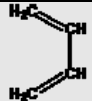

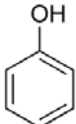

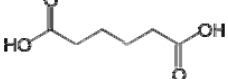
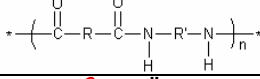
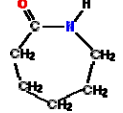
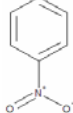
ANEXO II

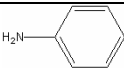
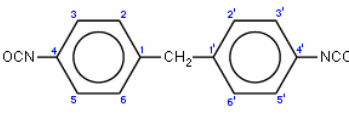

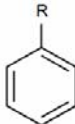
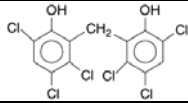
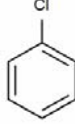

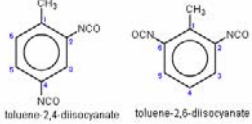
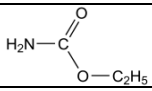
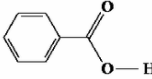
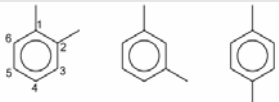
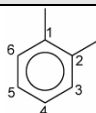
Principais produtos da indústria petroquímica

ANEXO II : Principais produtos da indústria petroquímica [13]

Família do Etileno (IUPAC: Eteno)				
	Polietilenos			
	Óxido de Etileno			
		Etilenoglicol		
			Poliésteres (p.e.: PoliEtileno Tereftalato (PET))	
			Fluido refrigerante de motor (PoliEtilenoGlicol)	
		Éteres de glicol		
		Etoxilatos		
	Acetato de Vinil			
	1,2 - Dicloroetano			
		Tricloroetano		
		Tetracloroetano		
		Cloreto de Vinil (IUPAC: Cloroetano)		
			Poli Cloreto de Vinilo (PCV) – “PVC – PoliVinylChloride”	
	Etilbenzeno			
		Estireno		
			Poliestirenos	

			Borrachas Sintéticas (“styrene-butadiene rubber, SBR”) contém 20-23% de estireno)	
	Olefinas de maior Peso Molecular (Síntese)			C4:2 a C20:2
Família do Propileno (IUPAC: Propeno)				
	Cumeno			
		Acetona		
		Bisfenol A		
			Resinas Epóxicas	
			Polycarbonatos	
	Álcool isopropílico			
	Acrilonitrilo (IUPAC: 2-propenonitrilo)			
	Polipropileno			   
	Óxido de Propileno			
		Glicol de propileno		
		Éteres de glicol		
	Ácido Acrílico			

		Polímeros de Acrílico		
	Cloreto de Alilo (1-cloro, 2-propeno)			
		Epiclorohidrina		
			Resinas epóxicas	<i>Ver acima</i>
Família do Butadieno				
	Borrachas Sintéticas			“SBR” - BEB (Borracha de Estireno-Butadieno) <i>Ver acima</i>
Família do Benzeno				
	Etilbenzeno			<i>Ver acima</i>
		Estireno		<i>Ver acima</i>
			Poliestirenos	<i>Ver acima</i>
			Borrachas Sintéticas	<i>Ver acima</i>
	Cumeno			<i>Ver acima</i>
		Fenol		
		bisfenol A		<i>Ver acima</i>
			Resinas Epóxicas	<i>Ver acima</i>
			Policarbonatos	<i>Ver acima</i>
	Ciclohexano			
		Ácido adípico		
			Nylons	
		Caprolactam		
			Nylons	<i>Ver acima</i>
	Nitrobenzeno			

		Anilina		
			Diisocianato difenil de metileno (“methylene diphenyl diisocyanate (MDI)”)	
				Poliuretanos 
	Alquilbenzeno			
		Detergentes		
	Clorobenzeno			
Família do Tolueno (IUPAC: metilbenzeno)				
	Benzeno			Ver acima
	Diisocianato de Tolueno (“toluene diisocyanate (TDI)”)			
		Poliuretanos		
	Ácido Benzoico			
		Caprolactam		Ver acima
			Nylons	Ver acima
Família dos Xilenos (IUPAC: dimetilbenzeno)				
	orto-xileno			

		Anidrido ftálico		
	para-xileno			
		Tereftalato dimetílico		
			Poliésteres	
		Ácido tereftálico		
			<i>Poliésteres</i>	<i>Ver acima</i>