



Daniela Martins Brás

Licenciada em Engenharia do Ambiente

Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos provenientes do Abate de Automóveis

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientadora: Doutora Paula Costa, Investigadora Auxiliar,
LNEG

Co-orientadora: Prof. Doutora Margarida Gonçalves,
Professora Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes
Arguente: Doutora Maria Filomena Jesus Pinto
Vogal: Prof. Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves
Vogal: Doutora Paula Alexandra da Conceição Costa

FICHA TÉCNICA

Título: Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos provenientes do Abate de Automóveis

Autora: Daniela Martins Brás

✉ bras.dan@gmail.com

Objectivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciência e Tecnologia, para obtenção do grau de mestre em Energia e Bioenergia

Orientação e co-orientação científica do trabalho:

Doutora Paula Costa (LNEG)

Professora Doutora Margarida Gonçalves (DCTB, FCT- UNL)

LISBOA, 2011

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor. Não é autorizada a reprodução, total ou parcial, do conteúdo da presente dissertação, sem a autorização prévia do autor, por escrito. É autorizada a citação do conteúdo da presente dissertação, desde que acompanhada da respectiva referência bibliográfica, de acordo com as normas internacionais e de citação de trabalhos científicos.

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”

AGRADECIMENTOS

À Doutora Paula Costa, Investigadora Auxiliar do LNEG, o meu profundo agradecimento, pela orientação deste trabalho, pelo importante tempo que dedicou ao mesmo, pelo apoio indispensável durante a realização dos ensaios experimentais e posterior tratamento e interpretação dos dados, pela pronta disponibilidade para esclarecimento de dúvidas, paciência, compreensão, perseverança e incentivo, ao longo de todo o trabalho.

À Professora Doutora Margarida Gonçalves (DCTB-FCT-UNL), a minha imensa gratidão, por ter aceitado a co-orientação deste trabalho, pelo precioso tempo a ele dedicado, pelo apoio fundamental na condução das análises químicas efectuadas no Laboratório de Química Orgânica Analítica, do qual é responsável, pela partilha da sua sapiência e forte colaboração, no que concerne ao tratamento e análise crítica de resultados, pelo esclarecimento de dúvidas, paciência e compreensão.

Aos Professores Doutores Benilde Mendes e Nuno Lapa, coordenadores do Mestrado em Energia e Bioenergia (DCTB-FCT-UNL), pela possibilidade de ingresso neste mestrado, pelo seu profissionalismo, compreensão e apoio. E também aos restantes docentes do mestrado, pelo apoio dispensado.

À Unidade de Emissões Zero do LNEG, entidade de acolhimento que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho, pelo bom ambiente proporcionado pelos seus colaboradores e espírito de entre-ajuda.

Aos Engenheiros Filipe Paradela, Andreia Alves e Maria Bernardo, que cooperaram comigo, em diversos momentos, tanto em tarefas laboratoriais, como na partilha de conhecimentos. E a todas as pessoas que contribuíram, de algum modo, para a prossecução deste trabalho.

Aos colegas de mestrado que privaram de perto comigo, pela amizade demonstrada.

Aos familiares que contribuíram para que a frequência neste mestrado fosse facilitada, a diversos níveis, em especial, à minha madrinha.

Aos meus pais, sem eles, nada seria possível. Nunca lhes vou poder agradecer na medida certa do que têm feito por mim.

RESUMO

Os resíduos plásticos causam problemas consideráveis no mundo, devido ao seu grande volume e dificuldade no seu tratamento. Embora, o aterro sanitário e a incineração sejam os métodos tradicionais de tratamento destes resíduos, não constituem uma solução atractiva, visto que os depósitos adequados são caros e a incineração estimula a emissão de gases nocivos. Além disso, os resíduos plásticos só podem ser reciclados parcialmente em novos produtos plásticos, pelo facto de alguns poderem estar contaminados. A pirólise apresenta-se como um método promissor para o tratamento destes resíduos, visto que podem ser utilizados como combustíveis (substitutos fósseis) ou produtos químicos.

O presente trabalho teve como principal objectivo o estudo da influência de três parâmetros experimentais – tempo e temperatura de reacção e pressão inicial de gás inerte (azoto) – nos rendimentos e composição qualitativa e quantitativa dos produtos resultantes de pirólise de pára-choques (compósito de polipropileno e borracha de etileno-propileno-dieno) num reactor, em modo descontínuo.

Este estudo possibilitou a determinação das condições experimentais que conduzem à maximização da produção de hidrocarbonetos líquidos: 0,21 MPa de pressão inicial de gás inerte, 400°C de temperatura de reacção e, eventualmente, 10 min de tempo de reacção. Recorreu-se a diversas técnicas analíticas para caracterização dos produtos finais, nomeadamente: cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa, cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama, etc.

Em todos os ensaios ocorreram produtos líquidos em maior quantidade, os quais beneficiaram com o aumento da temperatura de reacção (valor máximo de 93,5% m/m). Estes foram destilados, por forma a separar duas fracções: hidrocarbonetos com ponto de ebulição (p.e.) inferior a 150°C e hidrocarbonetos com p.e. entre 150 e 300°C. A primeira fracção era constituída, principalmente, por alcenos e cicloalcanos. A distribuição relativa dos produtos gasosos não variou significativamente, tendo-se verificado a presença de propeno, metano e etano em concentrações elevadas. O gás total apresentou um poder calorífico superior máximo de 78,9 MJ/m³. Especificamente, os perfis de eluição cromatográfica dos extractos dos produtos sólidos não foram claramente influenciados pelo conjunto de parâmetros experimentais avaliados.

Palavras-chave: resíduos plásticos, pirólise, parâmetros experimentais, produtos, cromatografia gasosa, composição

ABSTRACT

The plastic residues cause considerable problems in the world, due to its volume and difficulty in their treatment. Although landfill and incineration are the traditional methods of waste treatment, they are not an attractive solution, because the deposits are expensive and the incineration stimulates greenhouse gas emissions. Besides, the plastic residues can only be partially recycled into new plastic products, because some maybe be contaminated. The pyrolysis seems to be a promising method for the treatment of this waste, since the products can be used as fuels (fossil substitutes) or chemicals.

The main objective of this work was the study of the influence of three parameters – time and temperature reaction and initial pressure of inert gas – on yields and quantitative and qualitative composition of products resulting from bumper pyrolysis (polypropylene and ethylene-propylene-diene rubber composite) in a batch reactor.

By this study it was possible to determinate the experimental conditions which lead to the maximization of liquid hydrocarbons production: 0,21 MPa of initial pressure of inert gas, 400°C of reaction temperature and, eventually, 10 min of time reaction. It was used a variety of analytical techniques for characterization of the final products including: gas chromatography coupled to mass spectrometry, gas chromatographic with flame ionization detection, etc.

In all the tests, the liquid products were produced in large quantities and seem to have been favored by the increase of reaction temperature (maximum value of 93,5% m/m). The liquid fraction was distilled in order to separate two fractions: hydrocarbons with boiling point (b.p.) under 150°C and hydrocarbons with b.p. between 150 and 300°C. Probably, the first fraction consisted mainly of alkenes and cycloalkanes. The relative distribution of gaseous products did not vary significantly, with the presence of propylene, methane and ethane at high concentrations. The total gas showed a maximum gross calorific value of 78,9 MJ/m³. Specifically, the chromatographic elution profiles of extracts of solid products were not clearly influenced by the experimental parameters evaluated.

Keywords: Plastic residues, pyrolysis, experimental parameters, products, gas chromatography, composition

ÍNDICE DE MATÉRIAS

Ficha Técnica	ii
Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice de Matérias	ix
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xv
Listas de Abreviaturas, Siglas e Símbolos.....	xvii
1 - Justificação e Organização do Trabalho	1
1.1 - <i>Considerações preliminares</i>	1
1.2 - <i>Objectivos</i>	3
1.3 - <i>Organização do trabalho</i>	4
2 - Introdução.....	5
2.1 - <i>Enquadramento legislativo da energia proveniente de fontes renováveis</i>	5
2.2 - <i>Os plásticos</i>	6
2.2.1 - <i>Dados estatísticos do consumo de plásticos</i>	6
2.2.2 - <i>Tipos de plásticos e suas características</i>	7
2.2.3 - <i>O polipropileno (PP)</i>	8
2.2.3.1 - <i>PP-EPDM</i>	9
2.2.4 - <i>Tipos de resíduos plásticos</i>	10
2.3 - <i>A indústria automóvel e o plástico</i>	11
2.3.1 - <i>Utilização de plástico no automóvel</i>	11
2.3.2 - <i>Tratamento de veículos em fim de vida</i>	13
2.3.2.1 - <i>Resíduos de Trituração Automóvel</i>	14
2.3.2.2 - <i>Os pára-choques</i>	16
2.4 - <i>Gestão de resíduos plásticos</i>	16
2.4.1 - <i>Aterro Sanitário</i>	18
2.4.2 - <i>Reciclagem mecânica</i>	18
2.4.3 - <i>Reciclagem biológica</i>	18
2.4.4 - <i>Reciclagem térmica</i>	19
2.4.5 - <i>Reciclagem terciária</i>	19
2.5 - <i>Processo de Pirólise</i>	20
2.5.1 - <i>Pirólise como processo químico</i>	20
2.5.2 - <i>Pirólise de resíduos plásticos</i>	20
2.5.2.1 - <i>Pirólise térmica de poliolefinas</i>	22
2.5.2.2 - <i>Cracking catalítico de poliolefinas</i>	22
2.5.2.3 - <i>Efeito dos parâmetros do processo</i>	23
2.5.3 - <i>Mecanismo de degradação térmica do PP</i>	25
2.5.4 - <i>Pirólise de propileno</i>	27
3 - Parte Experimental.....	31
3.1 - <i>Instalação Experimental</i>	31
3.2 - <i>Metodologia de ensaio</i>	32
3.3 - <i>Caracterização físico-química do material</i>	33
3.3.1 - <i>Análise imediata</i>	33
3.3.2 - <i>Análise elementar</i>	34
3.4 - <i>Rendimento mássico dos produtos de pirólise</i>	35
3.4.1 - <i>Massa das fases líquida e sólida</i>	35

3.4.2 - Massa da fase gasosa	35
3.4.2.1 - Massa de gás total	35
3.4.2.2 - Massa de N ₂	36
3.5 - Caracterização da fase gasosa	37
3.5.1 - Cromatografia gasosa	37
3.5.2 - Principais propriedades do gás	38
3.5.2.1 - Poder calorífico superior	38
3.5.2.2 - Índice de <i>Wobbe</i>	38
3.5.2.3 - Limites de inflamabilidade	39
3.6 - Caracterização da fase líquida	39
3.6.1 - Análise da fracção 1	40
3.6.1.1 - Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS)	41
3.6.2 - Análise da fracção 2	43
3.6.2.1 - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)	43
3.6.2.2 - Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS)	44
3.7 - Caracterização da fase sólida	45
3.7.1 - Extracção sólido-líquido	45
3.7.2 - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)	45
4 - Apresentação e Discussão de Resultados	47
4.1 - Caracterização físico-química do material	47
4.1.1 - Análise elementar	47
4.1.2 - Análise imediata	48
4.2 - Condições experimentais dos ensaios de pirólise	48
4.3 - Rendimento mássico dos produtos de pirólise e conversão do material	50
4.3.1 - Efeito das condições experimentais no rendimento da pirólise	51
4.4 - Condições favoráveis de ensaio	54
4.5 - Caracterização da fase gasosa	55
4.5.1 - Efeito das condições experimentais na composição gasosa	55
4.5.2 - Principais propriedades do gás	58
4.6 - Caracterização da fase líquida	60
4.6.1 - Efeito das condições experimentais no fraccionamento da fase líquida por destilação	60
4.6.1.1 - Curvas de destilação	60
4.6.1.2 - Volume relativo das fracções destiladas	62
4.6.2 - Análise da Fracção 1	64
4.6.2.1 - Análise de componentes principais	65
4.6.2.2 - Análise de grupos em função da temperatura de eluição cromatográfica	71
4.6.3 - Análise da Fracção 2	74
4.6.3.1 - Perfil de temperatura de eluição em GC-FID	74
4.6.3.2 - Análise de grupos em função da temperatura de eluição cromatográfica	75
4.7 - Caracterização da fase sólida	81
4.7.1 - Análise em GC-FID dos líquidos de extracção com DCM	81
4.7.2 - Análise em GC-FID dos líquidos de extracção com THF	83
5 - Principais Conclusões	85
6 - Bibliografia	89
Anexos	99
A ▪ Elementos da instalação experimental e equipamento laboratorial	99
B ▪ Variação de temperatura e pressão durante os ensaios	102
C ▪ Cromatogramas da fase gasosa analisada por GC-MS	106
D ▪ Destilação fraccionada e cromatogramas da fracção 1/fase líquida analisada por GC-MS	110
E ▪ Cromatogramas da fracção 2/fase líquida analisada por GC-MS e GC-FID	114
F ▪ Cromatogramas dos líquidos de extracção analisados por GC-FID	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Produção mundial de plásticos em 2010 (Plastics Europe, 2011).	1
Figura 1.2. Contributo de cada material no consumo total de plásticos para o automóvel (CZ, 2008).	2
Figura 2.1. Estrutura química do polipropileno.....	8
Figura 2.2. Aplicação de matérias plásticas na indústria automóvel (Pereira, 2005).	12
Figura 2.3. Circuito de tratamento de veículos em fim de vida.	13
Figura 2.4. Composição dos resíduos de trituração automóvel (Toyota, 2002).	15
Figura 2.5. Diferentes métodos de gestão de resíduos plásticos (Panda et al., 2009).	17
Figura 2.6. Modelo mecanicista dos tipos de reacção do polipropileno (Kruse et al., 2003).	26
Figura 3.1. Representação esquemática da instalação experimental (Costa, 2006).	31
Figura 4.1. Aspecto do material utilizado nos ensaios de pirólise.....	47
Figura 4.2. Variação típica de temperatura e pressão no interior do reactor.	49
Figura 4.3. Efeito do tempo de reacção no rendimento mássico dos produtos, para ensaios realizados a 400°C e com uma pressão inicial de N ₂ de 0,34 MPa.....	51
Figura 4.4. Efeito da temperatura de reacção no rendimento mássico dos produtos, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min 0,34 MPa, respectivamente.....	52
Figura 4.5. Efeito da pressão inicial de N ₂ no rendimento mássico dos produtos, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.	53
Figura 4.6. Distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos para todos os ensaios realizados.....	55
Figura 4.7. Efeito do tempo de reacção na composição gasosa, considerando temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.	56
Figura 4.8. Efeito da temperatura de reacção na composição gasosa, considerando tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.	57
Figura 4.9. Efeito da pressão inicial de N ₂ na composição gasosa, considerando temperatura de reacção e tempo de reacção de 400°C e 10 min, respectivamente.	58
Figura 4.10. Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos produtos líquidos, considerando temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.	60
Figura 4.11. Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos produtos líquidos, considerando tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.....	61
Figura 4.12. Efeito da pressão inicial de N ₂ na curva de destilação dos produtos líquidos, considerando tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.	61
Figura 4.13. Efeito do tempo de reacção no volume relativo das fracções destiladas, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.	62
Figura 4.14. Efeito da temperatura de reacção no volume relativo das fracções destiladas, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.....	63
Figura 4.15. Efeito da pressão inicial de N ₂ no volume relativo das fracções destiladas, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.	63
Figura 4.16. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-MS.	65
Figura 4.17. Variação da concentração dos componentes maioritários da fracção 1, em função do tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.....	69
Figura 4.18. Variação da concentração dos componentes maioritários da fracção 1, em função da temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.	70
Figura 4.19. Variação da concentração dos componentes maioritários da fracção 1, em função da pressão inicial de N ₂ , para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.....	71
Figura 4.20. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 1, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.....	72
Figura 4.21. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 1, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.....	73

Figura 4.22. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 1, considerando pressão inicial de N ₂ , para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.	73
Figura 4.23. Concentração relativa dos componentes da fracção 2 com temperatura de eluição superior a 250°C, para cada ensaio.....	74
Figura 4.24. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 2, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.....	79
Figura 4.25. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 2, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.....	80
Figura 4.26. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 2, considerando pressão inicial de N ₂ , para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.	80
Figura 4.27. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com DCM, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.	82
Figura 4.28. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com DCM, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.....	82
Figura 4.29. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com DCM, considerando pressão inicial de N ₂ , para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.....	83
Figura A.1. Balança mecânica de coluna.....	99
Figura A.2. Instalação experimental utilizada nos ensaios de pirólise.	99
Figura A.3. Controlador Parr (modelo 4843).....	99
Figura A.4. Contador volumétrico Elster BK-G4L (Elster-Instrument GmbH-Mainz).	99
Figura A.5. Destilador Walter Herzog (a pressão atmosférica).....	99
Figura A.6. Densímetro de gases Schilling (Norma IP 59 - Método C).....	99
Figura A.7. Cabeça amovível de reactor Parr e descrição dos seus elementos (Parr Instrument Co., 1998).	100
Figura A.8. Unidade de extracção Soxtec System HT 1043.	101
Figura A.9. Evaporação de solvente por corrente de azoto.	101
Figura A.10. Cromatógrafo gasoso Agilent 6890 (Hewlett-Packard Co.).....	101
Figura A.11. Cromatógrafo gasoso Trace 2000 series equipado com detector de ionização de chama (ThermoQuest Corp.).....	101
Figura A.12. Cromatógrafo gasoso Focus equipado com espectrómetro de massa Polaris Q (Thermo Electron Corp.).....	101
Figura B.1. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E1.	102
Figura B.2. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E2.	102
Figura B.3. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E3.	102
Figura B.4. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E4.	103
Figura B.5. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E5.	103
Figura B.6. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E6.	103
Figura B.7. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E7.	104
Figura B.8. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E8.	104
Figura B.9. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E9.	104
Figura B.10. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E10.	105
Figura C.1. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E1, analisada por GC.....	106
Figura C.2. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E2, analisada por GC.....	106
Figura C.3. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E3, analisada por GC.....	107
Figura C.4. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E4, analisada por GC.....	107
Figura C.5. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E5, analisada por GC.....	107
Figura C.6. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E6, analisada por GC.....	108
Figura C.7. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E7, analisada por GC.....	108
Figura C.8. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E8, analisada por GC.....	108
Figura C.9. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E9, analisada por GC.....	109
Figura C.10. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E10, analisada por GC.....	109
Figura D.1. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E1, analisada por GC-MS.	111
Figura D.2. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E2, analisada por GC-MS.	111

Figura D.3. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E3, analisada por GC-MS.	111
Figura D.4. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E6, analisada por GC-MS.	112
Figura D.5. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E8, analisada por GC-MS.	112
Figura D.6. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-MS.	112
Figura D.7. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E10, analisada por GC-MS.	113
Figura E.1. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E1, analisada por GC-MS.....	114
Figura E.2. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E2, analisada por GC-MS.....	114
Figura E.3. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E3, analisada por GC-MS.....	115
Figura E.4. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E6, analisada por GC-MS.....	115
Figura E.5. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E8, analisada por GC-MS.....	116
Figura E.6. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-MS.....	116
Figura E.7. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E10, analisada por GC-MS.....	117
Figura E.8. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E1, analisada por GC-FID.	118
Figura E.9. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E2, analisada por GC-FID.	118
Figura E.10. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E3, analisada por GC-FID.	118
Figura E.11. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E8, analisada por GC-FID.	118
Figura E.12. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-FID.	119
Figura F.1. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com THF, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N ₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.	120
Figura F.2. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com THF, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N ₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.....	120
Figura F.3. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com THF, considerando pressão inicial de N ₂ , para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.....	120
Figura F.4. Cromatograma do líquido de extracção com DCM do ensaio E1, analisado por GC-FID.....	121
Figura F.5. Cromatograma do líquido de extracção com DCM do ensaio E2, analisado por GC-FID.....	121
Figura F.6. Cromatograma do líquido de extracção com DCM do ensaio E7, analisado por GC-FID.....	121
Figura F.7. Cromatograma do líquido de extracção com DCM do ensaio E9, analisado por GC-FID.....	121
Figura F.8. Cromatograma do líquido de extracção com DCM do ensaio E10, analisado por GC-FID.....	122
Figura F.9. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E1, analisado por GC-FID.....	123
Figura F.10. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E2, analisado por GC-FID.....	123
Figura F.11. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E4, analisado por GC-FID.....	123
Figura F.12. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E5, analisado por GC-FID.....	123
Figura F.13. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E7, analisado por GC-FID.....	124
Figura F.14. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E9, analisado por GC-FID.....	124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Lista dos principais materiais plásticos utilizados no sector automóvel.....	11
Tabela 2.2 - Tarefas subjacentes às operações de despoluição e desmantelamento de veículos em fim de vida.	14
Tabela 2.3 - Parâmetros operacionais dos processos de pirólise (Figueiredo, 2009).	20
Tabela 2.4 - Efeito de diferentes parâmetros do processo de pirólise (Panda et al., 2010).	24
Tabela 3.1 - Metodologia utilizada na análise imediata do material.....	33
Tabela 3.2 - Metodologia utilizada na análise elementar do material.	34
Tabela 4.1 - Resultados da análise elementar do material.	48
Tabela 4.2 - Resultados da análise imediata do material.....	48
Tabela 4.3 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise.	49
Tabela 4.4 - Rendimento mássico dos produtos de pirólise, para cada ensaio.	50
Tabela 4.5 - Principais propriedades do gás.	59
Tabela 4.6 - Identificação tentativa dos componentes presentes na fracção 1 da fase líquida.	66
Tabela 4.7 - Tempo de retenção e concentração relativa nas fases de vapor e líquida dos padrões cromatográficos utilizados (fracção 1).	67
Tabela 4.8 - Concentração relativa de cada componente da fracção 1 da fase líquida.	68
Tabela 4.9 - Temperaturas de eluição cromatográfica e respectivos tempos de retenção relativos à fracção 1.....	72
Tabela 4.10 - Identificação tentativa dos componentes presentes na fracção 2 da fase líquida.	75
Tabela 4.11 - Concentração relativa de cada componente da fracção 2 da fase líquida.	77
Tabela 4.12 - Temperaturas de eluição cromatográfica e respectivos tempos de retenção relativos à fracção 2.....	78
Tabela 4.13 - Ponto de ebulição e temperatura de eluição cromatográfica dos padrões cromatográficos utilizados (fracção 2).	79
Tabela C.1 - Classificação de famílias e grupos de gases, em função do I_w e poder calorífico... ..	106
Tabela D.1 - Destilação fraccionada dos produtos líquidos de pirólise.....	110
Tabela D.2 - Volumes obtidos para as duas fracções da fase líquida em todos os ensaios.	110

LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

LISTA DE ABREVIATURAS

\approx	Aproximadamente
% m/m	Percentagem mássica
% v/v	Percentagem volumétrica
μL	Microlitro
μm	Micrómetro
<i>cf.</i>	Confirme
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono
Co.	Company
Corp.	Corporation
dm^3	Decímetro cúbico
<i>e.g.</i>	Por exemplo
Eq.	Equação
<i>et al.</i>	E outros
<i>etc.</i>	Et cetera
g	Gramma
<i>i. e.</i>	Isto é
Inc.	Incorporation
kJ	Quilojoule
m^3	Metro cúbico
máx.	Máximo
min	Minuto
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mol	Mole
m/z	Razão massa-carga
Mt	Megatonelada
N_2	Azoto
Na_2SO_4	Sulfato de sódio anidro
p.e.	Ponto de ebulição
s	Segundo
Temp.	Temperatura
amu	Unidade de massa atómica
<i>vd.</i>	Veja
<i>vs.</i>	Versus

LISTA DE ACRÓNIMOS / SIGLAS

ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
ABS-PC	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno/Policarbonato
APETRO	Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas
ASTM	American Society for Testing and Materials
AS	Aterro sanitário
ASR	Resíduos de trituração automóvel
BTX	Benzeno-tolueno-xileno
CIS	Comunidade de Estados Independentes
CZ	Centro Zaragoza, instituto de investigação automóvel
DCM	Diclorometano
DP	Desvio-Padrão
E	Ensaio
EM	Estado-Membro
EUA	Estado Unidos da América
EP	Resina epoxídica
EPM	Copolímero de etileno-propileno
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
DCTB-FCT-UNL	Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa da Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa
FID	Detector de ionização de chama
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa
GC-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
GEE	Gases com efeito de estufa
GFK	Plástico reforçado com fibra de vidro
GPL	Gás de petróleo liquefeito
ISO	International Organization for Standardization
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
LQ	Limite de Quantificação
NAFTA	Associação Norte-Americana de Comércio Livre
NP	Norma Portuguesa
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PC/PBTP	Policarbonato/Polibutilo de tereftalato
PCS	Poder calorífico superior
PE	Poliétileno
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
PP/EPDM	Compósito de polipropileno e borracha de etileno-propileno-dieno
PS	Polistireno
PTV	Vaporização com temperatura programada
PUR	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinilo
RED	Directiva das Energias Renováveis
RPI	Resíduos plásticos industriais
RPM	Resíduos plásticos municipais
RSU	Resíduos sólidos urbanos
THF	Tetrahidrofurano
TPO	Elastómeros termoplásticos poliolefinicos
TR	Tempo de retenção
UE	União Europeia
UP	Resina de poliéster insaturado
VFV	Veículo em fim de vida
TCD	Detector de condutividade térmica

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Grandeza	Unidades
η_P	Rendimento dos produtos (P = líquidos, sólidos ou gases)	(%)
λ_i	Concentração relativa do componente i	(% v/v)
μ_i	Densidade absoluta do componente i	(g/dm ³)
ρ_A	Massa volúmica do gás A	(g/dm ³)
ρ_B	Massa volúmica do gás B	(g/dm ³)
ρ_G	Densidade absoluta do gás recolhido	(g/dm ³)
ρ_{N_2}	Massa volúmica de N ₂	(g/dm ³)
v_i	Concentração relativa do componente gasoso i	(% v/v)
A	Massa do recipiente com tampa e amostra	(g)
B	Massa do recipiente com tampa e amostra seca	(g)
Γ	Massa do recipiente com tampa	(g)
Δ	Massa do cadinho com amostra incinerada	(g)
E	Massa do cadinho vazio	(g)
Z	Massa do cadinho com amostra seca	(g)
Θ	Massa do cadinho, tampa e amostra antes de incinerar	(g)
I	Massa do cadinho, tampa e conteúdo após incineração	(g)
K	Massa do cadinho vazio e tampa	(g)
C_i^l	Concentração do componente i na fase líquida	(% m/m)
C_p^l	Concentração do padrão p na fase líquida	(% m/m)
C_i^v	Concentração relativa do componente i na fase de vapor	(% m/m)
C_p^v	Concentração do padrão p na fase de vapor	(% m/m)
C	Teor de cinzas	(%)
CF	Teor de carbono fixo	(%)
H	Teor de humidade	(%)
I_W	Índice de <i>Wobbe</i>	(kJ/m ³)
L_i	Limite de inflamabilidade inferior ou superior do componente gasoso i	(%)
L_G	Limite de inflamabilidade inferior ou superior do gás	(%)
LII	Limite de inflamabilidade inferior	(%)
LIS	Limite de inflamabilidade superior	(%)
m_A	Massa da amostra	(g)
m_G	Massa de gás	(g)
m_{GT}	Massa de gás total	(g)
m_{N_2}	Massa de N ₂	(g)
m_P	Massa dos produtos (P = líquidos, sólidos ou gases)	(g)
MV	Teor de matéria volátil	(%)
PCS_i	Poder calorífico superior do componente i	(kJ/m ³)
PCS_G	Poder calorífico superior do gás	(kJ/m ³)
t_A	Tempo de escoamento do gás A	(s)
t_B	Tempo de escoamento do gás B	(s)
V_{GT}	Volume de gás total	(dm ³)
z_{N_2}	Fracção volúmica de N ₂	(% v/v)

1 - JUSTIFICAÇÃO E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

1.1 - Considerações preliminares

A contínua acumulação de resíduos plásticos leva a sérios problemas em todo o mundo. Neste sentido, a reciclagem do plástico apresenta um papel preponderante na poupança dos recursos naturais e na redução do volume de resíduos. Os plásticos são materiais poliméricos, conjuntos de macromoléculas constituídas por unidades estruturais que se repetem (monómeros), utilizados em larga escala, nos mais variados sectores de actividade.

Existem dois tipos de plásticos: os termoplásticos, polímeros de massa molecular muito elevada, rígidos e duros à temperatura ambiente, mas moles e flexíveis a temperaturas elevadas; e os termoendurecíveis, os quais endurecerem durante o seu processo de fabrico e moldagem a quente e que solidificam formando um corpo sólido e estável, impedindo a sua posterior reutilização. A quantidade absoluta de plásticos produzidos à escala mundial (265 Mt, em 2010) e a contribuição relativa de cada parte do mundo são apresentados na Figura 1.1. De salientar que, cerca de 4% do consumo mundial de petróleo é utilizado para produção de plásticos (Plastics Europe, 2011).

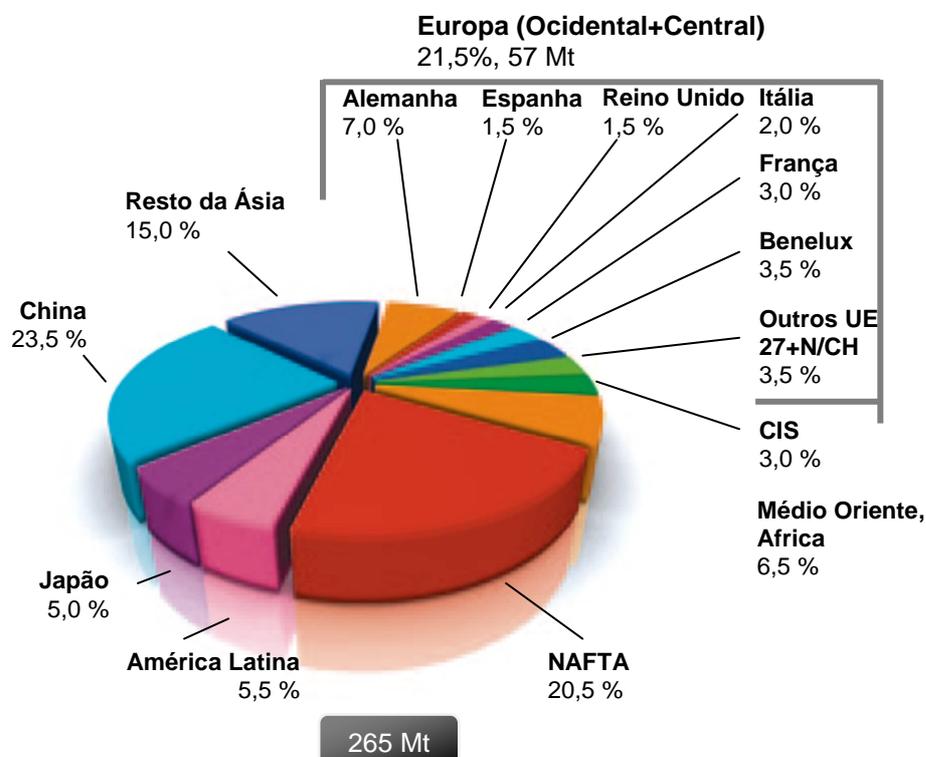


Figura 1.1. Produção mundial de plásticos em 2010 (Plastics Europe, 2011).

Os cinco polímeros principais que constituem a maioria dos plásticos presentes nos resíduos sólidos municipais europeus compreendem polietileno, polipropileno, polistireno, tereftalato de polietileno e policloreto de vinilo (Williams *et al.*, 2007). Em volume, a presença de plásticos nos veículos actuais mostra-se bastante significativa, sendo a indústria automóvel o quarto sector no *ranking* dos maiores consumidores de plástico.

Como se pode verificar pela Figura 1.2, o polipropileno (PP) tem um peso significativo, de cerca de 30%, no total de plásticos empregues no automóvel; é o material mais popular, podendo ser empregue no fabrico de tubagens, carcaças de baterias, carcaças para os sistemas de ventilação/aquecimento, pára-choques, revestimentos interiores e exteriores da carroçaria, etc (Jornal das Oficinas, 2010).

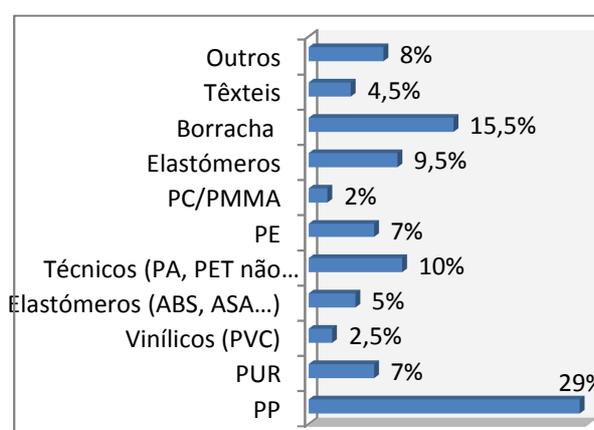


Figura 1.2. Contributo de cada material no consumo total de plásticos para o automóvel (CZ, 2008).

Os resíduos plásticos causam problemas consideráveis na natureza, devido ao seu grande volume e dificuldade de os tratar, por isso, a sua reciclagem tem sido foco de atenção, em todo o mundo. Basicamente, existem quatro tipos possíveis de tratamento de resíduos plásticos: reciclagem primária (reprocessamento) dos desperdícios gerados no processamento; reciclagem secundária (material) de plásticos de pós-consumo para produzir novos produtos; reciclagem terciária (pirólise) para obter reagentes e combustíveis; reciclagem quaternária (incineração) para produzir energia.

Os métodos de tratamento tradicionais para resíduos plásticos, incineração e aterro sanitário, não resolvem o problema destes resíduos, uma vez que os depósitos adequados são caros e a incineração estimula a emissão de gases nocivos (Jung *et al.*, 2010). A disposição de plásticos em aterro sanitário não é uma solução ideal, devido aos seus rácios peso-volume e porque não são facilmente biodegradados (Ballice *et al.*, 2002). A pirólise apresenta-se como um método ambientalmente mais atractivo para o tratamento de resíduos plásticos, visto que podem ser convertidos em combustíveis ou produtos químicos.

A pirólise de madeira efectuada pelos antigos Egípcios, através da recolha de alcatrões e ácido pirolenhoso para utilizar na sua indústria de embalsamento, é um dos exemplos mais antigos associados a este processo. No século XIX, a pirólise de madeira para produzir carvão vegetal era uma grande indústria, fornecendo o combustível para a revolução industrial, até que foi substituída por carvão (Mwaniki, 2008). A aplicação desta tecnologia nos plásticos e borracha começou a ser considerada como interessante, a partir de 1970 (Costa, 2006).

A pirólise de resíduos plásticos pode desempenhar um papel importante na conversão destes resíduos em hidrocarbonetos economicamente valiosos, os quais podem ser usados tanto como combustíveis, como matéria-prima na indústria petroquímica (Kim *et al.*, 2004).

A pirólise de plásticos poliolefinicos PEAD (Polietileno de alta densidade), PEBD (Polietileno de baixa densidade) e PP (polipropileno) produz um óleo, que consiste, principalmente, em alcenos, alcanos e alcadienos; um produto gasoso, consistindo em hidrogénio, alcanos e alcenos; e resíduo carbonoso em quantidade insignificante (Jung *et al.*, 2010). As proporções dos produtos obtidos estão directamente relacionadas com o tipo de plástico, tipo de reactor e condições do processo, particularmente, temperatura de pirólise e taxa de aquecimento. A influência de catalisadores no rendimento e composição dos produtos tem sido amplamente investigada (Williams *et al.*, 2007).

Os produtos de pirólise podem ser utilizados para diversos fins: os produtos gasosos para produção de energia; os produtos líquidos para utilização directa como combustível ou posterior conversão em combustíveis secundários mais valiosos, ou em produtos químicos para a indústria, os quais poderão ser processados através de tecnologias já desenvolvidas para o petróleo e seus derivados; o resíduo carbonoso para uso na indústria do aço, para produção de carvão activado, etc. (Costa, 2006).

1.2 - Objectivos

Neste trabalho, foi estudado o processo de pirólise aplicado a um compósito de polipropileno com borracha de EPDM (etileno-propileno-dieno), proveniente da fragmentação de pára-choques de veículos em fim de vida, após o seu abate. Através deste processo termoquímico é possível converter um resíduo em produtos de elevado valor acrescentado, já que os produtos resultantes de pirólise são hidrocarbonetos que poderão ser utilizados pela indústria como combustíveis e/ou como matéria-prima.

Este trabalho teve como principal objectivo o estudo da influência de três parâmetros experimentais – tempo e temperatura de reacção e pressão inicial de gás inerte – nos rendimentos e composição qualitativa e quantitativa dos produtos finais de reacção. Este estudo possibilitou a

determinação das condições experimentais que conduzem à maximização da produção de hidrocarbonetos líquidos.

Além disso, pretendeu-se adquirir competências a nível laboratorial, nomeadamente, na operação do reactor, onde se realizaram os ensaios que serviram de suporte a este trabalho, e perceber, de forma um pouco mais aprofundada, as diferentes técnicas de análise utilizadas na caracterização dos produtos finais – cromatografia gasosa (GC), cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS) cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).

1.3 - Organização do trabalho

No capítulo 1, justifica-se a importância do tema, revelam-se os objectivos pretendidos e apresenta-se a organização do trabalho.

No capítulo 2, faz-se referência à Directiva das Energias Renováveis, caracteriza-se o plástico, nomeadamente, o polipropileno (PP), que serviu de ponto de partida para a realização do presente trabalho, e enunciam-se os tipos de resíduos plásticos. Aborda-se a questão da indústria automóvel aliada ao plástico, descrevendo-se as aplicações do plástico no automóvel e o tratamento dado aos veículos em fim de vida, em particular, aos pára-choques. Além disso, apontam-se os caminhos relativos à gestão dos resíduos plásticos e explica-se em que consiste o processo de pirólise, em termos químicos, e o modo como ocorre em resíduos plásticos e, concretamente, em PP.

No capítulo 3 é descrita a parte experimental do trabalho, ou seja, apresenta-se a instalação onde se realizaram os ensaios e o modo de execução dos mesmos, e também, a explanação das técnicas de análise – cromatografia gasosa (GC) e cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS) – utilizadas na caracterização dos produtos gasosos, líquidos e sólidos. Neste capítulo também são explicados os cálculos efectuados.

O capítulo 4 diz respeito aos resultados obtidos e respectiva discussão. Salienta-se a importância da influência das condições experimentais – tempo e temperatura de reacção e pressão inicial de gás inerte – nos rendimentos mássicos dos produtos finais, assim como na caracterização qualitativa e quantitativa de cada um, pelas técnicas analíticas mencionadas anteriormente.

Finalmente, no capítulo 5 é apresentada uma síntese das principais conclusões do trabalho realizado.

2 - INTRODUÇÃO

2.1 - Enquadramento legislativo da energia proveniente de fontes renováveis

Como é do domínio geral, a União Europeia (UE) necessita de reduzir as suas emissões com efeito de estufa (GEE), de modo célere. Além disso, tem-se assistido a um claro aumento da dependência das importações de petróleo e gás. Neste sentido, é urgente encontrar novas alternativas energéticas e produzir mais energia endógena.

A Directiva 2009/28/CE (Directiva das Energias Renováveis, adiante designada por RED), do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, surge neste âmbito, revogando as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE, como forma de promover a utilização de energia proveniente de fontes renováveis. A directiva estabelece objectivos ambiciosos para todos os Estados-Membros (EM), tais como, até 2020, a UE alcançar 20% de energias provenientes de fontes renováveis e de alcançar uma “fatia” de 10% de energias renováveis (sobretudo biocombustíveis) no sector específico dos transportes (contra os 5,75% fixados para 2010), embora esta segunda meta não seja vinculativa.

A RED estabelece e fixa:

- um quadro comum para a promoção de energia proveniente das fontes renováveis;
- objectivos nacionais obrigatórios para a quota global de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia e para a quota de energia proveniente de fontes renováveis consumida pelos transportes;
- regras em matéria de transferências estatísticas entre EM, projectos conjuntos entre EM e com países terceiros, garantias de origem, procedimentos administrativos, informação e formação e acesso à rede de electricidade no que se refere à energia produzida a partir de fontes renováveis;
- critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis e biolíquidos.

Concretizando, a RED entrou em vigor em Junho de 2009 e visa a incorporação de 10% de energia proveniente de fontes renováveis no sector dos transportes até 2020, incluindo os biocombustíveis, aplicável a todos os EM. Além disso, os mesmos deverão rever as metas em 2014, com base nas medidas já adoptadas e resultados obtidos nos diferentes EM; são também considerados bónus para biocombustíveis a partir de resíduos de material lenhocelulósico e de celulose não alimentar (definível para cada EM); o carro eléctrico, desde que a electricidade seja produzida a partir de fontes renováveis, contabiliza 2,4 vezes mais em energia equivalente de que

os biocombustíveis tradicionais; e devem ser realizados comunicados bianuais dos EM, a partir de 2011.

É importante salientar que, a nível nacional, a política energética de biocombustíveis objectiva o enquadramento legislativo sobre o sector dos Biocombustíveis, a nível Europeu; a compilação de algumas preocupações dos distribuidores de combustíveis associados da APETRO (Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas) sobre a transposição da RED; contributos para estruturação do Plano de Acção Nacional das Energias Renováveis para a implementação da RED e recomendações para futura legislação nacional para o sector (APETRO, 2009).

Segundo fontes comunitárias, e de acordo com dados divulgados em Abril de 2010, Portugal foi dos Estados-Membros da UE a registar um dos aumentos mais significativos da percentagem de energias renováveis no total de energia consumida entre 1999 e 2009, que numa década subiu de 13,4 para 19%.

2.2 - Os plásticos

A palavra "plástico" e seus derivados provêm do adjectivo grego "plastikos", que significa maleável ou moldável. Os plásticos são materiais sintéticos, o que significa que são artificiais ou manufacturados, sendo fabricados a partir de moléculas orgânicas (moléculas contendo carbono), juntamente com outras substâncias. Geralmente, são fabricados a partir de derivados de petróleo e são compostos principalmente por hidrocarbonetos, podendo conter aditivos, como antioxidantes, corantes e outros estabilizadores (Siddiqui *et al.*, 2009).

Cada uma dessas pequenas moléculas é designada por monómero ("uma parte"), porque pode unir-se a outros monómeros, para formar cadeias de moléculas muito longas, denominadas de polímeros ("muitas partes"), durante uma reacção química designada por polimerização.

Todos os plásticos são polímeros, mas nem todos os polímeros são plásticos. A forma como os plásticos são feitos é, na verdade, uma maneira de imitar a natureza, a qual criou um grande número de polímeros. A celulose, o componente básico da parede celular das plantas é um polímero, assim como todas as proteínas produzidas no organismo humano e as proteínas que este ingere (Nobel Prize, 2007).

2.2.1 - Dados estatísticos do consumo de plásticos

Os plásticos são "uma das maiores inovações do milénio", existindo inúmeras formas do plástico ser e continuar a ser utilizado nos próximos anos. O facto de ser leve, não oxidar ou apodrecer, ter

baixo custo, ser reutilizável e conservar os recursos naturais é a razão pela qual o plástico ganhou mais popularidade.

A utilização de plásticos leva à poupança de energia e redução de emissões de CO₂. Na perspectiva de ciclo de vida, se todos os plásticos empregues nas mais diversas aplicações fossem substituídos por materiais alternativos, seria necessário 22,4 milhões de toneladas adicionais de petróleo bruto por ano. A inovação contínua reflecte-se na produção de plásticos, a qual tem aumentado, em média, quase 10% por ano, a nível global, desde 1950. O maior consumo de plásticos encontra-se nos EUA, 27,3 Mt vs. 170 Mt do consumo mundial, em 2000; previa-se que alcançasse 39 Mt, em 2010 (Panda *et al.*, 2010).

No contexto europeu, são os novos EM, como Polónia, República Checa e Hungria, os países onde é expectável que haja o maior aumento, como resultado do desenvolvimento das suas economias. De acordo com estimativas, os resíduos plásticos na Europa representam 15-25% dos resíduos municipais. A quantidade de plásticos consumida como percentagem dos resíduos totais aumentou de, menos de 1%, em 1960, para 11,7%, em 2006 (Panda *et al.*, 2010)

Os plásticos tornaram-se uma maior ameaça, devido à sua não-biodegradabilidade e elevada visibilidade na cadeia de resíduos. As questões ambientais decorrentes dos resíduos plásticos surgem, devido à cultura descartável de propagação de plásticos e também à falta de um sistema de tratamento de resíduos eficiente.

2.2.2 - Tipos de plásticos e suas características

Existem diversas classes de polímeros compostos, unicamente, por carbono e hidrogénio (hidrocarbonetos); o polipropileno (PP), o polibutileno (PB) e o poliestireno (PS) são disso exemplo. Todavia, podem constar outros elementos da composição básica dos polímeros (*e. g.* cloro no policloreto de vinilo (PVC), azoto e oxigénio no *nylon*, flúor no *teflon*, etc.)

De acordo com o Conselho Americano de Química (2010), todos os polímeros têm características distintas, mas a maioria apresenta os seguintes atributos gerais:

- a. Os polímeros podem ser muito resistentes aos produtos químicos.
- b. Os polímeros podem ser isolantes térmicos e eléctricos.
- c. Geralmente, os polímeros são muito leves em massa, com diferentes graus de força.
- d. Os polímeros podem ser processados de várias maneiras para produzir fibras finas ou peças muito complicadas.

Uma das formas mais simples de classificar os diversos tipos de plásticos é dividi-los em dois grupos principais, segundo o seu comportamento face ao calor: os termoplásticos e os termoendurecíveis.

Os termoplásticos constituem a maior parte dos polímeros comerciais e apresentam como principal característica o facto de poderem ser fundidos diversas vezes. Dependendo do tipo do plástico, também podem dissolver-se em vários solventes, sendo possível a sua reciclagem. As propriedades mecânicas variam conforme o plástico: sob temperatura ambiente, podem ser maleáveis, rígidos ou mesmo frágeis (Marques, 2009).

Os termoendurecíveis são rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. O aquecimento do polímero acabado a altas temperaturas promove a decomposição do material antes da sua fusão, pelo que a sua reciclagem é complicada (Marques, 2009).

2.2.3 - O polipropileno (PP)

O polipropileno (PP), cuja estrutura química se apresenta na Figura 2.1, tem origem no grupo dos polímeros poliolefínicos e é um dos mais importantes plásticos de massa. De aspecto transparente ou opaco, incolor ou colorido em todas as cores e tonalidades, embora a sua cor natural seja o branco leitoso, é obtido a partir da polimerização do propileno, que resulta da destilação do petróleo, num procedimento semelhante ao do polietileno de alta densidade (PEAD), isto é, sob pressão e na presença de catalisadores (Santos *et al.*, 2004).

O PP assume três conformações principais – isotático, sindiotático e atático –, podendo resultar da combinação das três. Estas conformações distinguem-se essencialmente pelo posicionamento do grupo metil. O rácio e tipo de combinações afectam não só a estequiometria, como as suas propriedades (Dabney, 2006).

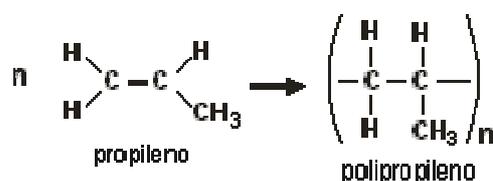


Figura 2.1. Estrutura química do polipropileno.

O polipropileno possui propriedades muito semelhantes às do PEAD, todavia, tem uma menor densidade, mas uma maior rigidez e dureza, bem como um ponto de amolecimento mais elevado. Este plástico possui baixo custo, elevada resistência química, excepto a ácidos oxidantes, fácil moldagem, fácil coloração, alta resistência à fractura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15°C, boa estabilidade térmica, maior sensibilidade à luz UV e agentes de oxidação. Além disso, é o mais rígido entre os polímeros poliolefínicos e mantém esta característica se submetido a mais de 100°C, tem resistência à fluência superior ao PEAD, possui

muita resistência a abrasão e ao calor (até 130°C), tem excelentes qualidades dieléctricas e de isolamento, uma muito especial resistência às repetidas dobragens (10 milhões de flexões), uma colagem difícil, é combustível e permeável a gases e solventes orgânicos. Porém, em termos visuais e tácteis, é agradável (Santos *et al.*, 2004).

Das principais aplicações dadas ao PP, destaca-se a indústria automóvel, podendo ser empregue no fabrico de tubagens, carcaças de baterias, carcaças para os sistemas de ventilação/aquecimento, pára-choques, revestimentos interiores e exteriores da carroçaria, etc. Os brinquedos, calçado, utensílios domésticos, componentes de electrodomésticos, embalagens, artigos de desporto, isolamento de cabos eléctricos, são outras das aplicações atribuídas ao polipropileno.

2.2.3.1 - PP-EPDM

O PP tem sido utilizado em proporções crescentes no composto de moldagem para pára-choques, devido à sua potencialidade de fabrico e reciclagem; é um material versátil com diversas características interessantes, o que faz dele um polímero de elevado consumo. Contudo, devido à sua temperatura de transição relativamente alta, apresenta um fraco desempenho, especialmente a baixas temperaturas. A fim de melhorar o seu desempenho, têm sido utilizados diferentes modificadores de impacto, tais como poli-isobutileno, poli-isopreno, borracha natural, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, etc. (Arroyo *et al.*, 2000).

O granulado de pára-choques utilizado nos ensaios experimentais do presente trabalho corresponde a PP-EPDM, um elastómero termoplástico – polímero que combina a elevada deformabilidade elástica característica das borrachas vulcanizadas, com as condições de transformação mais favoráveis dos materiais termoplásticos. Os elastómeros termoplásticos apresentam diversas vantagens relativamente aos plásticos, nomeadamente: melhor resistência a baixas temperaturas; melhor resistência ao impacto; peças menos ruidosas e macias ao tacto; projecto de variada dureza. As desvantagens associadas a estes materiais prendem-se com os custos do polímero, eventualmente, mais elevados e tensão de rotura mais baixa (Caetano, 2011).

O PP-EPDM surge como um dos materiais mais utilizados nos pára-choques de automóveis, o qual pertence à família dos elastómeros termoplásticos poliolefínicos (TPO), cuja fase rígida é propileno e a fase elástica EPM (copolímero de etileno-propileno) ou EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno). É obtido através da técnica de vulcanização dinâmica, em que se faz dispersar a borracha EPDM não vulcanizada no polipropileno fundido, até se atingir o grau desejado de divisão e dispersão das partículas de borracha. A sua densidade varia entre 0,90 e 0,97 e as gamas de temperatura mínima e máxima às quais as suas propriedades se mantêm inalteráveis são - 40 a - 20°C e 60 a 120°C, respectivamente (Caetano, 2011).

Os TPOs são cada vez mais utilizados em automóveis, devido ao seu baixo custo, propriedades de impacto melhoradas e capacidade de reciclagem (Martins *et al.*, 2000). Além disso, são apreciados pela sua ampla gama de durezas. Outras vantagens associadas a este compósito são: baixa densidade, boa relação qualidade/preço; resistência às intempéries; comportamento de baixa temperatura; facilidade de reciclagem de resíduos, vastas possibilidades de formulação e coloração; toque suave; compatibilidade com as poliolefinas (sobremoldagem, coinjecção, coextrusão, soldagem) para graus adequados (Biron, 2007).

2.2.4 - Tipos de resíduos plásticos

Segundo Panda *et al.* (2010), os resíduos plásticos podem ser classificados como resíduos plásticos municipais (RPM) e industriais (RPI), de acordo com a sua origem; estes grupos têm diferentes qualidades e propriedades, estando sujeitos a diferentes estratégias de gestão.

Os RPM fazem parte dos resíduos sólidos urbanos (RSU), descartados e recolhidos como resíduos domésticos. As diversas fontes de RPM incluem objectos domésticos (*e. g.* embalagens de comida, copos/pratos/talheres descartáveis, caixas de equipamento electrónico, tubos de escoamento de águas e garrafas de bebidas gaseificadas), agrícolas (*e. g.* sacos de ração e fertilizantes e lonas para cobrir feno), fios e cabos, destroços automóveis, e outros. Assim, os RPM recolhidos resultam de um misto, maioritariamente composto por polipropileno (PP), polietileno (PE), polistireno (PS), policloreto de vinilo (PVC) politereftalato de etileno (PET), etc. Com vista à reciclagem dos RPM, requer-se a separação dos plásticos dos demais resíduos domésticos.

Os RPI, designados por resíduos primários, resultam da grande indústria de plásticos: fabrico, processamento e acondicionamento. Estes são constituídos, principalmente, por plásticos provenientes de empresas de construção e demolição (*e. g.* tubos de PVC, telhas e chapas), indústrias eléctrica e electrónica (*e. g.* caixas de interruptores, revestimentos de cabos e ecrãs de televisores) e indústria automóvel de reposição de peças para carros, como pás de ventilador, revestimentos de bancos, recipientes de baterias e grelhas dianteiras. A maioria dos RPI tem características físicas relativamente boas, isto é, estão suficientemente limpos e livres de contaminação e estão disponíveis em quantidades significativas.

O PP, conjuntamente com o PEAD, PS, PET e PVC constituem a maioria dos RSU europeus (Williams *et al.*, 2007).

2.3 - A indústria automóvel e o plástico

Foi a partir de 1970, que o plástico começou a ser introduzido no automóvel, consequência da crise de petróleo, e porque havia necessidade de se produzirem veículos mais leves, com vista à redução do consumo de combustível (Shimura, 2010).

2.3.1 - Utilização de plástico no automóvel

Os plásticos tornam os automóveis mais leves, o que melhora a sua performance e reduz o consumo de energia. A economia, robustez e ausência total de corrosão são apontadas como as principais razões para a utilização do plástico na indústria automóvel (Sousa, 2008). Além disso, a standardização dos materiais plásticos está a facilitar a sua reciclagem.

Os plásticos têm vindo a imperar na indústria automóvel, devido às suas características favoráveis de custo, baixa densidade e resistência à corrosão, representando, aproximadamente, 10% do peso total de um veículo médio, ou seja, mais de 120 kg. Em volume, a presença de plásticos nos veículos actuais mostra-se bastante significativa, sendo a indústria automóvel o quarto sector no *ranking* dos maiores consumidores de plástico (Jornal da Oficinas, 2010). O referido jornal aponta os principais materiais plásticos utilizados no sector automóvel, apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Lista dos principais materiais plásticos utilizados no sector automóvel.

Termoplásticos	Termoendurecíveis
Poliamida (PA)	Resinas epoxídicas (EP)
Policarbonato (PC)	Poliuretano (PUR)
Polietileno (PE)	Plásticos reforçados com
Polipropileno (PP)	fibra de vidro (GFK)
Polipropileno/Etileno-Propileno-Dieno (PP/EPDM)	Resina de poliéster insaturado (UP)
Policloreto de Vinilo (PVC)	
Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)	
Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno/Policarbonato (ABS-PC)	
Policarbonato/Polibutilo de tereftalato (PC/PBTP)	

A indústria automóvel europeia utiliza, anualmente, cerca de 2 milhões de toneladas de plástico. Um estudo publicado pela Associação dos Fabricantes de Plásticos da Europa menciona que a média de aplicação do material por veículo chega a 110 kg. Em média, cada 100 kg de plástico, segundo o estudo, substituem 200 a 300 kg de peso, proveniente de outros materiais, reduzindo o consumo anual de combustível em 12 milhões de toneladas e a emissão de CO₂, em 30 milhões de toneladas (Shimura, 2010).

A construção de um automóvel novo emprega até 15% de matérias plásticas (Sousa, 2008). A sua aplicação aumenta na mesma proporção do índice de satisfação de clientes e fabricantes com os resultados alcançados, e tem conquistado novos mercados. A Europages (2011) refere que, em Portugal, existem 11 empresas que se ocupam do fabrico de produtos plásticos para indústria automóvel.

Na indústria automóvel, o plástico conhece utilizações ao nível do habitáculo, carroçaria e mecânica: pára-choques; *capot*; luzes de sinalização; *tabliers*; placas de matrícula reflectoras; cintos de segurança; tanques de combustível; canalização de combustível; baterias; cabos e revestimento de cabos. A Figura 2.2 exemplifica o uso de plásticos ao nível automóvel.

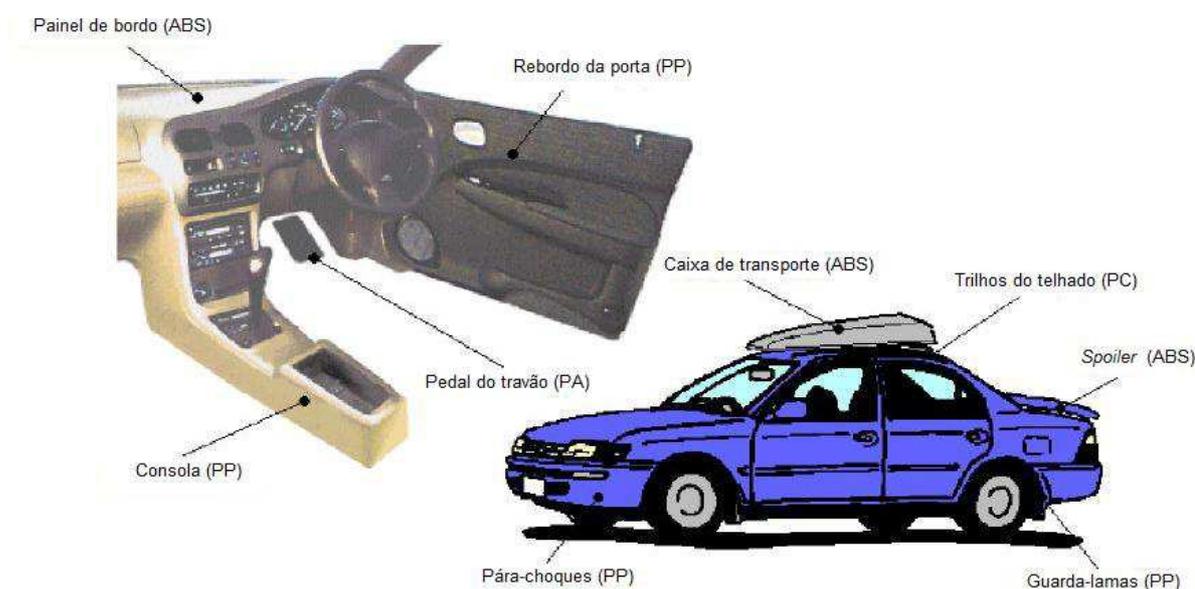


Figura 2.2. Aplicação de matérias plásticas na indústria automóvel (Pereira, 2005).

A utilização de 100 kg de plástico num automóvel permite poupar até 300 kg de materiais tradicionais. Considerando que a vida útil média de um veículo ronda os 150 000 km, isto significa uma redução do consumo de combustível na ordem dos 750 L de gasolina. Os benefícios económicos e ambientais por via da redução da emissão de gases poluentes são evidentes (Sousa, 2008).

A utilização de matérias plásticas no fabrico de veículos irá certamente aumentar, tendo em conta o objectivo da indústria automóvel de produzir viaturas eléctricas e tradicionais que consumam menos combustível. A economia de combustível decorrente e a redução de emissões poluentes será benéfica para todos.

2.3.2 - Tratamento de veículos em fim de vida

Os veículos em fim de vida (VFV) referem-se aos automóveis construídos por fabricantes de automóveis e utilizados por consumidores até ao fim da sua vida útil. Geralmente, a vida útil de um veículo compreende três fases (produção, utilização e desmontagem/desmantelamento), cada uma associada a um fluxo específico de resíduos e impacto ambiental. Uma operação de reciclagem automóvel atravessa três etapas distintas: desmantelamento, trituração e reciclagem de materiais (Galvagno *et al.*, 2001).

Na Europa, são gerados cerca de 9 milhões de VFV por ano (Srogi, 2008). Uma projecção estatística, a nível europeu, revela um aumento líquido do número de VFV de 8 milhões, em 1996, para, aproximadamente, 11 milhões, em 2015 (Nourreddine, 2007).

Em 2000, a UE adoptou a directiva relativa aos VFV (2000/53/CE), na qual se solicita aos Estados-Membros a adopção das medidas necessárias para que, no máximo, até 1 de Janeiro de 2015, a reutilização e valorização de todos os VFV seja aumentada para um mínimo de 95 %, em massa, em média, por veículo e por ano. Dentro do mesmo período, a reutilização e reciclagem deve ser aumentada para um mínimo de 85 % em massa, em média, por veículo e por ano.

Em Portugal, o sistema integrado de gestão dos VFV é assegurado pela VALORCAR. Esta entidade assume como um dos principais papéis, a organização de uma rede nacional de 65 centros de abate (Rede VALORCAR), onde os proprietários/detentores de VFV os podem entregar gratuitamente, com a segurança de que estes serão adequadamente desmantelados e que os respectivos registos de propriedade e matrícula serão cancelados. A Figura 2.3 demonstra as etapas por que passam os VFV.

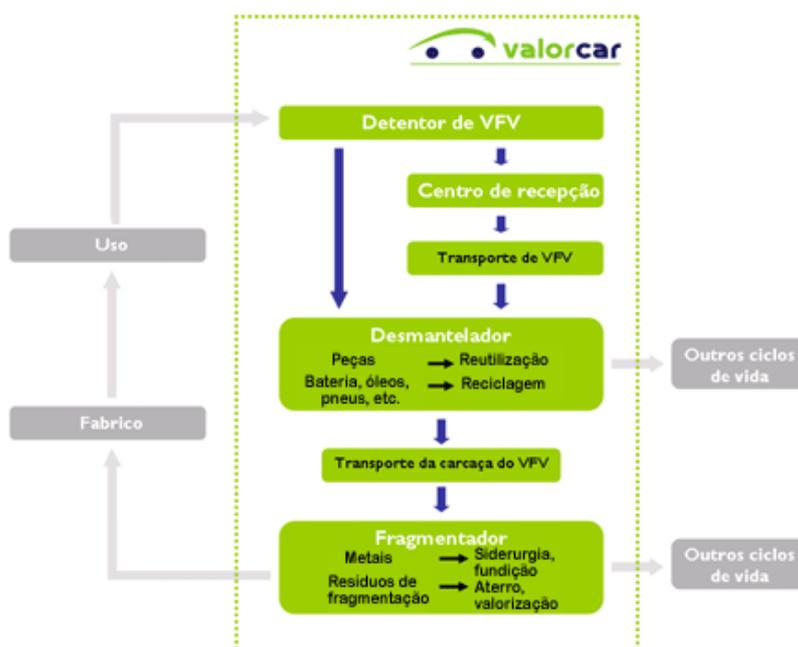


Figura 2.3. Circuito de tratamento de veículos em fim de vida.

Deste modo, um centro de abate é uma instalação (devidamente licenciada, nos termos do Decreto-Lei n.º 178/2008) destinada à recepção e tratamento de VFV, o qual engloba a remoção e a separação dos seus materiais/componentes e posterior envio para reutilização, valorização ou eliminação ambientalmente adequada. Este conjunto de operações deve garantir que cada VFV é valorizado em mais de 85% do seu peso. Existem centros, integrados na Rede VALORCAR, em todos os distritos do continente e nas regiões autónomas dos Açores e da Madeira (Valorcar, 2008).

Um centro de abate de VFV deve incluir áreas distintas para recepção destes veículos, armazenamento de VFV não desmantelados, desmantelamento de VFV e armazenamento de materiais e componentes retirados de VFV e de carcaças. Das operações realizadas na gestão adequada de VFV, a despoluição e o desmantelamento são as que mais se destacam. A Tabela 2.2 sintetiza o que acontece em cada uma delas, de acordo com Valorcar (2008).

Tabela 2.2 - Tarefas subjacentes às operações de despoluição e desmantelamento de veículos em fim de vida.

Despoluição	Desmantelamento
<ul style="list-style-type: none"> • Remoção das baterias, dos filtros de óleo e dos depósitos de gás de petróleo liquefeito (GPL); • Neutralização dos componentes pirotécnicos (<i>airbags</i> e pré-tensores dos cintos de segurança); • Remoção dos fluidos: combustível (gasóleo ou gasolina); óleo lubrificante (do motor e da caixa de velocidades); óleo dos sistemas hidráulicos; líquido de arrefecimento; fluido dos travões; fluido do sistema de ar condicionado; • Remoção, na medida do possível, dos componentes identificados como contendo mercúrio; • Remoção dos componentes e materiais rotulados ou de outro modo identificados nos termos do Anexo I do Decreto-Lei n.º 196/2003. 	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção dos catalisadores; • Remoção dos pneus; • Remoção dos vidros; • Remoção dos grandes componentes de plástico, a menos que seja garantida a sua triagem após a fragmentação; • Remoção dos componentes susceptíveis de reutilização como peças em segunda mão, quando técnica e economicamente viável.

2.3.2.1 - Resíduos de Trituração Automóvel

Actualmente, cerca de 75% (70% ferro e aço e 5% metais não-ferrosos) do peso total dos VFV é reciclado nos países da UE; os restantes 25%, designados por resíduos de trituração automóvel (ASR), são eliminados em aterro sanitário ou incinerados, devido à sua complexidade. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias que podem ser utilizadas para recuperar estes resíduos e minimizar a quantidade eliminada em aterros sanitários tornou-se uma missão importante (Nourreddine, 2007; Srogi, 2008).

Os ASR são compostos, na sua maioria, por uma mistura heterogénea de materiais, conforme ilustra a Figura 2.4.

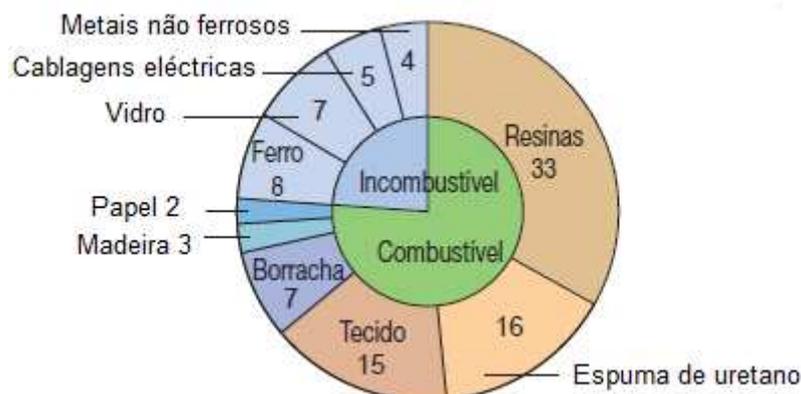


Figura 2.4. Composição dos resíduos de trituração automóvel (Toyota, 2002).

Os ASR correspondem à fracção proveniente do processo de trituração de automóveis, após remoção de ferro e aço por separação magnética (Galvagno *et al.*, 2001). As quantidades de ASR são susceptíveis de aumentar nos próximos anos, devido ao crescente número de automóveis que são desmantelados e ao aumento da quantidade de plásticos utilizados no seu fabrico (Granata *et al.*, 2009).

Dos métodos de tratamento de ASR, Galvagno *et al.* (2001) referem que a utilização térmica de ASR em unidades de tratamento de RSU é uma alternativa praticada, a nível internacional. O reactor de leito fluidizado parece ser a tecnologia de destruição térmica mais adequada, assegurando a queima homogénea do granel líquido.

A gasificação apresenta-se como um método de tratamento vantajoso para os ASR, visto que não são produzidas dioxinas/furanos, devido à quantidade controlada de oxigénio, os metais podem ser recuperados a partir de resíduos parcialmente não-oxidados, são produzidos gases valiosos e o volume do produto gasoso é baixo, quando comparado a um queimador a gás de combustão. (Zevenhoven *et al.*, 2003)

Os ASR também podem ser utilizados como combustível em fornos de cimento; esta aplicação permite recuperação energética e eliminação total de cinzas, as quais representam um dos principais problemas da utilização térmica num incinerador. Também podem ser utilizados como combustível alternativo ao carvão na indústria metalúrgica, com excelente controlo de emissões (Galvagno *et al.*, 2001).

A pirólise é outra opção potencial para o tratamento de ASR, sendo um processo capaz de conservar recursos disponíveis, recuperando produtos úteis e gerando impacto ambiental mínimo. Contudo, o processo apresenta ainda, diversos problemas, tanto técnicos como operacionais, que

necessitam de ser resolvidos, por forma a satisfazer a fiabilidade e as condições económicas estabelecidas pelo mercado mundial (Galvagno *et al.*, 2001).

2.3.2.2 - Os pára-choques

Da variedade de peças que constituem um veículo, importa destacar os pára-choques, uma vez que o material utilizado no presente estudo foi, precisamente, uma porção triturada de pára-choques.

Estes dispositivos capazes de absorver a energia resultante de colisões, salvaguardando a integridade física do veículo e dos ocupantes, são retirados do VFV por se tratar de um componente com potencial para reutilização/reciclagem (operação de desmantelamento). São compostos por metal, fibra de vidro ou plástico (normalmente PP, mas também PC ou ABS), têm um peso médio de 5 kg por VFV, e na Lista Europeia de Resíduos apresentam-se com o código “16 01 19 Plástico – Resíduo não perigoso”.

Valorcar (2008) indica que os pára-choques metálicos e os de fibra de vidro não são removidos, tendo o mesmo destino da carroçaria. Já os de plástico podem ser removidos de duas formas:

- Não destrutiva, desaparafusando os parafusos que os ligam à carroçaria (operação recomendada, se se perspectivar a sua reutilização);
- Destrutiva, quebrando-se os apoios que os ligam à carroçaria com recurso a uma alavanca (*e.g.* pé de cabra) ou mesmo à pá do empilhador.

Podem ser reutilizados para o mesmo fim ou reciclados. No caso da reciclagem, os pára-choques passam, previamente, por um processo de triagem por tipo de plástico, sendo-lhes retirados todos os materiais/componentes não plásticos (*e.g.* parafusos, apoios ou matrículas) que possam comprometer o seu processamento posterior. Em seguida são triturados, para que o granulado resultante possa ser usado (isolado ou conjuntamente com matéria-prima e/ou aditivos) no fabrico de novos produtos plásticos (*e.g.* mobiliário urbano) (Valorcar, 2008).

A reciclagem de componentes de automóveis tornou-se tão importante, quanto a dos resíduos de embalagens, devendo os componentes reciclados ser considerados em alternativa ao uso de outros materiais. De entre os plásticos usados nos veículos, os pára-choques de PP-EPDM têm sido alvo de reciclagem, devido às suas grandes dimensões (Mano *et al.*, 2000).

2.4 - Gestão de resíduos plásticos

Existem diferentes métodos para eliminação dos RPM e RPI, conforme se pode observar pela Figura 2.5. O tratamento dos resíduos plásticos é uma das questões-chave da gestão de resíduos,

sendo importante do ponto de vista energético, ambiental, económico e político. Na Europa, 2006 foi um ano marcante, pois foi o primeiro ano em que se igualaram as taxas de recuperação e eliminação de plásticos usados (Panda *et al.*, 2010).

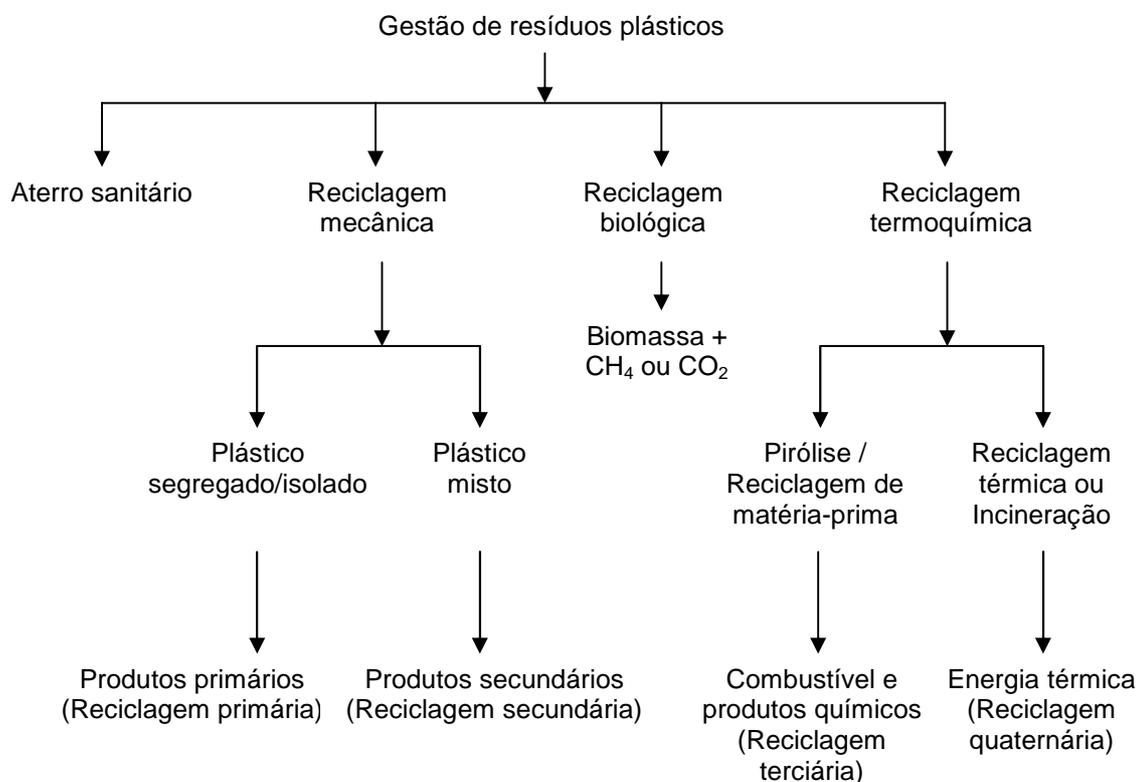


Figura 2.5. Diferentes métodos de gestão de resíduos plásticos (Panda *et al.*, 2009).

Resumidamente, a reciclagem primária reutiliza os plásticos como produtos com propriedades semelhantes aos materiais descartados; a reciclagem secundária, também designada por reciclagem de materiais ou mecânica, é realizada através da fundição, trituração e reformação de misturas de resíduos plásticos em produtos de menor valor; a reciclagem terciária converte produtos plásticos descartados em matérias-primas de elevado valor petroquímico ou combustível; a reciclagem quaternária utiliza a combustão ou incineração para recuperar energia dos produtos plásticos (Wong *et al.*, 2006).

A maioria dos plásticos não é biodegradável, resistindo à decomposição por acção dos microrganismos, durante bastante tempo, mas uma grande parte deles é fotodegradável, isto é, decompõe-se por acção da luz. Assim sendo, a deposição em aterro sanitário não constitui o melhor destino para estes resíduos, uma vez que se irão manter inalteráveis por tempo indeterminado, por falta de luz suficiente para promover a fotodegradação. A incineração dos plásticos também não se apresenta como um destino adequado, visto que a queima de alguns plásticos, particularmente, os halogenados (PVC), liberta gases tóxicos (Sousa, 2008).

Em Portugal, existe já uma cultura de reciclagem, uma vez que se estima que a capacidade global de reciclagem da Indústria Recicladora de Plásticos ronde as 45 mil toneladas/ano. Contudo, devem ainda ser criados circuitos de recolha selectiva eficazes, para que se possa evoluir no sentido de se reciclar cada vez mais. Actualmente, os resíduos de plástico representam pouco mais de 9% dos RSU e apenas 20% destes plásticos são reciclados. Na Europa Ocidental, o consumo global de plástico aumenta cerca de 3,4% ao ano. Estima-se que, em Portugal, existissem, em 2001, cerca de 400 empresas transformadoras de matérias plásticas (Meister, 2001).

2.4.1 - Aterro Sanitário

A maior parte dos resíduos sólidos, incluindo plásticos, tem sido disposta em aterro sanitário (AS). Pelo facto de não serem facilmente biodegradáveis e devido aos seus rácios peso-volume, os resíduos plásticos não devem ser depositados em AS (Ballice *et al.*, 2002).

A eliminação dos resíduos para aterro é indesejável, devido a pressões legislativas para que os resíduos em AS sejam reduzidos em 35% (período de 1995 a 2020), ao aumento dos custos, à produção de gases com efeito de estufa explosivos (como metano) e à deficiente biodegradabilidade de polímeros de embalagens usadas (Panda *et al.*, 2009).

2.4.2 - Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica é o reprocessamento de plásticos usados, com vista a formar novos produtos similares; os resíduos plásticos são convertidos em produtos com o mesmo ou menor nível de performance que os produtos originais (Panda *et al.*, 2009).

Começou a ser promovida e utilizada em todo o mundo a partir de 1970. A separação, lavagem e preparação de resíduos sólidos plásticos são essenciais para produzir produtos finais de elevada qualidade, descontaminados, limpos e homogéneos (Al-Salem *et al.*, 2009). Este processo de reciclagem passa por várias etapas, das quais se destacam as seguintes: separação ou selecção, moagem, lavagem, aglutinação e extrusão.

2.4.3 - Reciclagem biológica

Este tipo de reciclagem surge numa tentativa de contrariar o facto de existirem produtos industriais compostos por cis-poliisopreno natural ou sintético, os quais são fortemente resistentes à biodegradação, consequência directa da presença de antioxidantes altamente eficazes, durante o

seu fabrico. Assim, desenvolveram-se polímeros biodegradáveis que podem ser convertidos novamente em biomassa, num período de tempo realista.

Os plásticos biodegradáveis estão já a ser utilizados com êxito em diferentes países. Em geral, são introduzidos na indústria da alimentação/*catering* e fotodegradam-se em 6 semanas. Por um lado, estes plásticos só se degradam se forem descartados em condições apropriadas; por outro lado, podem causar um aumento das emissões de metano, o qual é libertado quando os materiais são biodegradados anaerobiamente (Panda *et al.*, 2010).

2.4.4 - Reciclagem térmica

A produção de energia por incineração de resíduos plásticos é, em princípio, um uso viável para recuperação destes resíduos, uma vez que os hidrocarbonetos oriundos dos polímeros substituem os combustíveis fósseis, por forma a reduzir a carga de CO₂ no ambiente.

O poder calorífico do PE é semelhante ao do fuelóleo e a energia térmica produzida por incineração deste polímero é da mesma ordem que a utilizada na sua produção. A incineração é a opção de recuperação energética preferida das autoridades locais, porque há ganho financeiro com a venda de resíduos plásticos como combustível. A co-incineração de resíduos plásticos com outros RSU tende a ser cada vez mais frequente, pois o elevado poder calorífico dos plásticos pode melhorar o poder calorífico dos RPM e facilitar uma incineração eficiente, podendo recuperar-se o seu teor energético (Panda *et al.*, 2010).

2.4.5 - Reciclagem terciária

Este tipo de reciclagem tem como objectivo converter resíduos poliméricos nos seus monómeros originais ou outros produtos químicos de grande valor. Estes produtos são úteis como matéria-prima para uma variedade de processos industriais, a jusante, ou como combustíveis de transporte. Existem três abordagens: despolimerização, oxidação parcial e *cracking* (térmico catalítico e *hidrocracking*) (Panda *et al.*, 2010).

O processo de reciclagem terciária mais importante e amplamente utilizado é a pirólise, onde os plásticos são aquecidos na ausência de oxigénio (Siddiqui *et al.*, 2009). A reciclagem de resíduos plásticos por pirólise térmica ou catalítica tem sido alvo de atenção, como um método de recuperação de produtos de valor acrescentado ou energia, através da produção de matéria-prima petroquímica de elevado valor ou fracções de combustível sintético (Seth *et al.*, 2004).

2.5 - Processo de Pirólise

2.5.1 - Pirólise como processo químico

A palavra “pirólise” possui origem grega e diz respeito à degradação de um material por energia térmica (Silvério *et al.*, 2009). A expressão “degradação térmica” refere-se às decomposições e eliminações, que ocorrem durante a pirólise, com formação de moléculas menores que o material inicial. As reacções de pirólise ocorrem, geralmente, a temperaturas superiores a 250-300°C, comumente, entre 500°C a 800°C. As transformações químicas que ocorrem sob a influência de calor a uma temperatura entre 100 e 300°C são, geralmente, designadas por degradações térmicas e não pirólise (Moldoveanu, 1998). Existem vários tipos de pirólise – lenta, rápida e *flash* –, os quais podem ser definidos de acordo com determinados parâmetros (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Parâmetros operacionais dos processos de pirólise (Figueiredo, 2009).

	Lenta	Rápida	Flash
Temperatura de operação (°C)	300 - 700	600 - 1000	800 - 1000
Taxa de aquecimento (°C/s)	0,1 - 1	10 - 200	≥ 1000
Tempo de residência do sólido (s)	600 - 6000	0,5 - 5	< 0,5
Tamanho de partícula (mm)	5 - 50	< 1	< 0,5

Basicamente, a pirólise refere-se à quebra de ligações químicas, através do uso de energia térmica, na ausência de oxigénio. Se os parâmetros de operação (temperatura, taxa de aquecimento e tempo) forem controlados de forma reprodutível, a fragmentação será característica da molécula original, com base na relação de forças das ligações entre os seus átomos. Isto é, as moléculas menores serão produzidas com a mesma distribuição, sempre que uma amostra idêntica for aquecida de igual modo, podendo os fragmentos resultantes dar informações acerca do arranjo da macromolécula original. (Wampler, 2007)

2.5.2 - Pirólise de resíduos plásticos

A pirólise é um processo atractivo de recuperação de recursos, devido à sua simplicidade, onde os resíduos plásticos são termicamente degradados, na ausência de oxigénio. Além disso, a pirólise de materiais poliméricos tem crescido como uma estratégia de recuperação de recursos, nos últimos anos, e tem um elevado potencial de crescimento nos próximos anos, desde que possam ser desenvolvidos processos economicamente viáveis (Kruse *et al.*, 2003).

A aplicação da tecnologia de pirólise aos resíduos plásticos permite a conversão de um resíduo em hidrocarbonetos economicamente valiosos, os quais podem ser utilizados, tanto como

combustíveis, como matéria-prima na indústria petroquímica, com a consequente diminuição do impacto negativo deste tipo de resíduos no ambiente (Costa *et al.*, 2001)

A decomposição térmica de resíduos plásticos, em atmosfera inerte e a temperatura e pressão moderadas (aproximadamente, 400°C e 3,5 MPa), resulta na quebra da sua estrutura em pequenas espécies intermediárias. Este processo difere dos processos convencionais destrutivos, pois permite a recuperação dos produtos de reacção com valor acrescentado, que podem ser usados como combustíveis ou como matéria-prima em diversas indústrias, utilizando as tecnologias usuais para produtos de petróleo e seus derivados (Pinto *et al.*, 1998).

Na pirólise de plásticos, as estruturas macromoleculares dos polímeros são fragmentadas em moléculas menores ou oligómeros e, por vezes, unidades monoméricas. A degradação posterior destas moléculas depende de diferentes condições, as quais incluem temperatura, tempo de residência, pressão, presença de catalisadores e outras, tais como, tipo de plástico, tamanho do catalisador e tipo de reactor (Panda *et al.*, 2010).

A reacção de pirólise pode acontecer com ou sem a presença de catalisador. Nesse sentido, tratar-se-á de pirólise térmica (ou não-catalítica) ou catalítica, respectivamente. Uma vez que a maioria dos plásticos utilizados são poliolefinas, tem sido feita muita investigação sobre a reciclagem destes polímeros (Panda *et al.*, 2010).

Geralmente, os processos de pirólise são classificados em temperaturas baixas, médias e altas, com base na gama de temperaturas utilizada para degradar a estrutura do plástico; respectivamente, $\leq 600^{\circ}\text{C}$, $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ e $> 800^{\circ}\text{C}$. Os produtos obtidos a partir da pirólise de plásticos dependem do tipo de plásticos, combinação de materiais, tempo de residência, temperaturas utilizadas, tipo de reactor e condensação. Os processos de baixa temperatura, geralmente, favorecem os produtos líquidos e os processos de elevadas temperatura os produtos gasosos (Ciliz *et al.*, 2004).

Os principais obstáculos que têm impedido a implementação bem sucedida dum processo de recuperação de recursos baseado na pirólise estão relacionados com o facto de se obter uma distribuição de produtos muito complexa. Por exemplo, a pirólise do PP resulta numa distribuição de produtos diversos, devido às elevadas temperaturas utilizadas e ao complexo de reacções de radicais livres envolvidos (Kruse *et al.*, 2003).

Scheirs e Kaminsky (2006) referem que as vantagens da pirólise de resíduos plásticos incluem a reciclagem de:

- resíduos plásticos mistos, que não podem ser reciclados de forma eficiente por meios alternativos;
- plásticos sujos;

- laminados plásticos, coextrusões e filme para embalagens multicamadas, particularmente aquelas com camadas de folhas de alumínio, difíceis de reciclar utilizando tecnologias de reprocessamento tradicional.

Dentre os problemas associados à pirólise de plásticos, destacam-se os seguintes (Jody *et al.*, 2010):

- a pirólise de plásticos é mais lenta que a pirólise de outros hidrocarbonetos, devido à deficiente transferência de calor dos plásticos;
- o resíduo carbonoso produzido pelos plásticos tende a aderir às paredes do reactor;
- alguns plásticos, quando aquecidos, produzem um material bastante viscoso, que é difícil de extrair.

2.5.2.1 - Pirólise térmica de poliolefinas

A pirólise térmica ou não-catalítica de poliolefinas é um processo endotérmico, que requer temperaturas de, pelo menos, 350-500°C. Em alguns estudos, temperaturas na ordem dos 700-900°C são essenciais à obtenção de rendimentos satisfatórios dos produtos. A pirólise térmica, tanto de resíduos plásticos, como de plásticos virgens, bem como de outras fontes de hidrocarbonetos, tem sido amplamente estudada. Diversos estudos incidem sobre o *cracking* térmico de PE, PS e PP (Panda *et al.*, 2010).

Os mesmos autores referem que, geralmente, o *cracking* térmico a temperaturas moderadas resulta num líquido com baixo índice de octano e elevados teores de resíduo, por conseguinte, é um processo ineficiente para produzir gasolina. Os produtos gasosos obtidos por pirólise térmica não são adequados para uso como combustível, requerendo maior refinação para serem utilizados como tal. Tem-se procurado melhorar a pirólise térmica de resíduos de poliolefinas sem utilizar catalisadores, contudo, as alterações, até agora efectuadas, produziram melhorias insignificantes ou outro nível de complexidade e custos para o sistema.

2.5.2.2 - *Cracking* catalítico de poliolefinas

A pirólise catalítica pode melhorar a selectividade dos produtos e reduzir o *input* energético. Na maioria dos estudos sobre pirólise catalítica de resíduos plásticos foram utilizados materiais microporosos, como zeólitos (Park *et al.*, 2008).

Panda *et al.* (2011) afirmam que a adição de catalisador aumenta a conversão e qualidade do combustível. Comparando com a pirólise puramente térmica, a adição de catalisador na pirólise de poliolefinas:

- Reduz significativamente a temperatura e tempo de pirólise. Uma redução significativa da temperatura e tempo de reacção, sob condições catalíticas, resulta num aumento das taxas de conversão, a temperaturas bastante menores em relação à pirólise térmica, para diversos polímeros;
- Proporciona melhor controlo sobre a distribuição dos produtos (hidrocarbonetos) na pirólise de PEBD, PEAD, PP e PS. Enquanto que a pirólise térmica origina uma ampla gama de hidrocarbonetos, que vão desde C₅ até C₂₈, a selectividade de produtos na gama da gasolina (C₅-C₁₂) é reforçada pela presença de catalisadores. Os óleos obtidos por pirólise catalítica contêm menos olefinas e mais hidrocarbonetos ramificados e compostos aromáticos;
- Aumenta o rendimento dos produtos gasosos. Com temperatura e tempo de reacção similares, observa-se um maior rendimento dos produtos gasosos, na presença de um catalisador para o polietileno.

2.5.2.3 - Efeito dos parâmetros do processo

Existem múltiplos factores que poderão afectar o processo de pirólise. De seguida, descreve-se, de forma sucinta, o efeito dos principais; alguns constam da Tabela 2.4. A título de exemplo, refere-se que, estudos realizados por Pinto *et al.*, acerca da influência dos parâmetros experimentais no rendimento e qualidade dos produtos resultantes de pirólise de plásticos revelaram que as condições conducentes à optimização do processo são: tamanho das partículas de plástico, 3 mm; pressão inicial, 0,41 MPa; tempo de reacção, 20 min; temperatura média de ensaio, 430°C; e pressão média de ensaio, 3,5 MPa.

Efeito do tipo de polímero

Os produtos de pirólise relacionam-se directamente com a estrutura química do polímero e também com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmica ou catalítica). Geralmente, a decomposição de misturas de poliolefinas ocorre, aproximadamente, na mesma gama dos seus elementos virgens (350-380°C). A pirólise de plásticos produz líquidos, gases e resíduo sólido. Foram já obtidos rendimentos de produtos líquidos superiores a 82,5%, e inclusivamente, de 96%, tanto para o PP, como para o PE (Panda *et al.*, 2010).

Efeito do catalisador

O uso de catalisador na pirólise de plásticos influencia a cinética e o mecanismo e, portanto, a distribuição de produtos. A conversão aumenta com a quantidade de catalisador adicionado. Os catalisadores ácidos sólidos mais comumente investigados em pirólise de resíduos plásticos incluem peneiras moleculares, tais como alumina sílica, zeólitos e MCM-41 (Panda *et al.*, 2010).

Efeito do tipo de reactor

O tipo de reactor utilizado determina, principalmente, a qualidade de transferência de calor, mistura, gás e tempos de residência da fase líquida e a libertação de produtos primários. Tanto em modo descontínuo, como semi-descontínuo, é utilizado azoto, com o intuito de remover compostos voláteis do reactor. Do ponto de vista industrial, é preferível utilizar sistemas de reacção contínuos aos sistemas em descontínuo, por razões operacionais. Ao contrário de um reactor em modo descontínuo, um reactor de leito fluidizado é adequado para a pirólise, pois fornece boas taxas de transferência de calor e materiais, gerando produtos, em grande parte, uniformes (Panda *et al.*, 2010).

Tabela 2.4 - Efeito de diferentes parâmetros do processo de pirólise (Panda *et al.*, 2010).

Parâmetro do processo	Resultados
Temperatura de pirólise e taxa de aquecimento	<p>Temperaturas de operação e taxas de aquecimento elevadas tanto aumentam a quebra de ligações, como favorecem a produção de moléculas pequenas.</p> <p>A conversão aumenta com o acréscimo da temperatura, resultando na diminuição do teor de compostos alifáticos.</p> <p>Os produtos gasosos (C₂-C₄) aumentam e os produtos líquidos (C₅-C₉) diminuem com o aumento da temperatura.</p> <p>O efeito de catalisadores nos rendimentos e estrutura dos produtos torna-se menos significativo com o aumento da temperatura.</p>
Pressão de operação	<p>Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reactivos, formando resíduo carbonoso.</p>
Tempo de residência	<p>Parâmetro-chave em reactores de leito fluidizado. Geralmente, a conversão aumenta com o tempo de residência.</p> <p>Tempos de residência mais longos favorecem uma conversão secundária de produtos primários, gerando mais resíduo carbonoso e, alcatrões, bem como produtos termicamente estáveis, camuflando assim, o efeito da estrutura do polímero original.</p> <p>O efeito do tempo de residência no rendimento dos produtos é mais pronunciado a temperaturas mais baixas do que mais elevadas.</p>
Presença de gases (e.g. N₂ e árgon)	<p>A sua presença gera calor internamente, dilui os produtos e influencia o equilíbrio, cinética e mecanismo.</p>

2.5.3 - Mecanismo de degradação térmica do PP

É importante compreender como os polímeros se degradam termicamente. Por um lado, o mecanismo de degradação térmica do polietileno é apontado como um exemplo do tipo de reacções de cisão aleatória; por outro lado, tanto este polímero, como o polipropileno, são usados em grandes quantidades para embalagens e constituem os principais componentes de resíduos plásticos do lixo doméstico (Bockhorn *et al.*, 1999).

Kruse *et al.* (2003) propuseram um modelo de pirólise de PP, ao nível mecanicista (Figura 2.6), com vista à previsão da formação de produtos de baixa massa molecular. Para tal, desenvolveram equações diferenciais, as quais descrevem a evolução dos momentos de espécies poliméricas estruturalmente distintas; o modelo incluiu mais de 24 000 reacções e resultou em 213 espécies (27 produtos observados com massa molecular abaixo de 215 amu). Os seus dados experimentais foram recolhidos sob condições isotérmicas, a 350°C e 420°C. O mesmo modelo foi utilizado posteriormente num estudo de Kruse *et al.* (2005), cujo objectivo era investigar as interacções de diferentes polímeros, durante pirólise, utilizando uma combinação de ensaios e modelos mecanicistas, para compreender quantitativamente os efeitos sinérgicos presentes durante o co-processamento.

O polipropileno pertence ao grupo das poliolefinas, contendo unicamente ligações C—C e ligações C—H. Uma vez que a energia média da ligação C—C é de cerca de 83 kcal/mol e da ligação C—H 94 kcal/mol, o passo inicial envolve a quebra da cadeia principal da molécula, com subsequente estabilização do radical livre (Beyler *et al.*, 2011). Importa reconhecer que a ligação C—C é a mais fraca na estrutura de polialcenos e que, durante o processo de degradação, a estabilização do radical resultante após cisão da cadeia leva à formação de ligações duplas de carbono (C=C) na estrutura (Siddiqui *et al.*, 2009). Consequentemente, é formado um elevado número de componentes com ligações duplas de carbono, comprovado pela elevada concentração de alcenos no óleo de pirólise. A Figura 2.6 descreve as reacções passíveis de ocorrer na degradação térmica do PP.

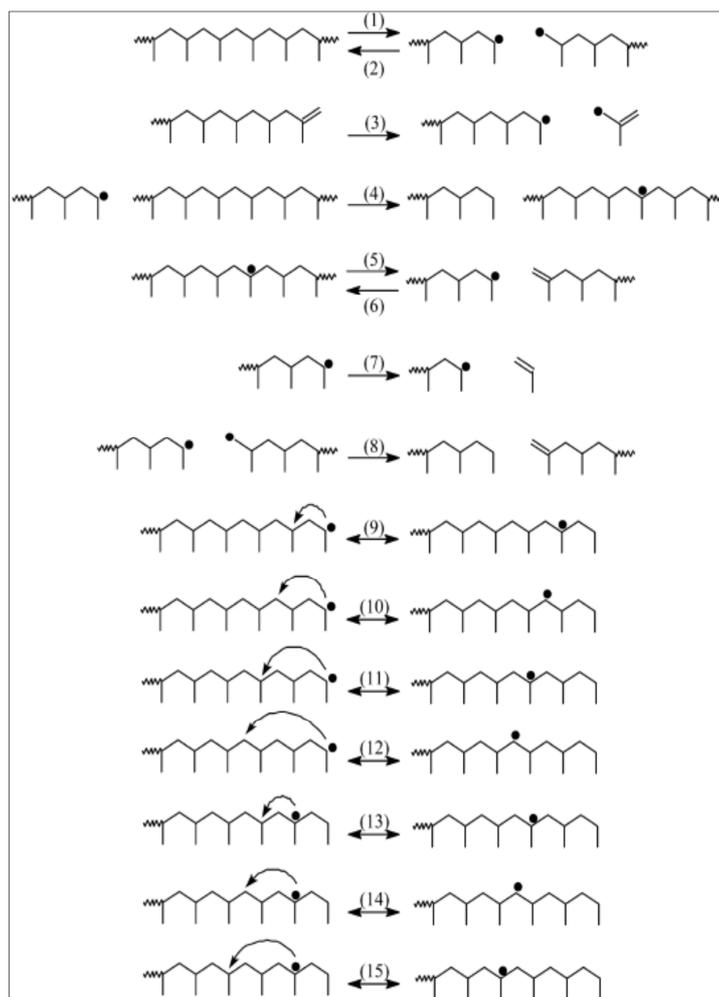


Figura 2.6. Modelo mecanicista dos tipos de reacção do polipropileno (Kruse *et al.*, 2003).

As reacções numeradas no modelo estão descritas abaixo:

- (1)** Cisão da cadeia principal; **(2)** Recombinação de radicais; **(3)** Cisão da cadeia aliil;
(4) Perda do hidrogênio intermolecular; **(5)** Cisão- β a meio da cadeia; **(6)** Adição de radicais;
(7) Cisão- β no final da cadeia; **(8)** Dismutação; **(9)** Transferência do hidrogénio final - 1, 3;
(10) Transferência do hidrogénio final - 1, 4; **(11)** Transferência do hidrogénio final - 1, 5;
(12) Transferência do hidrogénio final - 1, 6; **(13)** Transferência do hidrogénio central - 1, 3;
(14) Transferência do hidrogénio central - 1, 4 · **(15)** Transferência do hidrogénio central - 1, 5

Os produtos de baixa massa molecular observados no modelo representam todos os produtos da classe C_1 - C_{15} observados experimentalmente, durante a pirólise de PP. Pelo facto dos produtos de PP abaixo de 215 amu serem voláteis nas condições de reacção utilizadas neste estudo (< 5 bar e 350-420°C), os autores assumiram que estes se evaporam imediatamente após serem formados, não interagindo adicionalmente com o polímero fundido. No entanto, também assumiram que os radicais de baixa massa molecular reagem no polímero fundido, antes de evaporarem (Kruse *et al.*, 2003).

Os mesmos autores verificaram que, após 60 min de pirólise, as reacções da fase gasosa se tornavam significativas, devido à elevada concentração de oligómeros na fase gasosa dentro do reactor fechado. Isto resultava na diminuição da produção de trímeros, tetrâmeros e pentâmeros e formação de compostos aromáticos (Kruse *et al.*, 2003).

Além disso, este estudo mostrou que os produtos formados a partir de radicais em número ímpares de carbono próximos do final da cadeia são os maiores produtos formados, durante a pirólise de PP, sendo que os formados a partir de radicais em números pares de carbono, correspondem aos menores produtos identificados. As reacções de ramificação também foram incluídas no modelo, admitindo-se que os radicais de final de cadeia se recombinavam com radicais centrais da cadeia.

Em sùmula, a degradação térmica é atribuída a uma reacção de cisão aleatória, que leva à formação de um número considerável de hidrocarbonetos. Contudo, devido à presença da cadeia lateral de CH₃ na estrutura do PP, poderão também formar-se hidrocarbonetos diferentes, além dos que surgem na pirólise de outros polialcenos (Siddiqui *et al.*, 2009).

2.5.4 - Pirólise de propileno

Existem diversos estudos que abordam o processo de pirólise aplicado a resíduos plásticos; vulgarmente, incide-se sobre misturas dos mesmos. Seguidamente, apresentam-se resultados obtidos por alguns autores que submeteram polipropileno, de forma isolada, a pirólise.

Wong *et al.* (2006) investigaram o comportamento de pirólise de polipropileno a uma temperatura de 420°C e com tempos de reacção a variar entre 10 a 180 min. Concluíram que os produtos de reacção de pirólise de PP consistiram em quatro categorias principais: alcanos, alcenos, dienos e compostos aromáticos.

Estes autores identificaram compostos de baixa massa molecular com rendimentos elevados e rendimentos consideravelmente inferiores nos compostos com número de carbonos superior a dez. Para os alcanos, o produto predominante foi etano (C₂). Adicionalmente, o pentano (C₅), 4-metilheptano (C₈), C₁₁, C₁₄ e C₁₇ registaram os maiores rendimentos; assim, os alcanos foram dominados por produtos com números de carbono C_{3n-1} (com n=1, 2, 3,...). Os rendimentos da maioria dos alcanos aumentaram, em função do tempo de reacção.

Para os alcenos, o propileno foi o produto predominante, com oligómeros de propileno (C₆, C₉, C₁₂, C₁₅, C₂₁ e C₂₄), isto é, C_{3n}, como os outros principais produtos olefínicos. Os rendimentos dos alcenos com número de carbonos superior a cinco alcançaram todos valores máximos, tendo diminuído em seguida, quando o tempo de reacção aumentou. Contudo, os rendimentos dos

alcenos mais leves (com número de carbonos inferior a cinco) aumentaram, de modo pouco significativo, com o tempo de reacção. Os dienos identificados como C₇, C₁₀, C₁₃, C₁₆, C₁₉, C₂₂ e C₂₅, i.e., C_{3n-2} (n=3, 4, 5, 6, ...) apresentaram rendimentos relativamente baixos; parecem alcançar valores máximos, diminuindo depois, excepto para o C₇. Os compostos aromáticos surgiram em menor quantidade, sendo os seus rendimentos comparáveis, em magnitude, aos rendimentos dos dienos. Em geral, os rendimentos dos compostos aromáticos aumentaram com o tempo de reacção.

Ballice *et al.* (2002) também pirolisaram polipropileno, mas tendo utilizado como gás inerte o árgon. Verificaram que o PP se decompôs num grande número de compostos alifáticos e que se formaram isómeros ramificados. Constataram também que, grande parte do carbono (96% m/m) contido no PP foi convertida em compostos orgânicos voláteis, como dienos, alcanos e alcenos. Destacam-se, a título de exemplo, componentes C₉: 2-metil-4-octeno; 2-metil-2-octeno; 2,6-dimetil-2,4-heptadieno; 2,4-dimetil-1-hepteno; e 2-metil-1-octeno. A composição dos produtos de pirólise resume-se a dienos (7,6%), alcanos (7,6%) e alcenos (84,8%).

Já Ciliz *et al.* (2004) verificaram que a distribuição da massa molecular dos produtos obtidos é muito vasta, quando o polipropileno é aquecido numa atmosfera inerte e os produtos voláteis são condensados. Devido às condições de pirólise lenta utilizadas, ocorreu um processo de degradação lenta, do qual resultaram rendimentos líquidos elevados; tanto o rendimento líquido, como o gasoso foram afectados pelo resíduo. Os resultados mostraram que o rendimento dos produtos líquidos é menor e o rendimento do gás maior para PP residual, em comparação com a pirólise de PP virgem. Usualmente, as impurezas presentes nos resíduos plásticos de PP favorecem as reacções que levam à formação de resíduo carbonoso, à custa dos produtos líquidos.

A distribuição de componentes alifáticos obtida mostra que o rendimento foi maior em compostos de baixo número de carbonos, C₍₇₋₁₁₎. A formação de componentes alifáticos diminuiu em compostos de número médio de carbonos, C₍₁₂₋₁₉₎, e aumentou nos de número elevado de carbonos, C₍₂₀₋₂₄₎ e C₍₂₅₊₎. A pirólise de PP residual produziu quantidades consideráveis de componentes C₍₂₀₋₂₄₎ e C₂₅₊ com 55% do total de carbonos. Para os mesmos grupos de carbono, a pirólise de PP virgem produziu apenas 25% do total de carbonos.

Jung *et al.* (2010) estudaram o comportamento de pirólise de PP, à escala industrial, sob diferentes condições de operação. Estes autores verificaram que um aumento no tempo de reacção levou à diminuição da produção de óleo e ao aumento da produção de gás, devido ao facto dos componentes mais pesados terem sido convertidos em componentes gasosos, através de reacções de *cracking* secundário, a elevadas temperaturas. A produção elevada de gás implicou uma fácil degradação do PP, devido à transferência intramolecular de radical.

No que diz respeito à composição gasosa, estes autores verificaram que temperaturas de reacção elevadas conduziram a um elevado teor de metano, que se manteve termodinamicamente bastante estável nessas temperaturas. O propeno diminuiu com o aumento da temperatura de reacção. O teor dos outros hidrocarbonetos foi relativamente constante ou diminuiu ao longo do tempo de reacção. Os principais compostos do gás de pirólise foram metano, eteno, etano, propeno, butadieno e butano, e o poder calorífico máximo do gás obtido foi 50 MJ/kg. Assim, o gás de pirólise parece ser apropriado para uso como fonte de calor/aquecimento numa instalação de pirólise. O eteno e o propeno, se separados dos outros componentes gasosos, podem ser utilizados como matéria-prima química para a produção de poliolefinas.

Relativamente ao óleo, verificaram que a concentração de compostos alifáticos diminuiu drasticamente, à medida que a temperatura aumentou. A formação de compostos aromáticos deveu-se à reacção de *Diels-Alder*, seguida de desidrogenação. Em geral, o teor de compostos aromáticos do óleo de PP foi maior comparativamente com o de PE; isto pode ter resultado da tendência em formar-se propeno na pirólise de PP, composto este que participa na reacção atrás mencionada. O propeno pode formar-se pela cisão aleatória da cadeia de PP, que tanto pode produzir radicais primários como secundários; subsequentemente, são formados radicais terciários através de reacções de transferência intramolecular de radicais. A cisão β dos radicais terciários leva facilmente à formação de propeno. A concentração de aromáticos BTX (benzeno-tolueno-xileno) no óleo aumentou com a temperatura de reacção.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios de pirólise, em que se baseou o presente trabalho, decorreram na *Unidade de Emissões Zero*, Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), situado na Estrada do Paço do Lumiar, Lisboa. A componente analítica do trabalho dividiu-se entre o LNEG e o Laboratório de Química Orgânica Analítica, pertencente à *Unidade de Biotecnologia Ambiental* (DCTB-FCT-UNL), localizado no Monte de Caparica, Almada. A pirólise de PP-EPDM foi estudada em modo descontínuo, fazendo variar os parâmetros: tempo de reacção, temperatura de reacção e pressão inicial da atmosfera inerte (azoto).

3.1 - Instalação Experimental

A instalação experimental utilizada nos ensaios de pirólise está esquematizada na Figura 3.1. O elemento principal desta instalação é um reactor *Parr* (série 4571), correspondente à tipologia de reactores de temperatura e pressão elevadas. Tem capacidade para 1 L, sendo que o seu reservatório é removível. Este reactor pode operar até uma pressão máxima de, cerca de, 34,5 MPa e até uma temperatura máxima de 500°C. O material de construção é uma liga de níquel-crómio-molbdénio (C-276) mais resistente à corrosão que o aço inox 316 (Parr Instrument Co., 1998).

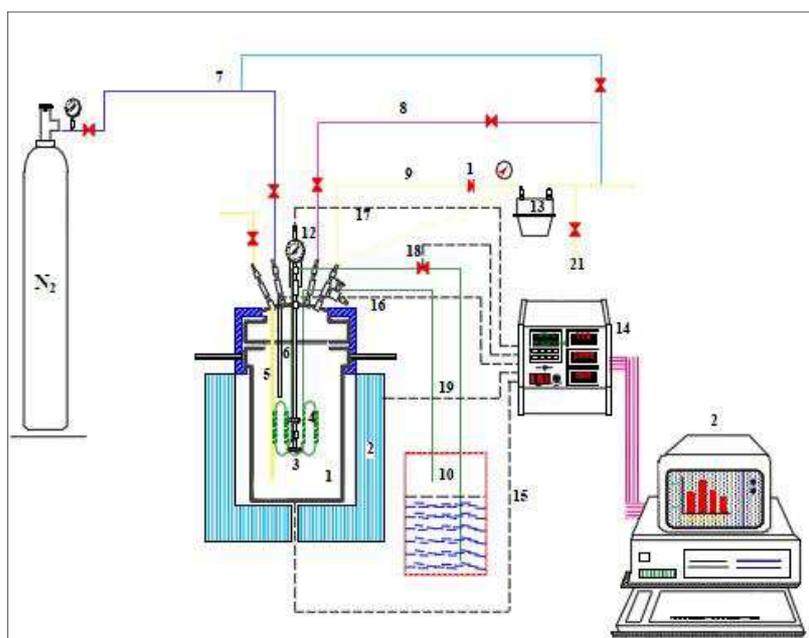


Figura 3.1. Representação esquemática da instalação experimental (Costa, 2006).

Legenda: 1. Autoclave; 2. Forno de aquecimento; 3. Agitador; 4. Serpentina de arrefecimento; 5. Tubo de recolha de líquidos; 6. Bainha de 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. Medidor 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 cabeça do reactor *Parr* inclui diversos elementos, nomeadamente, indicador de pressão, válvula de amostragem de líquidos, válvula de libertação de gás, termopar, serpentina de arrefecimento, tubo de entrada, válvula de segurança com disco de rotura, válvula de entrada de gás e sistema de agitação interno (Figura A.7). A junta metálica colocada entre a cabeça do reactor e o seu reservatório assegura absoluta estanquicidade.

A monitorização da pressão do reactor, temperatura do forno, temperatura do reactor e velocidade de agitação é efectuada através de sensores ligados ao controlador *Parr*, modelo 4843 (Figura A.2). A pressão é medida com uma resolução de 1 psi e precisão de 10 psi. Ao indicador de temperatura está associada uma resolução de 1°C e precisão de 2°C. O indicador de velocidade de agitação varia de 0 a 1000 rpm, com uma resolução de 1 rpm e precisão de 5 rpm. Além destes registos, o controlador permite ainda a regulação da velocidade do sistema de agitação e da temperatura do reactor. O controlo da temperatura do reactor é conseguido através de arrefecimento por circulação de água na serpentina de arrefecimento e regulação da resistência do forno.

A fase gasosa é removida do reactor, através de uma válvula e redução de pressão ligada a uma linha de cobre equipada com um contador volumétrico (Figura A.4). Este aparelho admite caudais, mínimo e máximo, de 0,04 m³/h e 6 m³/h, respectivamente. O volume interno do contador é 1,2 dm³ e a pressão máxima de operação é de 0,5 bar. O gás medido foi recolhido em sacos *Tedlar* para posterior análise.

3.2 - Metodologia de ensaio

No início de cada ensaio, o reactor foi carregado com 100 g de amostra (PP-EPDM granulado). De seguida, fechou-se o reactor, de modo a assegurar absoluta estanquicidade e procedeu-se à purga do ar. Após esta operação, efectuou-se a pressurização final do reactor, até à pressão inicial pretendida para o ensaio. Em seguida, iniciou-se o aquecimento. Quando a temperatura do reactor ultrapassou valores da ordem dos 200°C, iniciou-se a agitação do reactor a uma velocidade de 120 a 130 rpm. Ao alcançar a temperatura do ensaio, controlou-se manualmente a temperatura, através de pequenas modificações na temperatura do forno e do fluxo de água na serpentina de arrefecimento do reactor.

As condições experimentais dos ensaios variaram nas seguintes gamas: tempo de reacção de 0,02 a 15 min, temperatura de reacção de 350 a 430°C e pressão inicial de azoto (N₂) de 0,21 a 1,72 MPa. Após o período de ensaio, procedeu-se ao arrefecimento do reactor, desligando a resistência de aquecimento e ligando o arrefecimento, até ser atingida uma temperatura entre 30 a 35°C.

Nesse momento, efectuou-se a recolha dos produtos gasosos por despressurização do reactor, mediou-se o seu volume e recolheu-se uma amostra do gás num saco *Tedlar* de 5 L (SKC Inc.) para posterior análise cromatográfica. A fase líquida foi recolhida por decantação do reservatório, de modo a separá-la de resíduos sólidos, eventualmente existentes. O reservatório do reactor foi de novo pesado, após a remoção da fase líquida.

3.3 - Caracterização físico-química do material

Nos ensaios de pirólise realizados foi utilizada uma fracção de ASR (resíduos de trituração automóvel), correspondente a um compósito de polipropileno com borracha de etileno-propileno-dieno (PP-EPDM), proveniente da fragmentação de pára-choques. Este material foi fornecido por uma empresa de reciclagem de veículos em fim de vida, sob a forma de um granulado, com diâmetro entre 0,8 e 1 cm.

3.3.1 - Análise imediata

A análise imediata permitiu determinar o teor de humidade, conteúdo de matéria volátil, cinzas e carbono fixo da amostra. A Tabela 3.1 sintetiza a metodologia utilizada nesta análise.

Tabela 3.1 - Metodologia utilizada na análise imediata do material.

Parâmetro (% m/m)	Princípio	Método
Humidade	Gravimetria após secagem a 105°C	ASTM D2867 - 70
Cinzas	Gravimetria após incineração a 650°C ± 25°C	ASTM D2866 - 70
Matéria volátil	Gravimetria após incineração a 900°C	ISO 562:1981
Carbono fixo	Obtido pela diferença entre 100% e somatório dos parâmetros anteriores	--

O teor de humidade, em percentagem, foi calculado através da Equação 1.

$$H = 100 \frac{A - B}{B - \Gamma} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, **H** é o teor de humidade (%), **A** é a massa do recipiente com tampa e amostra (g), **B** é a massa do recipiente com tampa e amostra seca (g) e **Γ** é a massa do recipiente com tampa (g).

O teor de cinzas, em percentagem, foi calculado através da Equação 2.

$$C = 100 \frac{\Delta - E}{Z - E} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde, **C** é o teor de cinzas (%), **Δ** é a massa do cadinho com amostra incinerada (g), **E** é a massa do cadinho vazio (g) e **Z** é a massa do cadinho com amostra seca (g).

O teor de matéria volátil, em percentagem, foi calculado através da Equação 3.

$$MV = 100 \frac{100(\Theta - I) - H(\Theta - K)}{(\Theta - K)(100 - H)} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde, **MV** é o teor de matéria volátil (%), **Θ** é a massa do cadinho, tampa e amostra antes de incinerar (g), **I** é a massa do cadinho, tampa e conteúdo após incineração (g), **H** é o teor de humidade (%) e **K** é a massa do cadinho vazio e tampa (g).

O teor de carbono fixo, em percentagem, foi calculado através da Equação 4.

$$CF = 100 - (H + C + MV) \quad (\text{Eq. 4})$$

onde, **CF** é o teor de carbono fixo (%), **H** é o teor de humidade (%), **C** é o teor de cinzas (%) e **MV** é o teor de matéria volátil (%).

3.3.2 - Análise elementar

A análise elementar do material utilizado nos ensaios de pirólise foi, previamente, efectuada na Unidade de Emissões Zero, de acordo com a metodologia apresentada na Tabela 3.2. Foi identificado e quantificado carbono (C), enxofre (S), hidrogénio (H), azoto (N) e cloro (Cl) total.

Tabela 3.2 - Metodologia utilizada na análise elementar do material.

Parâmetro (% m/m)	Princípio	Método
C (CS) S	Determinação directa em equipamento calibrado <i>LECO SC 144DR</i>	ASTM D4239 - 00
C (CHN) H N	Determinação directa em equipamento calibrado <i>LECO CHN 2000</i>	ASTM D5373 - 93
Cl total	Determinação por bomba calorimétrica e cromatógrafo iónico <i>Dionex ICS-1100</i>	CEN/TS 15408:2006

3.4 - Rendimento mássico dos produtos de pirólise

O rendimento mássico de gases, líquidos e sólidos, em percentagem, foi calculado através da Equação 5.

$$\eta_P = \frac{m_P}{m_A} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, η_P é o rendimento dos produtos ($P =$ líquidos, sólidos ou gases) (%), m_P é a massa dos produtos ($P =$ líquidos, sólidos ou gases) (g) e m_A é a massa da amostra, sujeita a pirólise (g).

3.4.1 - Massa das fases líquida e sólida

A massa dos produtos líquidos e sólidos foi calculada pela diferença entre a massa do reactor no final de cada ensaio e a massa do reactor vazio. Os produtos líquidos foram removidos do reactor por decantação e pesados. Nos ensaios em que se formaram produtos sólidos, a sua massa foi calculada gravimetricamente após extracção *Soxhlet* dos produtos líquidos residuais que ficaram retidos nos seus poros e à superfície. A massa de líquido total produzido foi calculada pela soma da fracção líquida recolhida após o ensaio de pirólise e da fracção líquida extraída do sólido recolhido.

3.4.2 - Massa da fase gasosa

A massa de gás produzido durante o processo (m_G) é dada pela Equação 6 e corresponde à diferença entre a massa de gases recolhidos no final do ensaio (m_{GT}) e a massa de gás inerte, colocada no reactor no início do ensaio (m_{N_2}).

$$m_G = m_{GT} - m_{N_2} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde, m_G é a massa de gás, formado durante o processo (g), m_{GT} é a massa de gás total, contido no reactor no fim de cada ensaio (g) e m_{N_2} é a massa de N_2 , correspondente à pressão do gás inerte introduzido (g).

3.4.2.1 - Massa de gás total

A massa total de gás contido no reactor foi calculada através do volume de gases medido no final de ensaio de pirólise e a massa volúmica desses gases, mediante a Equação 7.

$$m_{GT} = V_{GT} \cdot \rho_G \quad (\text{Eq. 7})$$

onde, m_{GT} é a massa de gás total, contido no reactor no fim de cada ensaio (g), V_{GT} é o volume de gás total, medido no contador volumétrico (dm^3) e ρ_G é a densidade absoluta do gás recolhido (g/dm^3).

Densidade do gás recolhido

A densidade do gás recolhido foi obtida por duas formas: método de cálculo e medição através de um densímetro. A densidade foi medida apenas para um ensaio, tendo-se optado por utilizar o valor da densidade determinado pelo método de cálculo, baseado nos dados da análise cromatográfica do gás. Todavia, a densidade medida serviu para demonstrar que a densidade é idêntica nos dois casos.

▸ *Método de cálculo*

Através da análise cromatográfica do gás recolhido, ficou a conhecer-se a sua composição química, tanto qualitativa, como quantitativa. Esses dados permitiram efectuar o cálculo da densidade absoluta do gás (Equação 8). O gás recolhido é constituído por metano, etileno, etano, propeno, propano, butano, cis-2-buteno, hidrogénio e azoto.

$$\rho_G = \sum_{i=1}^9 \frac{\lambda_i \cdot \mu_i}{100} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde, ρ_G é a densidade absoluta do gás recolhido (g/dm^3), λ_i é a concentração relativa do componente i (% v/v) e μ_i é a densidade absoluta do componente i (g/dm^3).

▸ *Densímetro*

Por forma a medir a densidade do gás recolhido, utilizou-se o equipamento apresentado na Figura A.6, de acordo com a norma IP 59 - Método C. Este método é usado na determinação da densidade ou densidade relativa de produtos petrolíferos; pode considerar-se um método relativamente expedito, uma vez que se baseia no facto de que o tempo levado por volumes iguais de gases, à mesma temperatura e pressão, a fluir através de um pequeno orifício, é proporcional à raiz quadrada das suas massas volúmicas (Stanhope-Seta, 2007). Este princípio é expresso pela Equação 9, a qual despreza a presença de vapor de água nos gases A e B.

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{t_A^2}{t_B^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

onde, ρ_A é a massa volúmica do gás A (g/dm^3), ρ_B é a massa volúmica do gás B (g/dm^3), t_A é o tempo de escoamento do gás A (s) e t_B é o tempo de escoamento do gás B (s). Considerou-se como gás A, aquele cuja massa volúmica se pretendia determinar, tendo-se tomado como referência o ar para o gás B.

3.4.2.2 - Massa de N₂

A massa total de azoto introduzida no reactor foi calculada através do volume de gases medido no final de ensaio de pirólise e a massa volúmica desses gases.

$$m_{N_2} = \frac{V_{GT} \cdot Z_{N_2} \cdot \rho_{N_2}}{100} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde, m_{N_2} é a massa de N_2 , correspondente à pressão do gás inerte introduzido (g), V_{GT} é o volume de gás total, medido no contador volumétrico (dm^3), z_{N_2} é a fracção volúmica de N_2 (% v/v) e ρ_{N_2} é a massa volúmica de N_2 (g/dm^3).

Fracção volúmica de azoto

Considerando a mistura gasosa do ar (aproximadamente, 79% de azoto e 21% de oxigénio) e em face da fracção volúmica do oxigénio quantificada pelo cromatógrafo, foi determinado o volume percentual do mesmo presente no ar. Através da dedução deste volume, foi corrigida a fracção volúmica de azoto (z_{N_2}), correspondente ao azoto efectivamente presente no reactor.

3.5 - Caracterização da fase gasosa

No fim de cada ensaio e após o arrefecimento do reactor, o volume dos gases de pirólise foi determinado através de um contador volumétrico, e uma fracção destes gases foi recolhida para um saco *Tedlar* (SKC Inc.), apropriado para o acondicionamento de amostras gasosas. Posteriormente à recolha e respectiva determinação volumétrica, os gases foram analisados por cromatografia gasosa, para determinação da sua composição.

3.5.1 - Cromatografia gasosa

Os componentes da fase gasosa foram analisados por cromatografia gasosa. O gás foi injectado num cromatógrafo gasoso *Agilent 6890* (Hewlett-Packard Co.) (Figura A.10) equipado com uma válvula de amostragem de gases e duas colunas de enchimento: uma coluna com fase estacionária *Molecular Sieves 5* (Hewlett-Packard Co.) destinada à determinação de hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono, azoto e metano, ligada ao TCD e uma coluna *Porapak Q* (Hewlett-Packard Co.), destinada à determinação de hidrocarbonetos com dois a cinco átomos de carbono e ligada ao FID.

O forno cromatográfico foi programado com uma temperatura inicial de 40°C, durante 17 min, seguida de um aquecimento a 15°C/min, até à temperatura de 185°C, a qual se manteve durante um período isotérmico de 43 min. O gás de arraste utilizado foi o Argon (Ar), a um fluxo constante de 18,5 mL/min.

Da análise cromatográfica resultam os cromatogramas correspondentes aos gases tipo hidrocarboneto e aos restantes gases. A análise quantitativa dos hidrocarbonetos gasosos foi efectuada, através da comparação da área do pico de cada composto na amostra com a área de pico desse composto em misturas de calibração (calibração externa com misturas padrão de

gases). A partir das áreas dos picos cromatográficos correspondentes a cada componente da fase gasosa elaborou-se uma tabela de composição do gás de pirólise, a qual serve de base de cálculo à distribuição relativa dos compostos presentes nos gases recolhidos, mediante o quociente entre a concentração de cada composto e o somatório da concentração de todos os compostos quantificados.

3.5.2 - Principais propriedades do gás

A caracterização da fase gasosa baseou-se em quatro dos parâmetros caracterizadores dos gases combustíveis estabelecidos pela Portaria n.º 867/89, de 7 de Outubro; composição química média, poder calorífico superior e inferior, densidade em relação ao ar e índice de *Wobbe*. Além disso, foram determinados os seus limites de inflamabilidade (superior e inferior).

3.5.2.1 - Poder calorífico superior

O poder calorífico diz respeito à quantidade de calor produzido pela combustão completa, à pressão atmosférica, de uma unidade de massa ou volume de gás. Distingue-se poder calorífico superior de poder calorífico inferior, sendo que o primeiro considera que a água produzida por combustão é condensada e o segundo considera que a água produzida por combustão se encontra no estado de vapor.

O poder calorífico superior (PCS) do gás de pirólise foi calculado através da percentagem volumétrica de cada composto no gás e do PCS do composto individual, utilizando a Equação 11. Os componentes considerados foram: metano; etano; propano; butano; etileno; propeno e cis-2-buteno e hidrogénio. Obteve-se o PCS do gás, com e sem azoto.

$$PCS_G = \sum_{i=1}^7 \lambda_i \cdot PCS_i \quad (Eq. 11)$$

onde, PCS_G é o poder calorífico superior do gás (kJ/m^3), λ_i é a concentração relativa do componente i (% v/v) e PCS_i é o poder calorífico superior do componente i (kJ/m^3).

3.5.2.2 - Índice de *Wobbe*

O índice de *Wobbe* (I_W) é definido pela norma EN 437 como o rácio do poder calorífico de um gás por unidade de volume e a raiz quadrada da sua densidade relativa, sob as mesmas condições. Distingue-se superior de inferior, consoante o valor do poder calorífico em que se baseie. Por outras palavras, o I_W diz respeito ao calor fornecido por um determinado gás, quando este é queimado a uma pressão constante.

Esta norma serve como documento de referência à Directiva Comunitária 90/396/EC, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros, respeitantes aos aparelhos a gás, e classifica os gases em três famílias, que se dividem em grupos, em função do I_W (Tabela C.1). De seguida, apresenta-se de modo genérico, as famílias de gases classificáveis segundo o seu I_W :

- 1.ª família (gases manufacturados) $22,4 \text{ MJ/m}^3 \leq I_W \leq 24,8 \text{ MJ/m}^3$ (grupo A)
- 2.ª família (gases naturais) $39,1 \text{ MJ/m}^3 \leq I_W \leq 54,7 \text{ MJ/m}^3$ (grupo H, L e E)
- 3.ª família (gases de petróleo liquefeito) $72,9 \text{ MJ/m}^3 \leq I_W \leq 87,3 \text{ MJ/m}^3$

Este índice foi determinado pela Equação 11, com e sem azoto.

$$I_W = \frac{PCS_G}{\sqrt{\text{densidade relativa do gás}}} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde, I_W é o índice de *Wobbe* (kJ/m^3) e PCS_G é o poder calorífico do gás (kJ/m^3); a densidade relativa do gás é adimensional.

3.5.2.3 - Limites de inflamabilidade

Os limites de inflamabilidade, inferior e superior, são definidos pela ASTM, como a concentração mínima e máxima, respectivamente, de uma substância combustível, que é capaz de propagar chama numa mistura homogénea de combustível e um oxidante gasoso, sob determinadas condições (Rowley, 2010). Na prática, os limites de inflamabilidade de um determinado sistema de gases são afectados pela temperatura, pressão, direcção de propagação da chama, intensidade do campo gravitacional e em redor (Zabetacis, 1965).

Os limites de inflamabilidade inferior e superior do gás foram calculados com base na Equação 13, aplicável a qualquer mistura de gases combustíveis (Coward *et al.*, 1952). Esta determinação foi efectuada com e sem azoto.

$$L_G = \frac{100}{\sum_{i=1}^9 \frac{v_i}{L_i}} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde, L_G é o limite de inflamabilidade inferior ou superior do gás (%), v_i é a concentração relativa do componente gasoso i (% v/v), livre de ar e gases inertes, de modo que o seu somatório perfaça 100, e L_i é o limite de inflamabilidade inferior ou superior do componente gasoso i (%). Os componentes gasosos considerados foram: metano, etano, propano, butano, etileno, propeno, cis-2-buteno e hidrogénio.

3.6 - Caracterização da fase líquida

Os produtos líquidos de pirólise (fase líquida) foram destilados, de acordo com as normas NP 1336 e ASTM D86, utilizando um destilador *Walter Herzog*, apropriado para análise de petróleos (Figura A.5), tendo-se obtido três fracções: a fracção 1 composta por hidrocarbonetos leves,

destilados abaixo de 150°C; a fracção 2 correspondente aos hidrocarbonetos mais pesados (150°C <p.e. <300°C); e a fracção 3, que corresponde ao resíduo que fica no balão de destilação e que contém compostos com pontos de ebulição superiores a 300°C.

As fracções 1 e 2 foram analisadas por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS), por forma a identificar qualitativa e quantitativamente os seus principais componentes. As fracções 2 foram previamente analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), com vista a determinar o perfil de temperaturas de eluição cromatográfica numa gama de 50°C a 380°C para determinar a presença de compostos involáteis.

A análise por cromatografia gasosa destas fracções está contemplada na norma ASTM D2887 - 99, a qual abrange a determinação da distribuição da gama de ebulição dos produtos petrolíferos e fracções com ponto de ebulição final de 538°C ou inferior à pressão atmosférica, sendo limitado a amostras com uma gama de ebulição superior a 55°C e com uma pressão de vapor suficientemente baixa para permitir a amostragem, à temperatura ambiente.

3.6.1 - Análise da fracção 1

A fracção 1 foi inicialmente analisada por GC-MS sob a forma de soluções em éter de petróleo e em diclorometano. Obtiveram-se cromatogramas de corrente iónica total com poucos picos cromatográficos e com áreas muito reduzidas para a concentração das amostras analisadas.

Em face destes resultados, colocou-se a hipótese de que uma parte substancial da fracção 1 seria constituída por compostos com p.e. muito baixo, e portanto, comparável com o p.e. dos solventes utilizados; como a ionização de compostos e aquisição de dados em GC-MS é inibida até que se conclua a eluição do solvente, esses componentes muito voláteis da fracção 1 poderiam também não ser ionizados, sendo eliminados pela bomba de vácuo, tal como o solvente. Como o éter de petróleo e o diclorometano são solventes com pontos de ebulição muito baixos não era viável substituí-los por outros solventes ainda mais voláteis.

Assim, optou-se por uma forma de análise alternativa – análise da fracção 1 em modo de amostragem estática da fase de vapor. Neste método, uma pequena quantidade da amostra líquida pura é colocada num frasco fechado, equilibrada com o seu vapor, a uma determinada temperatura e durante um dado período de tempo; posteriormente, recolhe-se uma amostra da fase de vapor, utilizando uma seringa de gases. Assim, não é necessário utilizar qualquer solvente e a aquisição de dados no GC-MS é iniciada logo após a injeção, garantindo a detecção de todos os componentes eluídos.

Este procedimento adequa-se, unicamente, a amostras muito voláteis cujos componentes possam migrar em quantidades significativas para a fase de vapor. Por outro lado, é importante realçar que o perfil de composição determinado corresponde não à fase líquida, mas sim à fase de vapor. Assim, para estimar a composição da fase líquida há que utilizar um conjunto de padrões de concentração conhecida e submetê-los ao mesmo procedimento que foi aplicado às amostras.

Preparação das amostras e padrões cromatográficos

A preparação das amostras da fracção 1 para análise em modo de amostragem estática da fase de vapor foi efectuada, colocando 20 µL de cada amostra num frasco de vidro de 4 mL, que foi aquecido em estufa a 40°C, durante 15 min. Após esse período de equilíbrio, retirou-se uma amostra de 20 µL da fase de vapor, utilizando uma seringa de gases, igualmente termostatizada a 40°C, e injectou-se manualmente em GC-MS.

Um conjunto de padrões cromatográficos de alcanos de baixa massa molecular (pentano, hexano, heptano, octano e nonano), com tempos de retenção distribuídos pela gama de tempos de retenção dos componentes da fracção 1, foi também submetido ao mesmo processo de preparação de amostra. Para tal, foi introduziu-se 4 µL de cada um destes padrões num frasco de vidro, idêntico aos utilizados na preparação das amostras, perfazendo um volume total de 20 µL; seguidamente, as misturas de padrões foram termostatizadas e amostradas nas mesmas condições que as amostras.

3.6.1.1 - Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS)

Como referido acima, a amostra de vapor (fracção 1 ou mistura de padrões) foi, de imediato, injectada num cromatógrafo gasoso *Focus* (Thermo Electron Corp.) (Figura A.12) hifenado com espectrómetro de massa *Polaris Q* (Thermo Electron Corp.) e equipado com uma coluna *Thermo TR-V1*, com comprimento de 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm e uma espessura de filme de 1,4 µm.

Condições da Análise cromatográfica por GC-MS

A injeção foi efectuada em modo sem repartição de fluxo (*splitless*), durante 2 min, à temperatura de 175°C. O fluxo do gás de arraste (hélio) foi programado em modo de fluxo constante, a um valor de 0,8 mL/min. A linha de transferência foi termostatizada a 200°C. Já o forno cromatográfico foi programado com uma temperatura inicial de 40°C, durante 2 min, seguida de um aquecimento a 1°C/min até 60°C, a 2°C/min até 100°C e a 5°C/min até 150°C. Seguiu-se um período isotérmico de 8 min.

O espectrómetro de massa foi operado em modo de varrimento total, numa gama de massas entre 30 a 500 uma. A fonte iónica foi operada a 220°C. Os tempos de retenção, áreas absolutas e áreas relativas dos picos cromatográficos obtidos no cromatograma de corrente iónica total foram exportados para o Microsoft Office Excel™, utilizado para os cálculos subsequentes. O tempo de retenção relativo de cada componente da fracção 1 corresponde à média dos tempos de retenção desse componente nas várias amostras analisadas.

As concentrações relativas dos padrões de hidrocarbonetos e dos componentes da fracção 1, na fase de vapor, são proporcionais às áreas relativas dos picos cromatográficos correspondentes. Esta área relativa foi calculada como a razão entre a área absoluta de cada pico e o somatório das áreas absolutas de todos os picos integrados entre o tempo de retenção de 0 min e o tempo de retenção de 55 min, multiplicada por 100. No Capítulo 4, são apresentados resultados quantitativos para os componentes da fracção 1 com área relativa superior a 87% (m/m), na fase de vapor.

A estimativa da concentração relativa de cada componente da fracção 1 na fase líquida foi efectuada por comparação da sua área cromatográfica relativa com a área cromatográfica relativa de padrões de hidrocarbonetos analisados nas mesmas condições e relativamente aos quais se conhece a concentração na fase líquida, de acordo com a Equação 14.

$$\frac{C_i^l}{C_p^l} = \frac{C_i^v}{C_p^v} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde, C_i^l e C_p^l são as concentrações relativas na fase líquida, do componente i da fracção 1 e do padrão p, respectivamente; C_i^v e C_p^v são as concentrações relativas na fase de vapor, do componente i da fracção 1 e do padrão p, respectivamente. Todas estas concentrações foram expressas em percentagem mássica.

As concentrações relativas na fase de vapor (C_i^v e C_p^v) foram estimadas a partir das correspondentes áreas cromatográficas relativas, enquanto que as concentrações relativas dos padrões de hidrocarbonetos na fase líquida (C_p^l) foram calculadas tendo em conta o volume de cada padrão (4 µL) e as respectivas densidades.

Importa mencionar que os padrões utilizados foram pentano, hexano, heptano, octano e nonano; estes padrões de hidrocarbonetos enquadram-se na gama de compostos expectáveis de ocorrer na fracção 1. As suas concentrações (mg/mL) na mistura de 20 µL, injectada nas mesmas condições que a fracção 1, foram calculadas com base nas respectivas densidades. A concentração obtida permitiu determinar a massa dos padrões na fase líquida, e assim, conhecer as suas concentrações relativas. Seguidamente, relacionaram-se os tempos de reacção da fracção 1 com os tempos de reacção da mistura de padrões, com vista a estimar uma concentração relativa para cada componente da fracção 1, em função da concentração relativa de

cada padrão e áreas cromatográficas relativas, tanto do padrão, como dos componentes da fracção em causa.

A identificação dos componentes da fracção 1 foi efectuada por comparação dos seus tempos de retenção com os tempos de retenção dos padrões cromatográficos utilizados, bem como por comparação dos respectivos espectros de massa com espectros de massa das bibliotecas de espectros do Xcalibur™ 2.0 (Mainlib, NIST 2.0 e WILEY 6th edition).

3.6.2 - Análise da fracção 2

3.6.2.1 - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)

Dada a possibilidade da fracção 2 conter compostos com p.e. superior a 270°C, e uma vez que, a temperatura máxima de operação recomendada para a fonte iónica do espectrómetro de massa é de 250°C, o programa de temperatura do GC-MS não deve exceder os 270°C. Assim, a análise por GC-FID permitiu atingir dois objectivos: determinar o perfil de temperaturas de eluição dos compostos da fracção 2 e verificar se as amostras são adequadas para análise directa em GC-MS.

Preparação das amostras

Para analisar a fracção 2 em GC-FID, procedeu-se à diluição da mesma em heptano, obtendo-se uma concentração final próxima de 5000 mg/L.

Condições da Análise Cromatográfica por GC-FID

A análise da fracção 2 por GC-FID foi realizada num cromatógrafo gasoso *Trace 2000 series* (ThermoQuest Corp.) (Figura A.11), equipado com um injector de vaporização com temperatura programada (PTV) e um detector de ionização de chama (FID).

A separação foi efectuada numa coluna capilar *RTX-5* (Restek Corp.) com um comprimento de 7 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura de filme de 0,25 µm. A amostra foi introduzida num injector PTV, operado em modo de repartição de fluxo, programado para uma temperatura inicial de 280°C, seguida de um aquecimento até 380°C a uma velocidade de 14°C/s. Seguiu-se um período de 2 min isotérmico a 380°C.

O fluxo na válvula de repartição foi de 40 mL/min. O gás de arraste (hidrogénio) foi mantido a uma pressão constante de 60 kPa, durante a análise. A detecção dos analitos foi efectuada utilizando um FID à temperatura de 380°C.

A temperatura do forno cromatográfico foi programada com uma temperatura inicial de 40°C, durante um período isotérmico de 2 min, seguida de um aquecimento de 15°C/min até à temperatura de 370°C, que se manteve durante um período isotérmico de 5 min. A análise em GC-FID decorreu durante 29 min.

3.6.2.2 - Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS)

A fracção 2 foi analisada por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS), para determinar a sua composição qualitativa e quantitativa. Foram também analisados por GC-MS padrões de hidrocarbonetos alifáticos com tempos de retenção distribuídos na gama de tempos de retenção dos componentes da fracção 2.

Preparação das amostras

As amostras da fracção 2 foram dissolvidas em hexano (60 mg/mL), tendo sido injectada uma alíquota de 1 µL no GC-MS.

Condições da Análise Cromatográfica por GC-MS

A fracção 2 foi analisada no mesmo equipamento e coluna cromatográfica utilizados na análise da fracção 1. A injeção foi efectuada em modo sem repartição de fluxo (*splitless*), durante 3 min, à temperatura de 270°C. O fluxo do gás de arraste (hélio) foi programado em modo de fluxo constante, a um valor de 1 mL/min. A linha de transferência foi termostatizada a 270°C.

O forno cromatográfico foi programado a uma temperatura inicial de 40°C, durante 3 min, seguida de um aquecimento a 5°C/min até 270°C, temperatura que se manteve durante 1 min. O espectrómetro de massa foi operado em modo de varrimento total, numa gama de massas entre 30 a 500 uma. A fonte iónica foi operada a 250°C. A aquisição foi inibida durante 8 min, período necessário à saída do pico de solvente.

A identificação dos picos foi efectuada de forma análoga à anteriormente descrita para a fracção 1 (*cf.* ponto 3.6.1.1).

3.7 - Caracterização da fase sólida

Os produtos sólidos saturados com fase líquida foram pesados e extraídos num extractor *Soxhlet* (ASTM D5369 - 93), com vista à separação dos componentes solúveis (líquido remanescente) adsorvidos no sólido. O produto sólido seco resultante desta extracção foi pesado, de modo a determinar-se o rendimento de pirólise efectivo, tanto dos sólidos, como dos líquidos. Os líquidos de extracção também foram analisados por GC-FID, com vista à obtenção do seu perfil de eluição cromatográfica.

3.7.1 - Extracção sólido-líquido

O processo de extracção sólido-líquido foi realizado de forma bi-etápica: inicialmente, o sólido foi extraído com diclorometano (DCM), e posteriormente, com tetrahidrofurano (THF). O uso sequencial destes solventes é justificado pelo facto de extraírem uma larga gama de hidrocarbonetos, que devido à sua massa molecular e polaridade moderada podem ser analisados por cromatografia gasosa. A extracção sólido-líquido foi efectuada numa unidade de extracção *Soxtec 1043* (Figura A.8). Este equipamento (220 V, 1500 W, máx. 240°C) possui um controlador acoplado e permite efectuar seis extracções, em simultâneo.

Dentro dos cartuchos celulósicos de extracção *Whatman* foram colocadas amostras de sólido (≈ 3 g), as quais foram extraídas durante duas horas, com 50 mL de DCM, contido no copo (metálico) de extracção. Após a extracção, os cartuchos foram colocados na estufa, a 50°C, durante um dia, tendo sido posteriormente arrefecidos em exsiccador, com vista à determinação do peso da amostra seca.

A amostra seca resultante da extracção sólido-líquido anterior foi submetida a uma 2.^a extracção, utilizando desta vez, THF como solvente e efectuando a extracção durante cinco horas. Posteriormente, os líquidos de extracção (DCM e THF) foram analisados por GC-FID. Os produtos sólidos secos após as duas extracções sequenciais foram pesados para determinação do rendimento mássico de sólidos.

3.7.2 - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)

O equipamento para análise em GC-FID dos líquidos de extracção e condições da análise cromatográfica associadas foram os mesmos que foram utilizados aquando da análise em GC-FID da fracção 2 (*cf.* ponto 3.6.2.1).

Preparação das amostras

▸ Líquidos de extracção com DCM

Inicialmente, os líquidos de extracção sólido-líquido (0,5 mL) foram misturados com heptano (0,5 mL) e filtrados sobre sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), que serviu como agente secante, com vista à eliminação de qualquer vestígio de água, eventualmente presente nos mesmos.

Seguidamente, efectuou-se a eliminação do solvente sob corrente de azoto numa alíquota de cerca 5 g da solução filtrada (Figura A.9). Posteriormente, determinou-se a massa do resíduo e dissolveu-se em heptano de forma a obter uma concentração final de 1000 mg/L.

▸ Líquidos de extracção com THF

A preparação das amostras referentes aos líquidos de extracção com THF para análise em GC-FID foi idêntica ao modo de preparação das amostras de DCM, mas após a eliminação do solvente em corrente de azoto redissolveu-se o resíduo em 4 mL de heptano, sem ajustar a concentração a um valor fixo.

4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O objectivo principal do presente trabalho foi o estudo da influência de três parâmetros experimentais (tempo, temperatura e pressão) no processo de pirólise de resíduos plásticos provenientes do desmantelamento de automóveis. Neste sentido, procedeu-se à realização de diversos ensaios, nos quais se realizou a pirólise de resíduos ricos em propileno, utilizando diferentes tempos de reacção, temperaturas de reacção e pressões iniciais da atmosfera inerte (azoto). Os produtos daí resultantes, líquidos, sólidos e gases, foram recolhidos à pressão atmosférica e temperatura ambiente. A composição dos produtos maioritários (líquidos e gases) foi ainda estudada do ponto de vista qualitativo e quantitativo.

4.1 - Caracterização físico-química do material

Nos ensaios de pirólise foi utilizado um compósito granulado de polipropileno e borracha de etileno-propileno-dieno (PP-EPDM), resultante da fragmentação de pára-choques (Figura 4.1), proveniente de uma empresa de reciclagem de veículos em fim de vida. Este material foi caracterizado por análise elementar e análise imediata.



Figura 4.1. Aspecto do material utilizado nos ensaios de pirólise.

4.1.1 - Análise elementar

O compósito foi caracterizado por análise elementar, por forma a identificar e quantificar cinco elementos químicos: carbono (C), enxofre (S), hidrogénio (H), azoto (N) e cloro (Cl) total. A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.1 - Resultados da análise elementar do material.

Método	Parâmetro	Valor (% m/m)
ASTM D4239 - 00	S	<LQ ¹ =0,06
	C	85,20
ASTM D5373 - 93	H	13,89
	N	<LQ=0,20
CEN/TS 15408:2006	Cl total	<LQ=0,005

¹ Limite de Quantificação

Este material não contém oxigénio, enxofre ou azoto, como seria expectável numa matéria plástica. Também não foi encontrado cloro; o somatório dos teores de carbono e hidrogénio é de 99,09 % (m/m). Analisou-se o teor de cloro total, de modo a confirmar que não estava presente no material, pois a sua presença poderia alterar a qualidade dos produtos.

A composição deste material, essencialmente, carbono e hidrogénio, evidencia o seu interesse como matéria-prima para a produção de combustível líquido, com elevado teor de carbono. O composto apresentou uma razão mássica H/C de 0,16, ou seja, uma razão molar de 1,96, o que corresponde a um grau de insaturação semelhante a um alceno.

4.1.2 - Análise imediata

Também a análise imediata (Tabela 4.2) demonstrou a adequação deste material à produção de combustível líquido por pirólise, uma vez que apresentou baixos teores de humidade e de cinzas, sendo constituído, maioritariamente, por matéria volátil (97%), que é a fracção mais disponível para conversão em combustível líquido.

Tabela 4.2 - Resultados da análise imediata do material.

Método	Parâmetro	Valor (% m/m)
ASTM D2867 - 70	Humidade	0,14
ASTM D2866 - 70	Cinzas	1,62
ISO 562:1981	Matéria volátil	97,00
--	Carbono fixo	1,25

4.2 - Condições experimentais dos ensaios de pirólise

As condições experimentais de pirólise estudadas neste trabalho foram: tempo de reacção (entre 0,02 e 15 min), temperatura de reacção (entre 350 e 430°C) e pressão inicial de gás inerte (entre 0,21 e 1,72 MPa). Entende-se por tempo de reacção, o tempo durante o qual o material (PP-

EPDM) esteve sujeito à temperatura de reacção. Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores destes parâmetros utilizados em cada ensaio de pirólise.

Tabela 4.3 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise.

Parâmetros	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Tempo de reacção (min)	10	5	15	0,02	10	10	10	10	10	10
Temperatura de reacção (°C)	400	400	400	400	350	430	380	400	400	400
Temperatura média de reacção (°C)	405	401	403	400	356	430	382	404	397	403
Pressão inicial de azoto (MPa)	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,21	1,03	1,72

No decorrer de cada ensaio foram registados os valores de pressão e temperatura (interior do reactor). Posteriormente, construíram-se as curvas correspondentes, para compreender a interligação entre estas grandezas e a sua evolução ao longo do tempo de ensaio (Anexo B). O tempo de reacção foi contabilizado a partir do momento em que se atingiu a temperatura estipulada para o ensaio. De seguida, apresenta-se, a título de exemplo, a variação da temperatura e pressão no interior do reactor, para um dado ensaio (Figura 4.2).

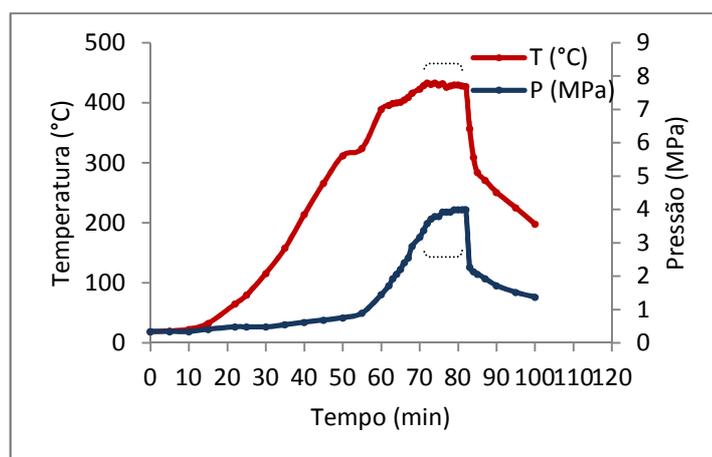


Figura 4.2. Variação típica de temperatura e pressão no interior do reactor.
---- Intervalo de tempo de reacção

Como se pode observar pela Figura 4.2, referente ao ensaio E6, realizado com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 430°C, respectivamente, e pressão inicial de N₂ de 0,34 MPa, a pressão aumentou com o acréscimo da temperatura, até se atingir a temperatura de reacção seleccionada e continuou a aumentar durante o período isotérmico de reacção. Este comportamento do parâmetro pressão resulta do aumento do volume molar dos gases com o aumento da temperatura e do aumento da produção de gases, à medida que a temperatura aumenta. A produção de gases ocorre por vaporização de matéria volátil e por quebra de ligações do material, formando compostos de massa molecular mais baixa.

4.3 - Rendimento mássico dos produtos de pirólise e conversão do material

Os produtos resultantes de pirólise dividem-se em três fases – gasosa, líquida e sólida –, que foram recolhidas à pressão atmosférica e temperatura ambiente. Neste sentido, interessa conhecer os rendimentos parciais destes produtos, e também, a conversão total.

O rendimento mássico referente aos produtos líquidos e sólidos foi corrigido, mediante os resultados obtidos na extracção dos produtos sólidos com diclorometano; esta extracção foi efectuada no sentido de recolher o líquido adsorvido nos sólidos. A Tabela 4.4 apresenta os rendimentos mássicos parciais dos produtos obtidos, para cada ensaio.

Tabela 4.4 - Rendimento mássico dos produtos de pirólise, para cada ensaio.

Rendimento mássico (% m/m)										
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Produtos	10 min, 400°C, 0,34 MPa	5 min, 400°C, 0,34 MPa	15 min, 400°C, 0,34 MPa	0,02 min, 400°C, 0,34 MPa	10 min, 350°C, 0,34 MPa	10 min, 430°C, 0,34 MPa	10 min, 380°C, 0,34 MPa	10 min, 400°C, 0,21 MPa	10 min, 400°C, 1,03 MPa	10 min, 400°C, 1,72 MPa
Sólidos	2,1	3,2	0	16,7	41,2	0	27,1	0	0,5	0
Líquidos	90	82,3	90	78,3	50,8	83,5	61,4	93,5	80,1	85,5
Gases	3,4	3,8	4,4	3,4	2,4	5,7	1,3	4,5	6,4	17,1

Como se pode observar pela Tabela 4.4, os ensaios E1 e E3, conjuntamente com o E8, foram os ensaios que apresentaram maior rendimento mássico de produtos líquidos; já o ensaio que resultou num maior rendimento mássico de produtos sólidos foi o ensaio E5; este comportamento é expectável, já que as temperaturas de reacção mais moderadas favorecem a carbonização relativamente à pirólise. O rendimento mássico mais elevado de produtos gasosos corresponde ao ensaio E10, o que parece indicar que a utilização de maior pressão de gás inerte pode minimizar a recondensação de produtos na fase de arrefecimento, favorecendo a formação de produtos gasosos.

Também Williams *et al.* (2007) obtiveram um rendimento de produtos líquidos na ordem dos 95%, quando submetem PP a pirólise, num reactor, em modo descontínuo, sob pressão inicial de N₂ de 0,2 MPa (pressão inferior à utilizada no presente trabalho) e com uma temperatura de reacção mais elevada (500°C) e um tempo de reacção mais longo (60 min). De acordo com outros estudos, nomeadamente, realizados por Pinto *et al.*, em que se utilizaram condições experimentais idênticas às deste trabalho, obteve-se uma conversão de plástico em produtos líquidos, superior a 90% (m/m).

Conversão do PP-EPDM

Em alguns ensaios, obteve-se um rendimento mássico elevado de produtos sólidos, no entanto, estes produtos não correspondem necessariamente a resíduo carbonoso resultante da condensação de produtos da pirólise, podendo ser constituídos por material de partida carbonizado. Assim, considerou-se que a conversão do compósito em produtos corresponde ao somatório dos rendimentos líquido e gasoso. A distinção entre produtos sólidos da pirólise e material de partida que não reagiu só poderia ser feita mediante uma análise química e física desses produtos.

4.3.1 - Efeito das condições experimentais no rendimento da pirólise

A influência dos parâmetros experimentais foi avaliada a vários níveis, nomeadamente, no rendimento mássico dos produtos de pirólise, como a seguir se apresenta. No caso do tempo de reacção (0,02 a 15 min), fixou-se a temperatura de reacção em 400°C e a pressão inicial de N₂ em 0,34 MPa. Para a temperatura de reacção (350-430°C) estabeleceram-se valores de 10 min de tempo de reacção e 0,34 MPa de pressão inicial de N₂. Os valores de tempo e temperatura de reacção utilizados no estudo do efeito da pressão de gás inerte (0,21 a 1,7 MPa) foram 10 min e 400°C, respectivamente. Mais adiante no presente trabalho, aborda-se a composição dos produtos finais, tendo em consideração estas condições experimentais.

Efeito do tempo de reacção

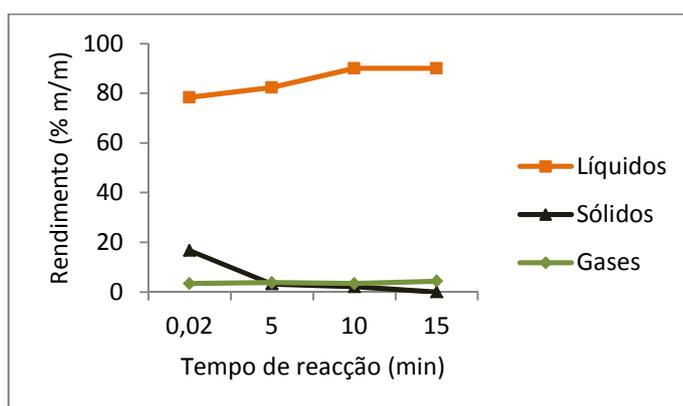


Figura 4.3. Efeito do tempo de reacção no rendimento mássico dos produtos, para ensaios realizados a 400°C e com uma pressão inicial de N₂ de 0,34 MPa.

A Figura 4.3 demonstra que os rendimentos mássicos dos produtos líquidos e gasosos foram favorecidos pelo aumento do tempo de reacção. Este é o efeito expectável deste parâmetro, pois à medida que o tempo de reacção aumenta, uma maior fracção de material de partida deverá ser convertida em líquidos e gases, podendo uma fracção significativa dos produtos líquidos sofrer uma fragmentação adicional, para dar origem a produtos gasosos. A curva dos líquidos parece

sugerir que o rendimento líquido estabilizaria, caso tivesse sido efectuado um ensaio com um tempo de reacção superior aos utilizados. Quando se atingiram rendimentos de produtos líquidos superiores a 90% já não restou nenhum material de partida. Por outro lado, estes resultados indicam que os produtos líquidos formados são relativamente estáveis à temperatura de 400°C, pois após 5 min de reacção, mais de 82% do material de partida foi convertido em produtos líquidos; mas quando o tempo de reacção aumentou para 10 e 15 min, não se observou uma decomposição significativa desses produtos líquidos para dar produtos gasosos. O tempo de reacção de 15 min é, portanto, adequado à maximização da produção de líquidos, uma vez que permitiu obter um rendimento destes produtos de 90% e uma conversão total do material de partida.

A produção de gases aumentou com tempos de reacção mais longos, embora o aumento não seja significativo. Conclui-se assim, que a formação de gases não é grandemente afectada pela variação do tempo de reacção. Já o rendimento dos produtos sólidos foi diminuindo e chegou mesmo a anular-se, à medida que o tempo de reacção se prolongou, à custa do aumento dos produtos líquidos e gasosos. Possivelmente, houve uma quebra gradual das ligações dos compostos com maior massa molecular, no sentido de originar, essencialmente, líquidos, de menor massa molecular.

Apesar de se ter constatado que a produção de líquidos foi favorecida com tempos de reacção mais longos, considerou-se que o rendimento líquido a partir dos 5 min é satisfatório, uma vez que foi superior a 82%. No entanto, a presença de material sólido residual obriga a uma operação adicional para o eliminar, pois pode interferir nos processos de transferência dos produtos líquidos.

Efeito da temperatura de reacção

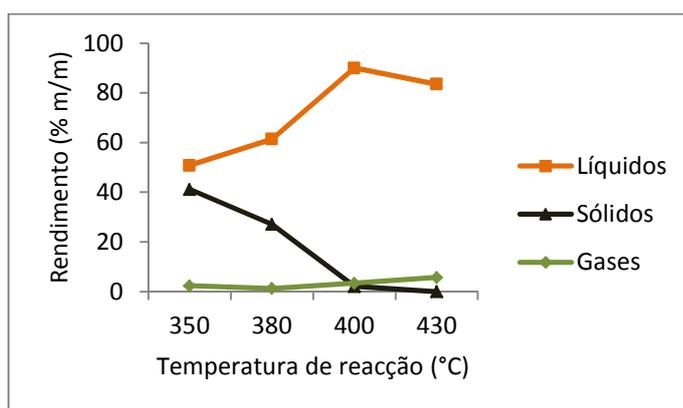


Figura 4.4. Efeito da temperatura de reacção no rendimento mássico dos produtos, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N₂ de 10 min 0,34 MPa, respectivamente.

Através da Figura 4.4, verifica-se que ocorreu conversão de material de partida em toda a gama testada, atingindo-se a produção máxima de líquidos aos 400°C. No entanto, na pirólise realizada a 400°C, durante 10 min, ainda se obteve uma quantidade residual de produtos sólidos; quando se

efectuou pirólise a 430°C, com o mesmo tempo de reacção, obteve-se uma conversão total de produtos sólidos, registando-se também um aumento do rendimento de gases e uma diminuição do rendimento de líquidos. Costa (2006) também observou que a produção de líquidos foi favorecida com o aumento da temperatura de reacção, quando pirolisou PP, utilizando temperaturas de reacção idênticas. Já Jung *et al.* (2010), que realizaram pirólise de PP a temperaturas de reacção significativamente superiores, observaram a mesma tendência verificada neste trabalho, ou seja, o aumento da temperatura de reacção, além dos valores para os quais se atinge uma produção máxima de líquidos, resultou na diminuição da produção de líquidos e no aumento da produção de gás.

O rendimento gasoso não foi fortemente influenciado pelo acréscimo da temperatura de reacção, pois os ensaios foram efectuados numa gama de temperaturas relativamente baixa, na qual não haverá tendência para ocorrer uma quebra muito extensa de ligações, dando origem a produtos de baixa massa molecular.

Assim, conclui-se que para obter uma conversão eficiente de PP-EPDM em produtos líquidos, num tempo de reacção curto (10 min) deverá utilizar-se a temperatura de 400°C, pois nos ensaios de pirólise efectuados a temperaturas inferiores obtiveram-se quantidades significativas de produtos sólidos, enquanto que a 430°C se começou a observar um aumento na produção de gases. Por outro lado, em termos económicos, não interessa utilizar temperaturas mais elevadas do que as estritamente necessárias para obter as conversões adequadas em produtos líquidos.

Efeito da pressão inicial

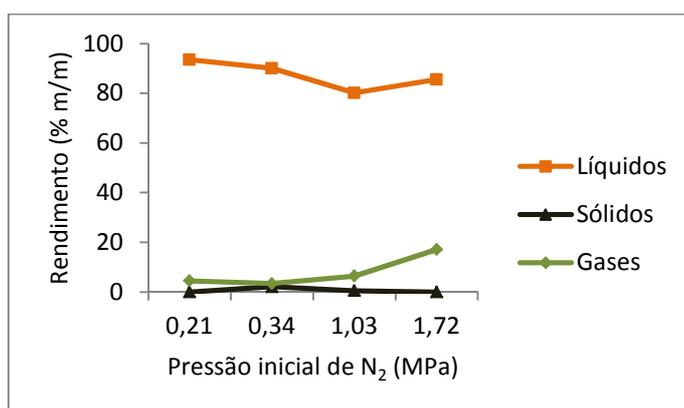


Figura 4.5. Efeito da pressão inicial de N₂ no rendimento mássico dos produtos, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

A Figura 4.5 permite concluir que o rendimento dos produtos líquidos não variou significativamente para pressões iniciais de N₂ de 0,21 e 0,34 MPa, mas sofreu um decréscimo da ordem dos 8%, quando se aumentou a pressão inicial de N₂ até 1,72 MPa. O rendimento dos produtos gasosos apresentou um comportamento, de certa forma, simétrico ao do rendimento dos produtos sólidos, entre 0,21 e 1,72 MPa, tendo aumentado mais que 10%, quando se elevou a pressão inicial de N₂

acima de 0,34 MPa. Estes resultados reflectem um efeito de solvatação dos produtos de pirólise pelo gás inerte, que aumenta com a pressão deste gás, e que a partir de 0,34 MPa, foi suficientemente grande para impedir a recondensação de produtos de pirólise, favorecendo assim, produtos de menor massa molecular, e portanto, gasosos. Torna-se evidente que, parte dos produtos líquidos são formados por quebra do material de partida em moléculas de pequenas dimensões, que se recombina para dar origem a produtos de dimensão intermédia, os quais são líquidos à temperatura ambiente. Estes resultados coincidem com os obtidos por Costa (2006), embora a autora tenha utilizado tempos de reacção consideravelmente mais longos.

Já no caso do rendimento dos produtos sólidos, não se observou uma variação significativa deste parâmetro na gama de pressões de N₂ testadas. Por exemplo, tanto no ensaio E8, realizado com uma pressão de N₂ de 0,21 MPa, como no ensaio E10, realizado com uma pressão de N₂ de 1,72 MPa, se obteve uma conversão total do material de partida em produtos líquidos e gasosos. Assim, recomenda-se o uso da menor pressão testada (0,21 MPa), que tem as vantagens de maximizar a produção de líquidos e minimizar os custos inerentes à utilização de pressões mais elevadas.

4.4 - Condições favoráveis de ensaio

Neste trabalho, os critérios escolhidos para selecção das condições mais favoráveis de ensaio foram a conversão máxima do material de partida e a produção máxima de produtos líquidos, os quais são critérios comuns em pirólise. O rendimento mais elevado ($\geq 90\%$) de produtos líquidos esteve associado aos ensaios E1 (10 min, 400°C, 0,34 MPa), E3 (15 min, 400°C, 0,34 MPa) e E8 (10 min, 400°C, 0,21 MPa); todavia, é preferível utilizar as condições experimentais do ensaio E8, uma vez que a pressão inicial de N₂ é menor e o tempo de reacção mais curto, em relação a E3, o que corresponde a um menor gasto de energia. Os resultados demonstraram, anteriormente, que o aumento da pressão inicial de N₂ não favorece o rendimento de produtos líquidos, para além de não ser economicamente interessante. Desta forma, conclui-se que o ensaio óptimo se deverá realizar com 0,21 MPa de pressão inicial de gás inerte, 400°C de temperatura de reacção e, eventualmente, 10 min de tempo de reacção.

4.5 - Caracterização da fase gasosa

Os gases de pirólise foram submetidos a análise por cromatografia gasosa, com vista à identificação e quantificação dos seus principais componentes. A partir desta análise, determinou-se a proporção alcanos/alcenos e observou-se a variação dos componentes individuais, em função das condições experimentais estudadas. Além da composição qualitativa e quantitativa dos gases, calculou-se o poder calorífico superior (PCS) do gás e respectivos índice de *Wobbe* e limites de inflamabilidade.

4.5.1 - Efeito das condições experimentais na composição gasosa

A análise cromatográfica do gás mostrou que a composição qualitativa se mantém para todos os ensaios, havendo diferenças pouco significativas na concentração referente a cada componente gasoso. De um modo geral, os gases de pirólise apresentam na sua constituição, hidrocarbonetos, tanto alcanos, como alcenos, nomeadamente, metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), etileno (C_2H_4), propeno (C_3H_6), cis-2-buteno (C_4H_8), mas também hidrogénio (H_2).

Outros autores (Pinto *et al.*; Williams *et al.*) mostraram, anteriormente, a predominância dos alcanos sobre os alcenos, no que diz respeito à composição da fase gasosa de plásticos submetidos a pirólise, em atmosfera inerte de azoto, sob condições experimentais idênticas. Verificou-se para todos os ensaios realizados a constância de três hidrocarbonetos com maior concentração: metano, etano e propeno.

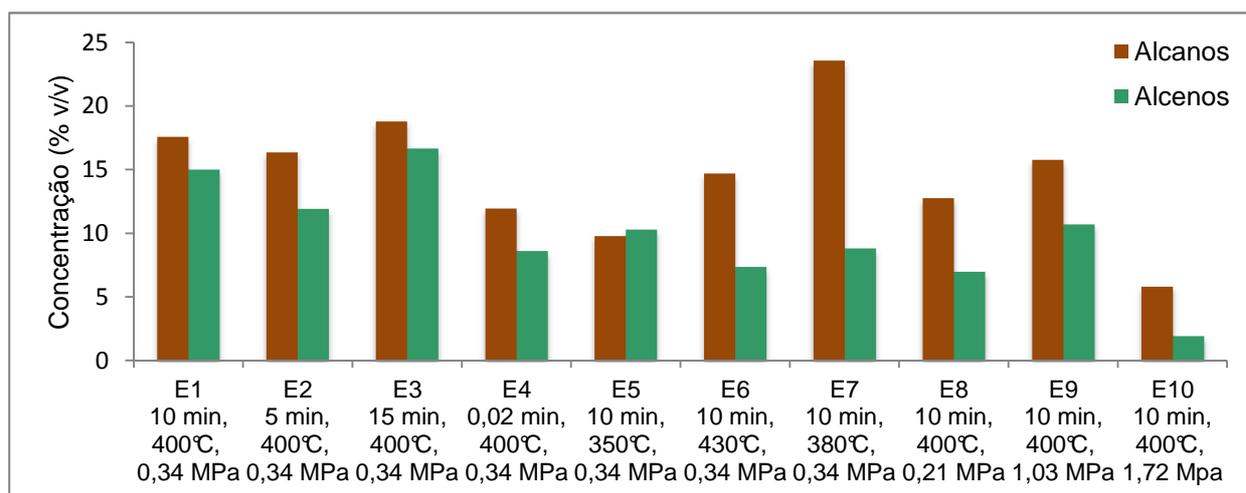


Figura 4.6. Distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos para todos os ensaios realizados.

A Figura 4.6 demonstra que, para todos os ensaios realizados, exceptuando-se o E5, e independentemente dos parâmetros avaliados, a concentração de alcanos supera a de alcenos. Outros autores comprovaram também que, a composição gasosa proveniente de pirólise de

plásticos (sob atmosfera inerte de azoto), utilizando condições experimentais idênticas, foi dominada por alcanos, em relação ao alcenos.

Williams *et al.* (2007) e Miskolczi *et al.* (2009) obtiveram exactamente a mesma mistura de hidrocarbonetos gasosos que a apresentada no presente trabalho, ou seja, metano, etano, propano, butano, eteno, propeno e cis-2-buteno. Ciliz *et al.* (2004) obtiveram os componentes gasosos atrás mencionados, à excepção de butano, aquando da pirólise de PP, sob condições suaves; neste caso, os alcenos destacaram-se. Já Jung *et al.* (2010) também obtiveram a mesma mistura gasosa, mas acrescida de outros componentes (com temperaturas de reacção superiores às utilizadas aqui); supõe-se que os alcenos predominaram sobre os alcanos. De seguida, apresenta-se a variação dos hidrocarbonetos gasosos individuais, em função das condições experimentais.

Efeito do tempo de reacção

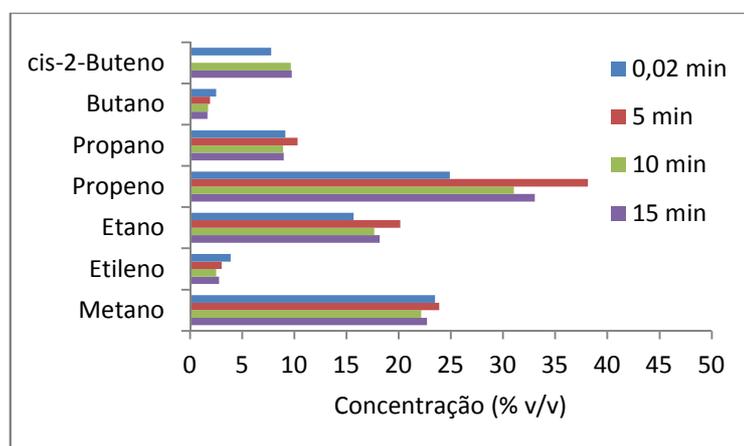


Figura 4.7. Efeito do tempo de reacção na composição gasosa, considerando temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

A Figura 4.7 mostra que o propeno, seguido do metano e etano, são os componentes predominantes do gás, independentemente dos tempos de reacção testados. Em oposição, o butano é o componente presente em menor concentração; o etileno corresponde ao segundo componente gasoso menos produzido. Assim, o tempo de reacção não produz uma alteração significativa na composição gasosa, quer quantitativa, quer qualitativa.

Para 10 min de reacção, Costa (2006) também obteve as menores concentrações para o butano e o etileno, quando pirolisou PP, com temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 430°C e 0,41 MPa, respectivamente, e a segunda concentração mais elevada para o metano. Todavia, a concentração mais elevada não coincide nos dois casos, já que neste trabalho, é o propeno o componente maioritário e não o etano; estas diferenças poderão dever-se ao facto de as condições experimentais serem ligeiramente diferentes. Contudo, verificou-se que o aumento tempo de reacção não afectou claramente a concentração dos compostos gasosos.

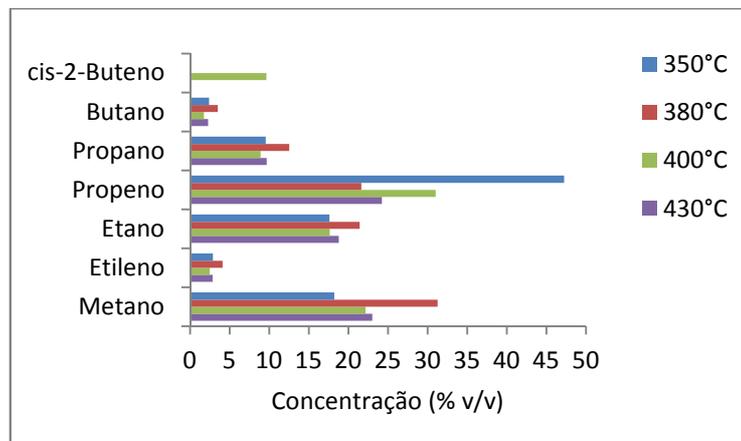
Efeito da temperatura de reacção

Figura 4.8. Efeito da temperatura de reacção na composição gasosa, considerando tempo de reacção e pressão inicial de N₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

A Figura 4.8 demonstra que, de um modo geral, o propeno está presente em maior concentração relativamente aos outros componentes, para todas as temperaturas testadas, com excepção do ensaio a 380°C, no qual predomina o metano. O etano alcançou igualmente concentrações consideráveis. Os cis-2-buteno, conjuntamente com o butano, propano e etileno, têm menor expressão, para todas as temperaturas de reacção testadas.

Assim como verificado na Figura 4.7, também os três componentes maioritários foram o propeno, metano e etano. Todavia, o propeno apresenta uma concentração bastante mais elevada para 350°C de reacção, a menor temperatura testada. Uma vez que o PP resulta da polimerização deste composto, é expectável que surja em maior quantidade, face a outros compostos, quando o material é pirolisado a baixas temperaturas. Apesar da influência da temperatura não ser bastante clara em relação a este composto, em certa medida, corrobora a premissa apontada por Jung *et al.* (2010), *i. e.*, o teor de propeno diminuiu com o aumento da temperatura de reacção.

Verifica-se uma disparidade entre estes resultados e aqueles obtidos por Costa (2006), tomando em consideração temperaturas de reacção idênticas, uma vez que os mesmos compostos não apresentam proporções semelhantes. Isto poderá dever-se ao facto de a autora ter utilizado um tempo de reacção e uma pressão de gás inerte consideravelmente acima dos valores utilizados neste trabalho. Particularmente, o metano surgiu em grande quantidade à temperatura de 430°C, ao observar os resultados da mesma autora, ao contrário do que aqui é notado, em que esse composto se obteve em maior quantidade para uma temperatura menor. Todavia, observou-se que este parâmetro não influenciou de um modo directo as quantidades relativas a cada composto gasoso.

Efeito da pressão inicial de azoto

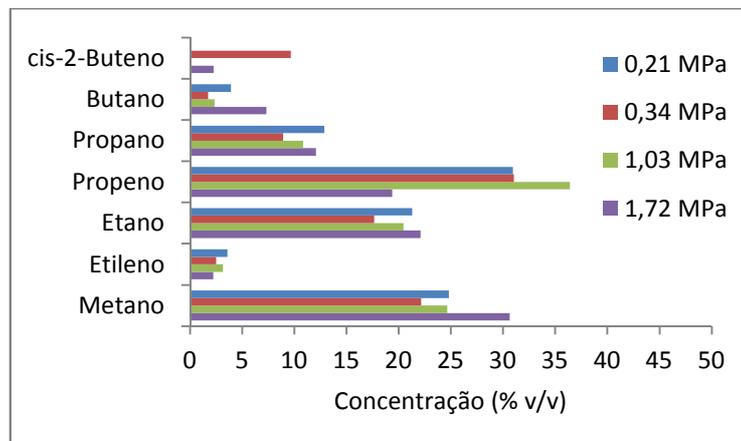


Figura 4.9. Efeito da pressão inicial de N₂ na composição gasosa, considerando temperatura de reacção e tempo de reacção de 400°C e 10 min, respectivamente.

Pela Figura 4.9, verifica-se que, do mesmo modo que o sucedido para os outros parâmetros, o propeno apresenta uma maior concentração, comparativamente com os outros componentes, exceptuando no ensaio de 1,72 MPa. O metano é segundo componente com maior concentração, seguido do etano. Os cis-2-buteno, conjuntamente com o butano, propano e etileno, têm menor expressão, para todas as temperaturas testadas.

De um modo geral, o efeito da pressão inicial de N₂ foi mais visível nas concentrações de metano e propeno. No caso do metano, a sua concentração aumentou com pressões mais elevadas, como seria expectável, pelo efeito de blindagem do gás inerte relativamente à formação de produtos de maior massa molecular. A concentração de propeno, monómero do PP, foi favorecida com o aumento da pressão de gás inerte, até 1,03 MPa; isso poderá dever-se a uma recombinação dos fragmentos de menor massa molecular. Ao contrário de Costa (2006), não foi o metano o composto obtido em maiores concentrações, mas sim o propeno, independentemente das pressões testadas.

4.5.2 - Principais propriedades do gás

Além da análise da composição quantitativa e qualitativa da fase gasosa, foram também determinadas algumas das propriedades úteis para a caracterização de um gás combustível. A Tabela 4.5 mostra o poder calorífico superior (PCS), o índice de *Wobbe* (I_w) e os limites de inflamabilidade inferior (LII) e superior (LIS) do gás, para cada ensaio.

Tabela 4.5 - Principais propriedades do gás.

		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Propriedades		10 min, 400°C, 0,34 MPa	5 min, 400°C, 0,34 MPa	15 min, 400°C, 0,34 MPa	0,02 min, 400°C, 0,34 MPa	10 min, 350°C, 0,34 MPa	10 min, 430°C, 0,34 MPa	10 min, 380°C, 0,34 MPa	10 min, 400°C, 0,21 MPa	10 min, 400°C, 1,03 MPa	10 min, 400°C, 1,72 MPa
PCS	com N ₂	27,3	23,4	29,3	18,8	17,8	20,2	26,8	18,5	22,1	6,3
	(MJ/m ³) sem N ₂	76,0	74,6	78,4	70,1	78,9	62,1	68,4	74,8	74,7	72,6
I_w	com N ₂	26,9	23,2	28,7	18,9	17,6	20,8	27,0	18,4	21,9	6,4
	(MJ/m ³) sem N ₂	71,3	70,5	72,2	69,0	72,3	65,7	68,1	70,7	70,6	70,0
LII	com N ₂	7,7	9,1	7,3	10,7	12,1	9,4	7,7	11,5	9,6	33,2
	(%) sem N ₂	2,8	2,8	2,7	2,9	2,7	3,1	3,0	2,8	2,8	2,9
LIS	com N ₂	34,8	39,3	32,4	50,2	53,2	44,7	33,2	49,7	41,6	141,7
	(%) sem N ₂	12,5	12,3	12,1	13,5	12,0	14,5	13,0	12,3	12,3	12,4

Verifica-se que os valores de PCS obtidos para o gás de pirólise (considerando a atmosfera inerte) se aproximam do PCS dos gases da 1.^a família (gás de cidade, PCS = 15,87 MJ/m³) como por exemplo, no ensaio E5, cujas condições experimentais correspondem à menor temperatura de reacção (350°C), 0,34 MPa de pressão inicial de N₂ e 10 min de reacção. Fica patente que se se descontar o azoto como componente gasoso no cálculo do PCS do gás de pirólise (correspondendo a uma operação de purificação do gás de pirólise), o mesmo aumenta significativamente, na maioria dos casos, três vezes mais. O valor máximo de PCS foi obtido no ensaio E3 sendo 29,3 MJ/m³, contabilizando o N₂ e 78,9 MJ/m³, descontando-o.

O I_w permite classificar um gás combustível em três famílias. Ora, analisando os resultados apresentados na Tabela 4.5, conclui-se que, só um dos ensaios E10 apresenta um I_w claramente inferior à gama típica do gás de cidade (I_w= 22,4 a 24,8 MJ/m³). Os ensaios E1, E2, E3 e E7 apresentam I_w superior ao limite inferior da gama típica do gás de cidade, com destaque para o ensaio E3, no qual se produz uma fase gasosa com o maior I_w.

Como seria expectável, também no que diz respeito aos limites de inflamabilidade do gás de pirólise, se verifica que os valores são significativamente afectados pelo facto de se considerar ou não o azoto como componente gasoso. Ou seja, o factor N₂ sobrevaloriza os limites de inflamabilidade (LII e LIS). Também a partir da Tabela 4.5, se pode afirmar que os valores estimados do LII e LIS (desprezando-se o N₂) do gás, para todos ensaios, foram idênticos entre si; ao considerar-se o N₂, verifica-se que os valores dos limites atrás referidos são desfasados entre si. Todavia, e tomando em consideração os valores de ambos os limites de inflamabilidade relativos ao gás de pirólise (sem N₂), conclui-se que não é possível indicá-lo como pertencente a uma determinada família de gases, uma vez que pelo LII, adequa-se à 3.^a família (gases de petróleo liquefeito); e mediante o LIS, tanto pode pertencer à 1.^a, como à 2.^a famílias (gás de cidade e gás natural, respectivamente).

4.6 - Caracterização da fase líquida

4.6.1 - Efeito das condições experimentais no fraccionamento da fase líquida por destilação

A fase líquida foi separada dos eventuais produtos sólidos de pirólise por decantação e, de seguida, foi fraccionada por destilação simples, tendo a fracção 1 (tipo gasolina) sido recolhida a temperaturas entre 60 e 150°C, enquanto a fracção 2 (tipo diesel) destilou entre 150 e 300°C (Tabela D.1). Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, apresentam-se os volumes das fracções destiladas, em função das condições de pirólise. De seguida, mostra-se um estudo comparativo entre as curvas de destilação típicas da gasolina e gasóleo e as curvas referentes aos produtos líquidos de pirólise, com base nas condições experimentais avaliadas.

4.6.1.1 - Curvas de destilação

De um modo geral, as curvas de destilação dos produtos líquidos resultantes da pirólise de PP-EPDM, nas diferentes condições, situam-se entre as curvas típicas da gasolina e gasóleo, o que parece indicar que a composição química dos líquidos poderá ser semelhante à destes combustíveis. As curvas de destilação aqui representadas correspondem ao total das fracções 1 e 2 dos produtos líquidos, destilados até, aproximadamente, 300°C. Após esta temperatura, não foi possível prosseguir com a destilação, devido à decomposição dos compostos líquidos restantes, designando-se esta última fracção por resíduo, o qual apresentava uma coloração negra e elevada viscosidade, não tendo sido utilizado para outro fim.

Efeito do tempo de reacção

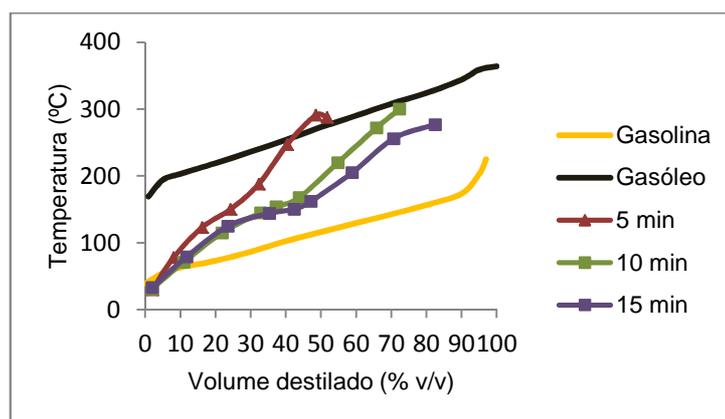


Figura 4.10. Efeito do tempo de reacção na curva de destilação dos produtos líquidos, considerando temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

Através da Figura 4.10, verifica-se que com o aumento do tempo de reacção, as curvas de destilação dos produtos líquidos aproximam-se mais da curva de destilação da gasolina. Também se observou que o aumento do tempo de reacção se traduziu no acréscimo de volume destilado. Este resultado é coerente com o efeito esperado do aumento do tempo de reacção, ou seja,

quanto maior o tempo de reacção, maior quantidade de material será convertido e maior será a extensão da quebra de ligações, dando origem a produtos de menor massa molecular. Estes resultados não são concordantes com os obtidos por Costa (2006), uma vez que a autora verificou que não houve alterações significativas na curva de destilação das fracções líquidas, com o aumento do tempo de reacção, havendo uma ligeira tendência das mesmas a aproximarem-se da curva do gasóleo; de realçar que, no seu trabalho, não utilizou exactamente o mesmo material e as gamas de valores referentes às condições experimentais testadas foram ligeiramente superiores.

Efeito da temperatura de reacção

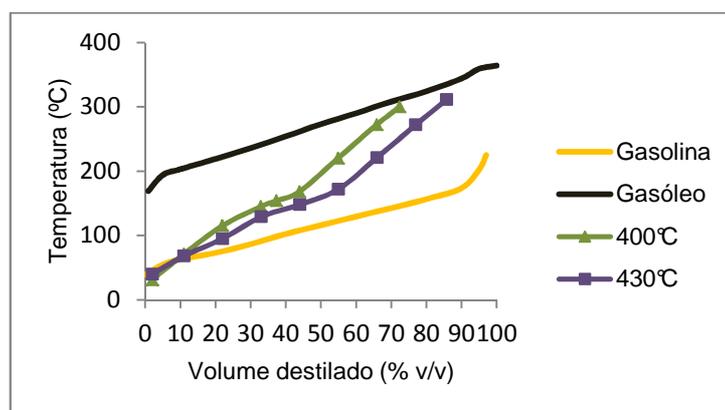


Figura 4.11. Efeito da temperatura de reacção na curva de destilação dos produtos líquidos, considerando tempo de reacção e pressão inicial de N_2 de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

A Figura 4.11 demonstra que o aumento da temperatura de reacção faz aumentar ligeiramente o volume destilado dos produtos líquidos. Tanto a curva relativa a 400°C, como a correspondente a 430°C, tendem a aproximar-se de um gasóleo. Ora, estes resultados são concordantes com os obtidos por Costa (2006), pois no seu trabalho, a autora destaca que o aumento da temperatura levou ao aumento da percentagem da fracção líquida destilada.

Efeito da pressão inicial de N_2

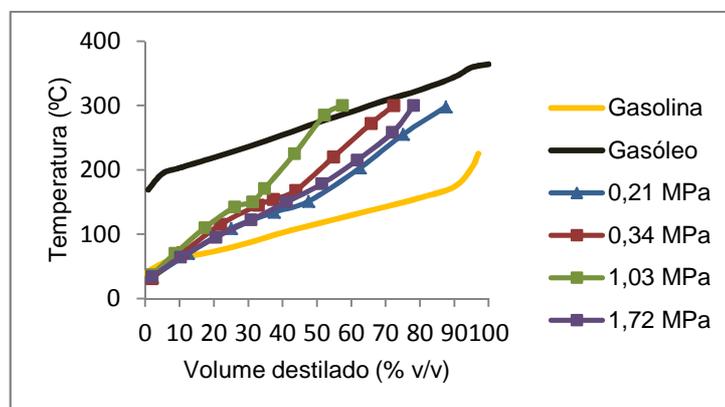


Figura 4.12. Efeito da pressão inicial de N_2 na curva de destilação dos produtos líquidos, considerando tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

A Figura 4.12 mostra que a pressão inicial afecta significativamente a curva de destilação das fracções líquidas, independentemente da pressão inicial utilizada. Contudo, estas aproximam-se da curva relativa ao gasóleo. Além disso, não se pode afirmar que haja um padrão, pois à medida que a pressão aumenta, não aumenta necessariamente a percentagem de volume destilado das fracções líquidas. Mais uma vez, estes resultados não são concordantes com os obtidos por Costa (2006), que não verificou uma diferença significativa das curvas de destilação com o aumento da pressão.

4.6.1.2 - Volume relativo das fracções destiladas

Efeito do tempo de reacção

A Figura 4.13 demonstra que, quando o tempo de reacção aumentou, de 5 para 15 min, em ensaios de pirólise realizados com temperatura de reacção de 400°C e em atmosfera inerte de 0,34 MPa de N₂, se observou um aumento no volume de fase líquida produzida, que se traduziu num aumento dos volumes das duas fracções destiladas. No ensaio efectuado com tempo de reacção de 5 min, observou-se uma ligeira predominância da fracção 2 (tipo diesel), enquanto que nos ensaios efectuados com tempos de reacção superiores se obtiveram quantidades equivalentes de ambas as fracções.

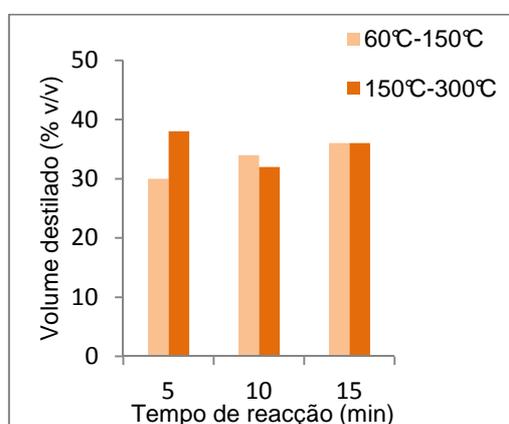


Figura 4.13. Efeito do tempo de reacção no volume relativo das fracções destiladas, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

Estes resultados indicam que a produção dos componentes mais voláteis dos produtos líquidos requer um tempo de reacção superior a 5 min, quando a pirólise é efectuada a 400°C e 0,34 MPa de azoto. Isto parece indicar que tempos de reacção mais longos favoreceram a formação de compostos de menor massa molecular, a partir de moléculas mais pesadas pré-existentes. De salientar que, a utilização de 15 min de reacção conduziu a um equilíbrio entre fracções.

Efeito da temperatura de reacção

O aumento da temperatura de reacção entre 400 e 430°C traduziu-se num aumento do volume de fase líquida, mantendo-se a relação de volumes entre as fracções 1 e 2. A temperatura mais elevada reflectiu-se numa maior quantidade de fase líquida e diminuição de fases sólida e gasosa, como referido atrás; no entanto, a diferença entre 400 e 430°C não foi suficiente para influenciar de forma significativa a relação de volumes entre as duas fracções.

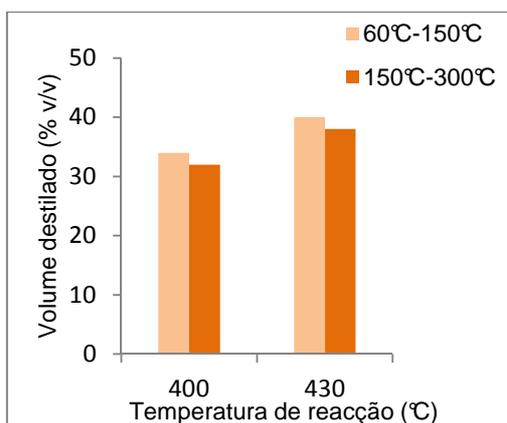


Figura 4.14. Efeito da temperatura de reacção no volume relativo das fracções destiladas, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N_2 de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

A passagem de 400 para 430°C traduziu-se numa relação de proporcionalidade directa, ou seja, o aumento da temperatura de reacção reflectiu-se no acréscimo de volume destilado referente às duas fracções. Provavelmente, a temperatura mais elevada potenciou a conversão das moléculas do líquido com maior peso noutras mais leves.

Efeito da pressão inicial de N_2

A pressão inicial de gás inerte não afectou significativamente a relação de volumes entre as fracções 1 e 2. O volume total da fase líquida apresentou alguma dependência da pressão de gás inerte, diminuindo na gama de 0,21 a 1,03 MPa e aumentando para valores superiores.

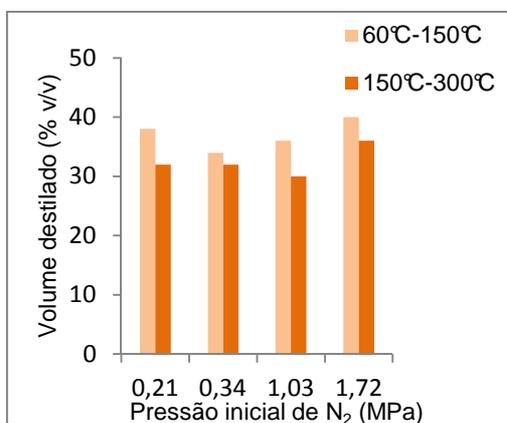


Figura 4.15. Efeito da pressão inicial de N_2 no volume relativo das fracções destiladas, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

A diminuição do volume de fase líquida foi acompanhada de um aumento do volume da fase gasosa. O aumento da pressão de gás inerte poderá favorecer o aumento de volume da fase gasosa ao reduzir a extensão das reacções de recondensação do vapor pirolítico, durante o arrefecimento do reactor.

Assim, dos parâmetros experimentais estudados, o único que pareceu influenciar a relação de volumes entre a fracção 1 (mais volátil) e fracção 2 (menos volátil) foi o tempo de reacção, para valores inferiores a 10 min; os restantes parâmetros poderão afectar a composição da fase líquida em gamas mais amplas do que as utilizadas neste trabalho.

4.6.2 - Análise da Fracção 1

A composição da fracção mais volátil da fase líquida foi estudada por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa, em modo de amostragem do espaço de cabeça (*headspace*). A necessidade de utilizar este método deveu-se ao facto de em ensaios preliminares de análise da fracção 1, dissolvida em diversos solventes, se ter constatado que não se detectavam picos cromatográficos numa quantidade proporcional à concentração utilizada; como esta fracção foi isolada por destilação até 150°C, descartou-se a hipótese de conter compostos não voláteis que não estariam a chegar ao detector. Assim, presumiu-se que os compostos não detectados seriam compostos muito voláteis que seriam eluídos juntamente com o solvente, e portanto, não eram contabilizados.

Consequentemente, optou-se por uma técnica analítica sem recurso a solvente, tendo-se seleccionado a amostragem estática da fase de vapor. Desta forma, não é possível avaliar directamente a composição da fase líquida, mas sim estimá-la a partir da composição do vapor e dessa forma avaliar a influência das condições de pirólise na composição da fracção líquida mais volátil. Como se pode observar pela Figura 4.16, o perfil de GC-MS da fracção 1 evidencia que os principais componentes desta fracção se situam no início do cromatograma e correspondem a compostos com pontos de ebulição muito baixos. Utilizando o mesmo método analítico, analisou-se pentano e hexano, que apresentaram tempos de retenção de 8,87 e 14,61 min, respectivamente; assim, caso a fracção 1 seja diluída num destes solventes, vários dos seus principais componentes não serão contabilizados.

Os restantes perfis de GC-MS das fracções 1 correspondentes aos diferentes ensaios são semelhantes (Anexo D), verificando-se sempre uma predominância de compostos com ponto de ebulição muito baixo e tempos de retenção inferiores ou comparáveis ao do hexano.

4.6.2.1 - Análise de componentes principais

Seleccionaram-se, para efeitos de identificação e quantificação, os componentes da fracção 1, que eluíram entre 0 e 55 min, que estavam presentes em todas as amostras analisadas e cujos picos cromatográficos apresentaram uma área relativa superior a 0,3%. Para cada um desses picos foi determinado o tempo de retenção médio dos vários ensaios, o ião molecular, o grupo funcional e foi efectuada a identificação tentativa da sua identidade química (Tabela 4.6).

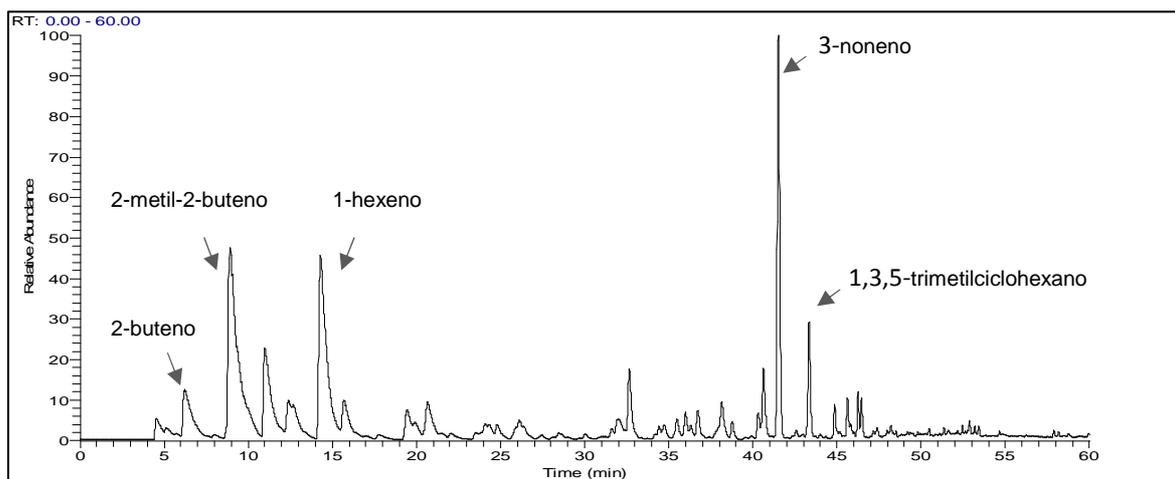


Figura 4.16. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-MS.

A identificação tentativa dos componentes da fracção 1 seleccionados foi efectuada por comparação do respectivo espectro com espectros de 3 bibliotecas espectrais (Mainlib, NIST 2.0 e WILEY 6th edition).

Os espectros de massa de isómeros estruturais são, normalmente, indistinguíveis, pelo que a identificação inequívoca requereria a utilização de padrões autênticos de cada composto; a aplicação deste procedimento a um combustível líquido de pirólise seria muitíssimo dispendiosa e, na verdade, pouco útil, pois as propriedades físico-químicas dos isómeros estruturais são, geralmente, idênticas.

Assim, utilizou-se o espectro de massa para identificar um conjunto de estruturas possíveis, seleccionando-se como identificação tentativa a estrutura mais simples ou a primeira sugestão do sistema automático de comparação espectral do Xcalibur™ 2.0.

Tabela 4.6 - Identificação tentativa dos componentes presentes na fracção 1 da fase líquida.

Componente	TR médio ± DP	lão molecular	Grupo funcional	Identificação tentativa
1	4,53 ± 0,04	40	-	-
2	6,23 ± 0,06	56	alceno	2-buteno
3	8,93 ± 0,06	70	alceno	2-metil-2-buteno
4	12,39 ± 0,05	84	alceno	4-metil-1-penteno
5	14,30 ± 0,05	84	alceno	1-hexeno
6	15,69 ± 0,05	84	alceno	2-metil-1-penteno
7	19,42 ± 0,04	98	alceno	5-metil-1-hexeno
8	20,64 ± 0,05	94	alceno	3-etenil-1,4-pentadieno
9	24,06 ± 0,05	98	alceno	3,4-dimetil-1-hexeno
10	24,77 ± 0,05	96	-	-
11	26,09 ± 0,05	96	cicloalceno	1,5-dimetilciclopenteno
12	31,94 ± 0,04	112	cicloalceno	2,3-dimetil-1-hexeno
13	32,63 ± 0,04	-	-	-
14	34,71 ± 0,04	112	cicloalcano	1,2-dimetilciclohexano
15	35,46 ± 0,03	112	alceno	3,4-dimetil-1-hexeno
16	35,98 ± 0,03	92	aromático	tolueno
17	36,71 ± 0,03	110	alceno	2,5 dimetil-1,3-hexadieno
18	38,14 ± 0,03	112	alceno	2,3-dimetil-3-hexeno
19	40,30 ± 0,02	126	alceno	2,3-dimetil-3-hepteno
20	40,61 ± 0,02	126	cicloalcano	1,1,4-trimetilciclohexano
21	41,50 ± 0,03	126	alceno	3-noneno
22	43,33 ± 0,02	126	cicloalcano	1,3,5 - trimetilcicloalcano
23	44,84 ± 0,01	124	cicloalceno	2,3,5-trimetil-1,3-hexadieno
24	45,60 ± 0,02	124	cicloalceno	1,2,4,4-tetrametilciclopenteno
25	46,25 ± 0,01	126	alceno	2,3,3-trimetil-1-hexeno
26	46,44 ± 0,01	106	aromático	xileno

O somatório das áreas relativas dos picos cromatográficos apresentados na Tabela 4.8 corresponde a um valor aproximado de 87% da totalidade da área dos picos detectados; os componentes com picos cromatográficos de área relativa inferior a 0,3% não terão um grande impacto na composição global da fracção 1 e a sua identificação seria significativamente dificultada pela influência do perfil espectral da linha de base.

Constatou-se que a fracção mais volátil da fase líquida é constituída maioritariamente por alcenos e cicloalcanos, o que está de acordo com a composição do material de partida, que apresentou

uma razão H/C próxima de 2. Esta composição está consonância com Williams *et al.* (2007), que mencionam que num estudo prévio de pirólise, sob atmosfera de azoto, de PE e PP, os líquidos eram, quase inteiramente, constituídos por hidrocarbonetos alifáticos.

Os componentes principais da fracção 1 (com áreas relativas $\geq 4\%$) foram identificados como sendo o 2-metil-2-buteno, o 1-hexeno, o 3-noneno, o 2-buteno e o 1,3,5-trimetilciclohexano ou isómeros estruturais destes compostos. Os iões moleculares que reflectem a massa molecular do composto não ionizado variaram entre 40 e 126 m/z, confirmando que esta fracção é composta por elementos de baixa massa molecular, e portanto, muito voláteis. Como se efectuou a análise da fracção 1 na fase de vapor, as áreas relativas dos picos cromatográficos correspondem à concentração relativa dos componentes da fracção 1 na fase de vapor. Para calcular a concentração dos componentes da fracção 1 na fase líquida, utilizou-se uma mistura de padrões de alcanos (do pentano ao nonano) que foram misturados no estado puro, em quantidades iguais e de forma a obter o mesmo volume que se utilizou na análise das amostras. A mistura de padrões foi colocada num frasco idêntico aos utilizados na análise das amostras e foi termostatizada e analisada nas mesmas condições que a fracção 1 (Tabela 4.7).

Nestas condições, assume-se que o equilíbrio líquido-vapor dos componentes da mistura de padrões é equivalente ao equilíbrio líquido-vapor dos componentes da fracção 1 com pontos de ebulição comparáveis. Como a fracção 1 foi destilada até 150°C, utilizou-se uma série homóloga de alcanos, desde o pentano ao nonano, cujos pontos de ebulição se situam na gama de 36,05 a 150,65°C

Tabela 4.7 - Tempo de retenção e concentração relativa nas fases de vapor e líquida dos padrões cromatográficos utilizados (fracção 1).

Padrão cromatográfico	TR (min)	Ponto de ebulição ² (°C)	Densidade ³ (mg/μL)	Concentração relativa (% m/m)	
				Fase de vapor	Fase líquida
Pentano	8.87	36,05	0,6262	16,2	18,5
Hexano	14.61	68,75	0,6593	23,9	19,5
Heptano	24.75	98,35	0,6837	24,7	20,2
Octano	36.29	125,55	0,7026	16,8	20,7
Nonano	46.29	150,65	0,7177	18,4	21,2

^{2,3} Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals

Assim, a concentração de cada componente da fracção 1 na fase líquida foi estimada por comparação com as áreas de padrões cromatográficos analisados em condições análogas. Esta informação está compilada na Tabela 4.8, a qual não contempla dados referentes aos ensaios E4, E5 e E7, visto que nestes não ocorreu formação de produtos líquidos. Importa salientar que não se apresentam valores As concentrações relativas dos componentes da mistura foram calculadas tendo em conta a concentração do padrão cromatográfico com o tempo de retenção mais próximo,

mas superior ao tempo de retenção desse componente. Exceptuam-se os componentes com tempo de retenção entre 46,29 e 55 min, para os quais se utilizaram também os valores de concentração referentes ao nonano.

Tabela 4.8 - Concentração relativa de cada componente da fracção 1 da fase líquida.

Componente	Concentração relativa (% m/m)						
	E1	E2	E3	E6	E8	E9	E10
1	1,3 ± 0,5	1,2 ± 0,0	1,3 ± 0,5	1,6 ± 0,7	1,2 ± 0,1	0,8 ± 0,0	0,6 ± 0,1
2	2,0 ± 0,9	2,2 ± 1,2	1,2 ± 0,8	4,6 ± 0,7	7,1 ± 2,4	5,0 ± 0,3	5,6 ± 0,6
3	16,7 ± 3,9	12,9 ± 7,7	9,9 ± 4,9	23,7 ± 5,9	23,2 ± 6,3	19,7 ± 1,4	21,8 ± 1,6
4	3,3 ± 2,6	1,1 ± 0,4	1,0 ± 0,3	1,9 ± 0,4	1,5 ± 0,3	1,3 ± 0,2	2,0 ± 0,2
5	15,8 ± 1,6	12,4 ± 5,3	10,0 ± 2,7	15,2 ± 3,9	15,2 ± 2,3	13,9 ± 1,1	11,6 ± 0,9
6	2,1 ± 0,2	1,4 ± 0,6	1,4 ± 0,4	2,6 ± 0,7	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,2	2,8 ± 0,1
7	1,1 ± 0,0	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,6 ± 1,0	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,0
8	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,9 ± 0,0	2,1 ± 0,0	1,7 ± 0,0
9	0,3 ± 0,0	0,5 ± 0,3	0,3 ± 0,0	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	1,0 ± 0,7
10	0,7 ± 0,3	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,0	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,0
11	3,0 ± 0,5	1,9 ± 0,7	2,7 ± 0,0	2,7 ± 0,8	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,0	3,0 ± 0,7
12	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,0	1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,0	0,8 ± 0,0
13	4,6 ± 0,8	3,9 ± 0,2	4,6 ± 0,5	2,9 ± 1,0	2,8 ± 0,5	3,4 ± 0,3	3,3 ± 0,3
14	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
15	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,3	1,2 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,7 ± 0,1
16	1,0 ± 0,3	0,9 ± 0,2	1,4 ± 0,4	1,3 ± 0,3	0,7 ± 0,3	1,3 ± 0,2	2,3 ± 0,2
17	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,3	0,8 ± 0,3	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1
18	2,6 ± 0,5	3,2 ± 1,0	3,9 ± 0,9	2,2 ± 0,9	2,0 ± 0,5	2,2 ± 0,5	2,7 ± 0,4
19	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,6 ± 0,3	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,2
20	3,3 ± 0,8	4,1 ± 1,5	5,2 ± 1,2	2,6 ± 1,1	2,3 ± 0,9	3,1 ± 0,3	3,4 ± 0,6
21	16,3 ± 3,4	20,4 ± 4,5	24,0 ± 4,7	8,0 ± 4,7	11,6 ± 4,0	16,3 ± 1,7	9,1 ± 1,7
22	4,2 ± 1,1	5,9 ± 2,3	7,4 ± 1,9	3,4 ± 2,1	3,1 ± 1,3	4,2 ± 0,6	3,9 ± 0,9
23	1,1 ± 0,3	1,5 ± 0,5	1,2 ± 1,6	0,9 ± 0,6	0,8 ± 0,3	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,2
24	1,0 ± 0,3	1,4 ± 0,5	1,9 ± 0,4	0,7 ± 0,5	1,0 ± 0,7	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1
25	1,0 ± 0,4	1,5 ± 0,6	2,0 ± 0,4	0,7 ± 0,5	0,8 ± 0,3	1,2 ± 0,2	0,7 ± 0,1
26	1,0 ± 0,4	1,1 ± 0,2	2,2 ± 0,8	1,4 ± 0,8	0,7 ± 0,4	1,3 ± 0,2	2,2 ± 0,3

Os componentes da fracção 1 com concentração $\geq 10\%$ são o 2-metil-2-buteno o 1-hexeno e o 3-noneno, tal como se verificou na fase de vapor. À semelhança das concentrações dos padrões de alcanos na fase de vapor e na fase líquida (Tabela 4.8), evidencia que o mesmo deve ocorrer com os componentes da fracção 1.

Estes resultados são análogos aos obtidos por Ciliz *et al.* (2004) para o líquido de pirólise de PP puro ou por Ballice *et al.* (2002) que submetem PP a pirólise com temperatura programada, num reaktor de leito fluidizado, sob atmosfera de árgon, tendo obtido produtos líquidos ricos em compostos alifáticos; os produtos orgânicos voláteis obtidos compreenderam, igualmente, 2-metil-2-buteno e 1-hexeno e outros compostos idênticos aos observados neste trabalho. As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 estabelecem a relação entre as concentrações dos componentes maioritários da fracção 1 e as condições experimentais dos ensaios de pirólise.

Efeito do tempo de reacção

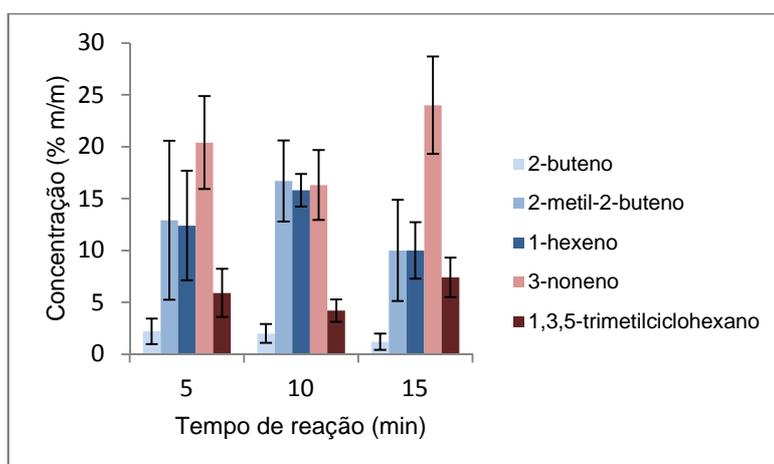


Figura 4.17. Variação da concentração dos componentes maioritários da fracção 1, em função do tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

Como seria expectável, as concentrações dos diferentes componentes da fracção 1 variaram de forma distinta com as condições dos ensaios de pirólise, até porque alguns deles são, provavelmente, produtos da degradação dos demais. A concentração do componente mais volátil que foi identificado (2-buteno), diminuiu sempre ao longo do tempo, pois à medida que o tempo de reacção aumenta, formam-se outros produtos de maior massa molecular e a concentração relativa do 2-buteno diminui.

A concentração relativa dos dois componentes seguintes (2-metil-2-buteno e 1-hexeno) aumenta, quando o tempo de reacção aumenta de 5 para 10 min, mas diminui quando o tempo de reacção passa de 10 para 15 min; foi registado um perfil simétrico para as concentrações dos componentes menos voláteis 3-noneno e 1,3,5-trimetilciclohexano, os quais diminuíram, quando o tempo de reacção passou de 5 para 10 min e aumentaram quando o tempo de reacção passou para 15 min. Estes resultados parecem indicar que o aumento do tempo de reacção se traduziu num aumento da massa molecular dos fragmentos do compósito, que vão sendo quebrados, e desta forma, na diminuição na volatilidade dos produtos líquidos.

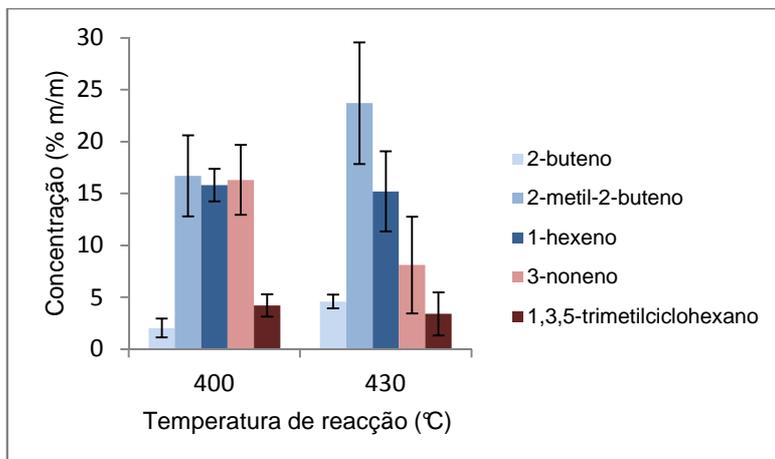
Efeito da temperatura de reacção

Figura 4.18. Variação da concentração dos componentes maioritários da fracção 1, em função da temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

Através da Figura 4.18, verifica-se que o aumento da temperatura de reacção se traduziu no aumento da concentração relativa de compostos mais voláteis (2-buteno e 2-metil-2-buteno) e na diminuição da concentração relativa dos compostos menos voláteis (3-noneno e 1,3,5-trimetilciclohexano).

A concentração relativa do 1-hexeno foi idêntica nas duas temperaturas avaliadas. Este comportamento pode explicar-se, tendo em conta que, a uma temperatura mais elevada ocorre uma quebra mais extensa de ligações, dando origem a produtos com massa molecular mais baixa; temperaturas mais elevadas favorecem os mais leves, uma vez que se fornece mais energia ao sistema.

De um modo geral, não se observou uma tendência clara na concentração destes compostos alifáticos, em função da temperatura de reacção, ao contrário de Jung *et al.* (2010). Estes autores verificaram que a concentração destes compostos diminuiu drasticamente com o aumento de temperatura; todavia, no seu trabalho, pirolisaram PP conjuntamente com PE, num reactor de leito fluidizado, tendo utilizado temperaturas de reacção significativamente superiores, que favorecem a produção de compostos aromáticos BTX.

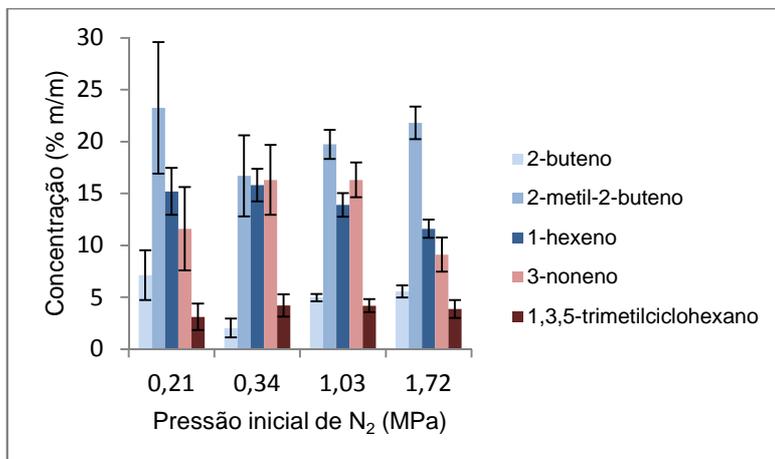
Efeito da pressão inicial de N₂

Figura 4.19. Variação da concentração dos componentes majoritários da fracção 1, em função da pressão inicial de N₂, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

O aumento da pressão inicial de azoto deveria favorecer a formação de compostos menos pesados, na medida em que a solvatação dos componentes dos produtos líquidos, na fase de vapor, durante o decurso da pirólise e durante a fase de arrefecimento, deveria impedir reacções de condensação muito extensas. Este comportamento observa-se para os ensaios realizados com pressões iniciais de azoto entre 0,34 e 1,72 MPa.

4.6.2.2 - Análise de grupos em função da temperatura de eluição cromatográfica

Tendo em conta a complexidade destas fracções, optou-se ainda, por agrupar os componentes de cada fracção, de acordo com a sua volatilidade, traduzida em gamas de temperatura de eluição; estes grupos são apresentados graficamente, em função das condições experimentais dos ensaios.

O perfil de temperatura de eluição cromatográfica está correlacionado com os pontos de ebulição dos compostos analisados, apesar de não ser exactamente igual. A gama de temperaturas na qual ocorreu a análise cromatográfica da fracção 1 foi subdividida em intervalos de temperaturas de eluição, aos quais correspondem intervalos de tempos de retenção dos compostos, conforme mostra a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Temperaturas de eluição cromatográfica e respectivos tempos de retenção relativos à fracção 1.

Temp. eluição cromatográfica (°C)	TR (min)
40-60	0-22
60-80	22-32
80-100	32-42
100-150	42-52
150 (isotérmico)	52-55

Os picos cromatográficos que eluíram em cada gama de temperaturas foram integrados e as suas áreas somadas. A área cromatográfica relativa num dado intervalo de temperatura de eluição é dada pela razão entre o somatório das áreas dos picos cromatográficos que eluem nessa gama de temperaturas e o somatório das áreas dos picos cromatográficos que eluem entre os 0 min e os 55 min. Nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, apresentam-se as áreas cromatográficas relativas nos vários intervalos de temperatura de eluição.

Efeito do tempo de reacção

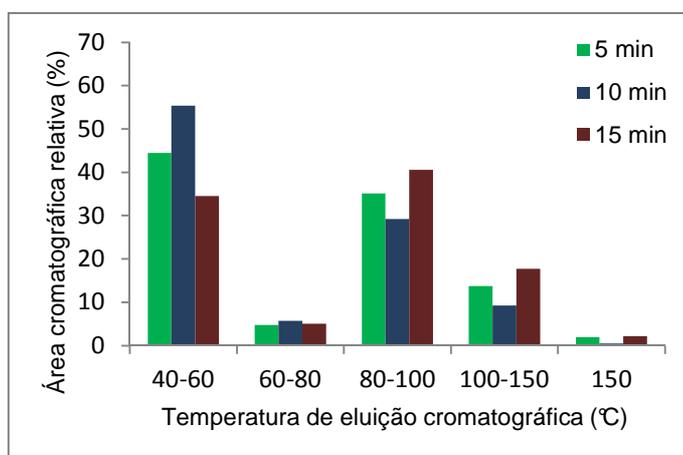


Figura 4.20. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 1, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

Como se pode observar pela Figura 4.19, a fracção 1 da fase líquida é composta, maioritariamente, por produtos com pontos de ebulição nas gamas de 40-60°C e 80-100°C. O efeito do tempo de reacção é análogo ao observado na análise de componentes principais, tendo-se traduzido numa oscilação das concentrações relativas destes dois grupos de compostos entre 30 e 40%, parecendo o tempo de reacção mais longo favorecer a produção de compostos com pontos de ebulição na gama de 80-100°C. A partir dos 10 min de reacção, é possível que tenha ocorrido quebra dos compostos mais pesados.

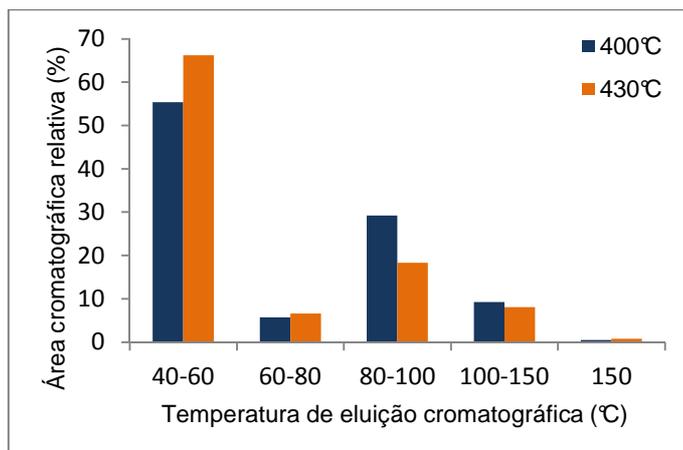
Efeito da temperatura de reacção

Figura 4.21. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 1, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

A Figura 4.20 demonstra que a 400°C se obteve uma fracção 1 com predomínio dos compostos mais voláteis (40 a 60°C) e que esta diferença se tornou mais pronunciada, quando a temperatura de reacção aumentou de 400 para 430°C. Assim, nesta gama de temperaturas, o aumento de temperatura traduziu-se numa quebra mais extensa das ligações intramoleculares, dando origem a uma maior quantidade de compostos com menores massa molecular e ponto de ebulição.

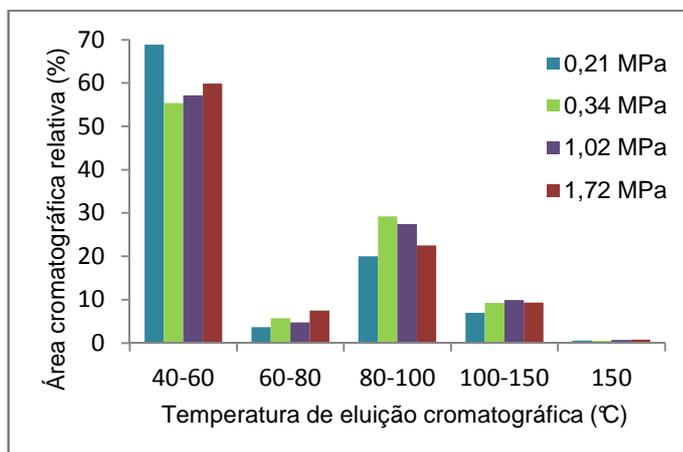
Efeito da pressão inicial de N₂

Figura 4.22. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 1, considerando pressão inicial de N₂, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

Verifica-se, através da Figura 4.21, que se obteve uma fracção 1 da fase líquida rica em compostos voláteis (40 a 60°C), sendo a sua concentração cerca de duas vezes superior à concentração dos componentes com pontos de ebulição entre 80 e 100°C. O efeito da pressão inicial de azoto não foi muito evidente, apresentando uma ligeira tendência para favorecer os compostos mais voláteis, quando a pressão variou entre 0,34 e 1,72 MPa, provavelmente por

solvatação dos produtos de pirólise, o que desfavorece a condensação na fase de arrefecimento do reactor.

4.6.3 - Análise da Fracção 2

A composição da fracção menos volátil da fase líquida, que destilou entre 150 e 300°C, foi estudada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) e por cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa (GC-MS).

4.6.3.1 - Perfil de temperatura de eluição em GC-FID

O perfil de temperatura de eluição em GC-FID foi avaliado numa gama de 40 a 370°C, por forma a avaliar a presença de compostos não voláteis na fracção 2 da fase líquida. Esta fracção foi destilada entre 150 e 300°C, o que significa que poderá conter quantidades significativas de compostos com p.e. superior a 250°C. Além disso, tratando-se de uma destilação simples, poderão mesmo existir compostos com p.e. superior a 300°C, que são arrastados pelo vapor dos compostos mais voláteis, durante a destilação. A presença destes compostos não voláteis poderia prejudicar a análise das correspondentes fracções, uma vez que a fonte iónica não pode operar acima de 250°C.

Assim, calculou-se a concentração relativa dos componentes da fracção 2 com temperatura de eluição cromatográfica superior a 250°C, efectuando-se o somatório das áreas cromatográficas de todos os picos que eluíram acima de 250°C e dividindo pelo somatório das áreas cromatográficas de todos os picos detectados, excepto o solvente.

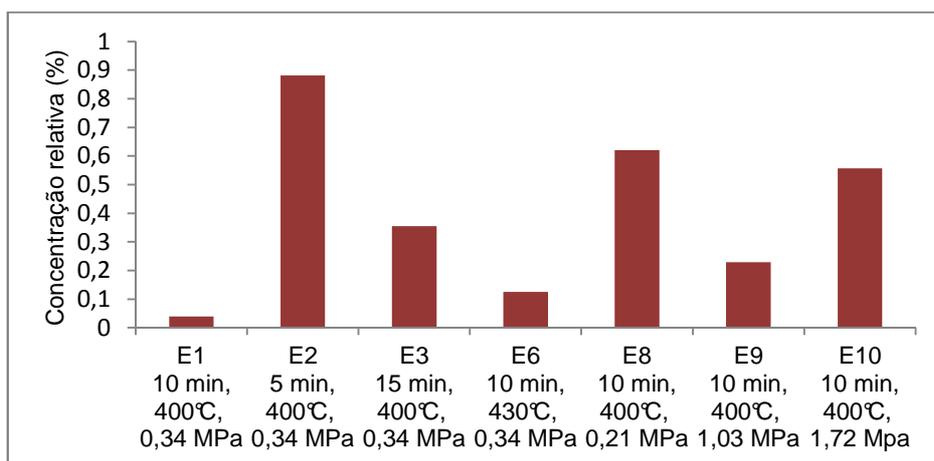


Figura 4.23. Concentração relativa dos componentes da fracção 2 com temperatura de eluição superior a 250°C, para cada ensaio.

O ensaio no qual se obteve uma maior quantidade de compostos não voláteis na fracção 2 foi o E2, realizado a 400°C, 0,34 MPa e com um tempo de reacção de 5 min. No entanto, uma vez que todos os ensaios apresentaram uma fracção 2 com teor de compostos não voláteis inferior a 1%, todas as correspondentes amostras foram consideradas adequadas para análise por GC-MS.

4.6.3.2 - Análise de grupos em função da temperatura de eluição cromatográfica

Selecionaram-se, para efeitos de identificação e quantificação, os componentes da fracção 2 que eluíram a partir de 13 até 50 min, presentes em todas as amostras analisadas e cujos picos cromatográficos apresentaram uma área relativa $\geq 0,3\%$. Para cada um desses picos foi registado o tempo de retenção médio dos vários ensaios.

A identificação dos picos apresentados na Tabela 4.10 foi efectuada, de acordo com o método adoptado para a fracção 1, ou seja, por comparação do espectro de cada componente individual com espectros de 3 bibliotecas espectrais (Mainlib, NIST 2.0 e WILEY 6th edition).

Tabela 4.10 - Identificação tentativa dos componentes presentes na fracção 2 da fase líquida.

Componente	TR médio \pm DP	lão molecular	Grupo funcional	Identificação tentativa
1	13,26 \pm 0,06	98	alceno	2,4-dimetil-1-penteno
2	13,58 \pm 0,05	98	alceno	4-metil-1-hexeno
3	13,91 \pm 0,05	98	alceno	1-hepteno
4	17,78 \pm 0,01	126	cicloalcano	1,1,3,4-tetrametilciclopentano
5	20,04 \pm 0,02	126	alceno	2,6-dimetil-3-hepteno
6	21,16 \pm 0,03	126	alceno	2,3-dimetil-3-hepteno
7	22,11 \pm 0,16	140	cicloalcano	1-etil-1,3-dimetilciclohexano
8	22,67 \pm 0,06	124	alceno	2,6-dimetil-2,4-heptadieno
9	23,01 \pm 0,02	124	alceno	2,3,5-trimetil-1,3-hexadieno
10	23,18 \pm 0,03	140	alceno	2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno
11	23,48 \pm 0,03	106	aromático	1,2-dimetilbenzeno
12	25,49 \pm 0,02	140	alceno	1-deceno
13	26,76 \pm 0,01	154	alceno	7-metil-2-deceno
14	26,98 \pm 0,01	120	aromático	1,2,4-trimetilbenzeno
15	27,25 \pm 0,02	154+120	alceno+aromático	2-undeceno + 1,3,5-trimetilbenzeno
16	27,42 \pm 0,02	154	alceno	6-metil-2-deceno
17	28,34 \pm 0,01	154	cicloalcano	2-butil-1-etilciclopentano
18	29,05 \pm 0,01	168	alceno	5-metil-3-undeceno
19	29,99 \pm 0,02	168	cicloalcano	2-propil-1,1,3-trimetilciclohexano
20	30,13 \pm 0,02	168	alceno	1-dodeceno
21	30,36 \pm 0,01	134	aromático	1,2,3,4-tetrametilbenzeno
22	31,57 \pm 0,01	194	alceno	1,13-tetradecadieno
23	32,61 \pm 0,01	194	alceno	4,5-dietil-3,6-dimetil-3,5-octadieno
24	34,85 \pm 0,01	196	alceno	tetradeceno

(vd. página seguinte)

Componente	TR médio ± DP	lão molecular	Grupo funcional	Identificação tentativa
25	36,62 ± 0,03	192	alceno	2,3,5,8-tetrametil-1,5,9-decatrieno
26	37,13 ± 0,03	210	alceno cicloalcano	2-metil-4-tetradeceno 1,1,3-trimetil-2-(3-methylpentil)-
27	37,37 ± 0,02	210		ciclohexano
28	37,63 ± 0,03	210	alceno	5-metil-4 tetradeceno
29	38,38 ± 0,02	224	alceno cicloalcano	3-hexadeceno 1,1'-(1,2-dimetil-1,2-
30	39,04 ± 0,04	222		etanedil)bisciclohexano
31	39,39 ± 0,03	222	cicloalcano, alceno	decilidenociclohexano
32	42,10 ± 0,06	224	alceno	1-hexadeceno
33	43,03 ± 0,02	252	alceno	7-metil-7-heptadeceno
34	43,25 ± 0,02	252	alceno	5-octadeceno
35	43,70 ± 0,03	252	alceno	3-octadeceno
36	45,07 ± 0,08	264	cicloalcano	8-butil-3-hexil-biciclo[4.3.0]nonano
37	48,16 ± 0,02	294	alceno	1-heneicoseno
38	48,73 ± 0,07	294	alceno	10-heneicoseno
39	50,01 ± 0,03	291	-	-

Tal como no caso da fracção 1, a identificação tentativa dos componentes maioritários da fracção 2 mostrou tratar-se de uma mistura de alcenos e cicloalcanos, com pequenas quantidades de compostos aromáticos. Os componentes da fracção 2 apresentaram pesos moleculares entre 98 e 294g/mol e número de carbonos entre 7 e 21.

A concentração relativa dos principais componentes da fracção 2 foi calculada como a razão da área cromatográfica de cada componente individual e o somatório das áreas dos picos detectados entre 13 e 60 min, expressa em percentagem. Para tempos de eluição cromatográfica inferiores a 13 min, detectaram-se picos largos, cujo espectro corresponde a impurezas do solvente, pelo que não foram contabilizados. O tempo de 60 min corresponde ao final da análise cromatográfica. O somatório das áreas relativas dos picos cromatográficos apresentados na Tabela 4.11 corresponde a um valor aproximado de 60% da totalidade dos picos detectados. Esta tabela não contempla dados referentes aos ensaios E4, E5 e E7, visto que nestes não ocorreu formação de produtos líquidos.

Tabela 4.11 - Concentração relativa de cada componente da fracção 2 da fase líquida.

Componente	Concentração relativa (% m/m)						
	E1	E2	E3	E6	E8	E9	E10
1	1,4 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,4 ± 0,1	1,8 ± 1,2	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,0
2	1,6 ± 0,2	2,6 ± 0,3	2,8 ± 0,1	2,1 ± 1,6	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,2	3,1 ± 0,0
3	4,8 ± 1,1	6,9 ± 0,7	7,6 ± 0,5	6,1 ± 3,2	7,5 ± 0,2	7,2 ± 0,6	7,9 ± 0,1
4	0,8 ± 0,0	0,8 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,3	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,8 ± 0,0
5	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,7 ± 0,5	0,7 ± 0,0	0,7 ± 0,0	1,4 ± 0,0
6	5,2 ± 0,8	7,2 ± 0,4	4,8 ± 0,6	2,9 ± 1,6	6,1 ± 0,0	5,5 ± 0,0	5,4 ± 2,0
7	2,8 ± 0,4	2,9 ± 0,0	2,2 ± 0,1	2,0 ± 1,4	1,4 ± 1,2	1,9 ± 0,1	3,2 ± 0,0
8	0,8 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,3	0,3 ± 0,3	0,5 ± 0,0	0,7 ± 0,0
9	0,8 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,3	0,6 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,6 ± 0,0
10	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,0	1,1 ± 0,7	1,4 ± 0,0	1,2 ± 0,0	2,0 ± 0,0
11	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,7 ± 0,4	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	1,5 ± 0,0
12	0,7 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,3	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,8 ± 0,0
13	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,6 ± 0,0
14	0,9 ± 0,0	0,8 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,7 ± 0,4	0,7 ± 0,0	0,7 ± 0,0	1,8 ± 0,0
15	2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,0	1,7 ± 0,1	1,5 ± 1,0	1,7 ± 0,0	1,6 ± 0,1	3,0 ± 0,0
16	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,0	1,0 ± 0,0	0,7 ± 0,5	1,1 ± 0,0	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,0
17	0,7 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,4	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,0	1,2 ± 0,0
18	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,0	1,0 ± 0,0	0,9 ± 0,5	1,0 ± 0,0	0,9 ± 0,0	1,2 ± 0,0
19	2,8 ± 0,4	2,7 ± 0,1	2,4 ± 0,0	1,4 ± 0,9	2,6 ± 0,0	2,4 ± 0,0	2,0 ± 0,0
20	2,5 ± 0,4	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,0	1,3 ± 0,9	2,3 ± 0,0	2,1 ± 0,0	2,0 ± 0,0
21	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0	1,1 ± 0,6	1,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0	1,9 ± 0,1
22	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,3 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0
23	1,3 ± 0,0	1,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0	0,3 ± 0,1	1,2 ± 0,0	1,3 ± 0,0	0,7 ± 0,0
24	1,5 ± 0,0	1,3 ± 0,0	1,2 ± 0,0	0,7 ± 0,4	1,3 ± 0,0	1,2 ± 0,0	1,0 ± 0,0
25	0,6 ± 0,0	0,9 ± 0,6	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,6	1,0 ± 0,6	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,0
26	4,1 ± 0,5	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,0	2,0 ± 1,2	4,2 ± 0,0	4,2 ± 0,0	2,8 ± 0,0
27	2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,0	2,1 ± 0,0	1,2 ± 0,4	2,3 ± 0,0	2,2 ± 0,0	1,4 ± 0,0
28	3,3 ± 0,4	3,2 ± 0,0	3,2 ± 0,0	1,5 ± 1,0	3,4 ± 0,0	3,4 ± 0,0	2,1 ± 0,0
29	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,0	0,8 ± 0,3	1,1 ± 0,0	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
30	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,2 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0
31	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,9 ± 0,6	1,7 ± 0,0	2,3 ± 0,1	1,2 ± 0,0
32	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,0	1,2 ± 0,0	0,4 ± 0,2	1,1 ± 0,0	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,0
33	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,0	1,9 ± 0,0	0,9 ± 0,6	1,9 ± 0,0	2,0 ± 0,1	1,1 ± 0,0
34	1,3 ± 0,2	1,2 ± 0,0	1,2 ± 0,1	0,8 ± 0,5	1,3 ± 0,0	1,3 ± 0,1	1,0 ± 0,0

(vd. página seguinte)

Componente	Concentração relativa (% m/m)						
	E1	E2	E3	E6	E8	E9	E10
35	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,0	0,7 ± 0,0	1,0 ± 0,0	1,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0
36	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,3 ± 0,0	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,0
37	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,7 ± 0,3	1,3 ± 0,0	1,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1
38	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,0	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,2 ± 0,0	0,9 ± 0,9	0,5 ± 0,0
39	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	2,4 ± 2,6	0,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,4 ± 0,0

Na fracção 2, há apenas dois componentes com concentração superior a 5%, na maior parte dos ensaios: o componente 3 identificado como 3-hepteno e o componente 6 identificado como 2,6-dimetil-3-hepteno. A fracção 2 apresenta um maior número de componentes que a fracção 1, sendo portanto, mais complexa, mas tem a mesma homogeneidade de grupos funcionais: alcenos e cicloalcanos. Todavia, não se encontraram componentes em concentração suficientemente alta, que justificassem a representação da sua concentração individual, em função das condições experimentais.

Tal como no caso da fracção 1, agruparam-se os componentes da fracção 2, de acordo com a sua volatilidade, traduzida em gamas de temperatura de eluição. Os intervalos de temperaturas de eluição e de tempos de retenção correspondentes a cada grupo de compostos são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Temperaturas de eluição cromatográfica e respectivos tempos de retenção relativos à fracção 2.

Temp. eluição cromatográfica (°C)	TR (min)
90 - 140	13 - 23,06
140 - 177	23,06 - 30,31
177 - 208	30,31 - 36,57
208 - 235	36,57 - 42,03
235 - 270	> 42,03

Para evidenciar a correspondência entre a temperatura de eluição cromatográfica e o ponto de ebulição, foram analisados nas mesmas condições da fracção 2, um conjunto de 5 padrões de hidrocarbonetos, cujos tempos de retenção se distribuem ao longo do cromatograma.

Tabela 4.13 - Ponto de ebulição e temperatura de eluição cromatográfica dos padrões cromatográficos utilizados (fracção 2).

Padrão cromatográfico	TR (min)	Temp. eluição cromatográfica (°C)	Ponto de ebulição ⁴ (°C)
Nonano (C ₉)	23,06	140	150,82
Undecano (C ₁₁)	30,31	177	195,9
Tridecano (C ₁₃)	36,57	208	235,47
Pentadecano (C ₁₅)	42,03	235	270,6
Heptadecano (C ₁₇)	46,86	259	302

⁴ Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals

Como se pode observar pela Tabela 4.13, a temperatura de eluição cromatográfica de cada composto é 7 a 14% inferior ao seu ponto de ebulição, pelo que pode ser utilizada como uma estimativa aproximada deste parâmetro.

Efeito do tempo de reacção

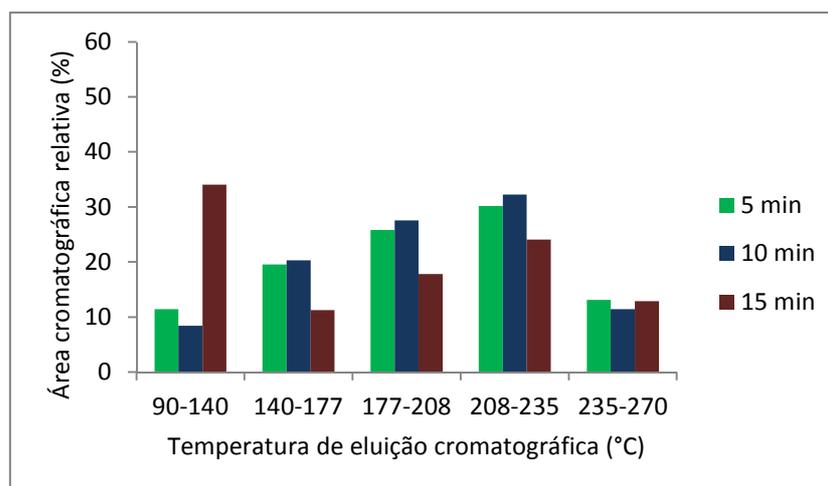


Figura 4.24. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 2, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

Como se pode observar pela Figura 4.24, obtiveram-se quantidades razoáveis de compostos com temperatura de eluição cromatográfica inferior a 150°C na fracção 2. Isto poderá ser explicado pelo facto da velocidade de destilação da fracção 1 não ter sido suficientemente lenta, para que ocorresse a destilação completa de todos os compostos com ponto de ebulição até 150°C.

Considerando 5 min de reacção, verifica-se que os componentes da fracção 2 apresentam um aumento gradual da sua área até à gama de temperatura de eluição de 208-235°C, havendo um decréscimo significativo na gama seguinte. Assim, os componentes menos voláteis, com ponto de ebulição entre 200°C e 250°C predominam. Relativamente ao tempo de reacção de 10 min, conclui-se que apresenta um padrão idêntico ao verificado para 5 min. Para 15 min de reacção, é importante realçar a amplitude considerável de área cromatográfica na gama de temperatura de

eluição de 40-100°C. Neste tempo de reacção, observa-se um aumento substancial da concentração relativa dos compostos mais voláteis, o que corresponderá a uma quebra mais extensa de ligações do material para tempos de reacção mais longos.

Efeito da temperatura de reacção

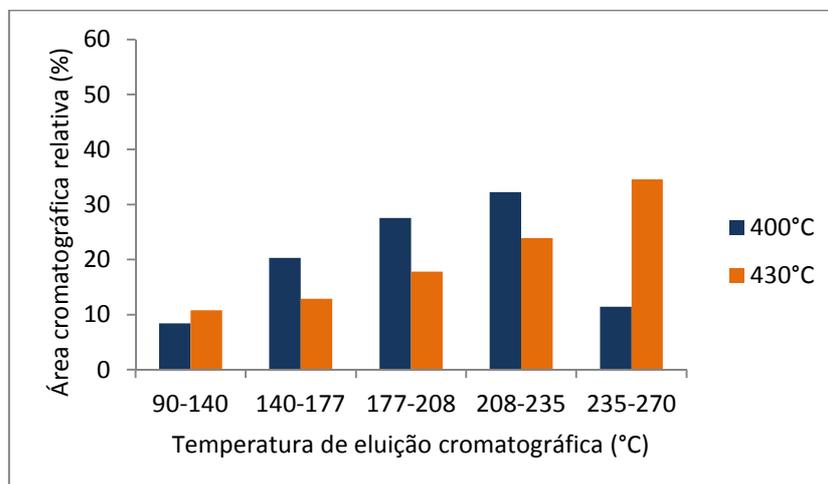


Figura 4.25. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 2, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

A Figura 4.25 demonstra que, apesar das temperaturas testadas serem próximas, verifica-se que 30°C de diferença são suficientes para se repercutirem nas áreas cromatográficas: o grupo predominante na fracção 2 obtida a 400°C é aquele que eluiu na gama de 208-235°C, enquanto a 430°C, predominam os compostos da gama de 235-270°C; estes resultados parecem indicar que a temperaturas superiores ocorrem quebras de fragmentos maiores do polímero, mas que também ocorre maior conversão de fragmentos intermédios em fragmentos de pequena dimensão.

Efeito da pressão inicial de N₂

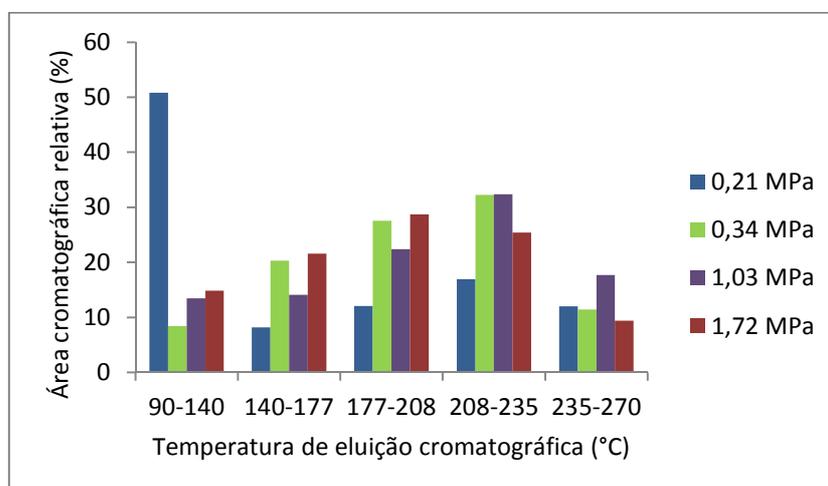


Figura 4.26. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica da fracção 2, considerando pressão inicial de N₂, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

Na Figura 4.26 é visível o aumento gradual das áreas cromatográficas até à gama de 208-235°C, decrescendo consideravelmente na gama seguinte, com 0,34 MPa de pressão inicial de N₂. O mesmo acontece para os ensaios com pressão inicial de 1,03 e 1,72 MPa, ou seja, para as várias condições de pressão de azoto testadas obteve-se, na fracção 2, uma maior concentração de compostos com temperaturas de eluição entre 208 e 235°C. A fracção de compostos eluída entre 90 e 140°C, no ensaio efectuado a 0,21 MPa, apresentou um valor tão elevado de concentração relativa e tão desfasado do comportamento dos restantes ensaios que se atribuiu este valor a um erro experimental, nomeadamente, uma insuficiente separação da fracção.

Ao comparar os resultados para as três pressões iniciais, nota-se uma viragem a partir dos 208°C, uma vez que as áreas correspondentes ao ensaio de 1,03 MPa, que estavam até aí abaixo das áreas, referentes aos ensaios de 0,34 e 1,72 MPa, estão acima destas nas gamas de temperatura de eluição de 208-235°C e 235-270°C.

4.7 - Caracterização da fase sólida

Os produtos sólidos da pirólise incluem material de partida que não reagiu, fragmentos do material de partida e produtos de pirólise recondensados. Todos estes materiais estão em profundo contacto com os produtos gasosos e líquidos da pirólise, e quando se despressuriza o reactor, uma fracção apreciável da fase líquida fica retida nos poros destes produtos sólidos.

A massa de líquidos residuais extraídos dos produtos sólidos de pirólise foi avaliada por pesagem dos cartuchos de amostra antes e depois de efectuar a extracção. Verificou-se que a maior parte dos líquidos residuais foi extraída com diclorometano (DCM); neste sentido, a extracção subsequente dos sólidos restantes da extracção anterior com tetrahydrofurano (THF) não se reflectiu no aumento da percentagem de extracção total, não se tendo alterado o rendimento dos líquidos, nem a sua composição. No entanto, efectuou-se a análise por cromatografia gasosa dos produtos extraídos com THF, por forma a avaliar o seu perfil de temperaturas de eluição.

A massa de produtos extraídos com DCM representou 55 a 100% da massa total contabilizada como produto sólido, pelo que se efectuou a correcção dos rendimentos mássicos de produtos sólidos e de produtos líquidos.

4.7.1 - Análise em GC-FID dos líquidos de extracção com DCM

O líquido adsorvido nos poros do sólido e analisado pode reflectir a composição da fase líquida, podendo apresentar compostos de maior massa molecular, como resultado de recondensação, e que tendem a agregar-se ao resíduo sólido.

A análise dos extractos de DCM por GC-FID permitiu determinar o seu perfil de eluição cromatográfica; constatou-se que na maior parte dos ensaios realizados, os sólidos obtidos continham compostos solúveis em DCM e com uma gama de volatilidades, desde os 80 até aos 370°C.

Efeito do tempo de reacção

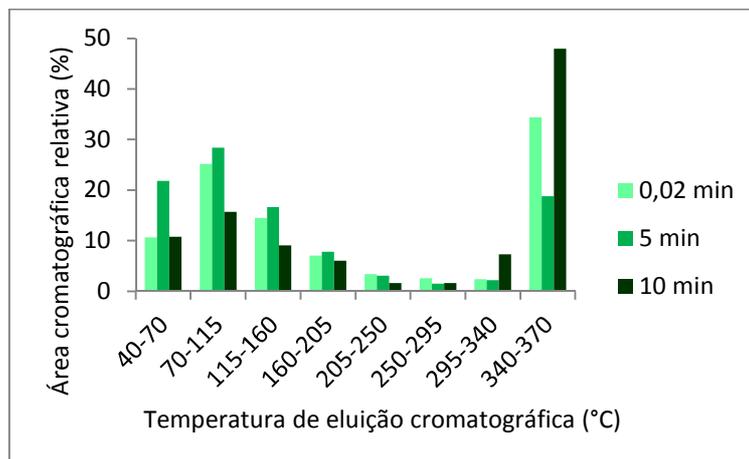


Figura 4.27. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com DCM, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

A Figura 4.27 demonstra que, os extractos de DCM apresentaram como principais componentes, um grupo de compostos com temperaturas de eluição entre 70 e 115°C, bem como um conjunto de compostos não voláteis que eluíram a temperaturas entre 340 e 370°C. O tempo de reacção de 10 min pareceu favorecer a formação de compostos de maior massa molecular por comparação a tempos inferiores.

Efeito da temperatura de reacção

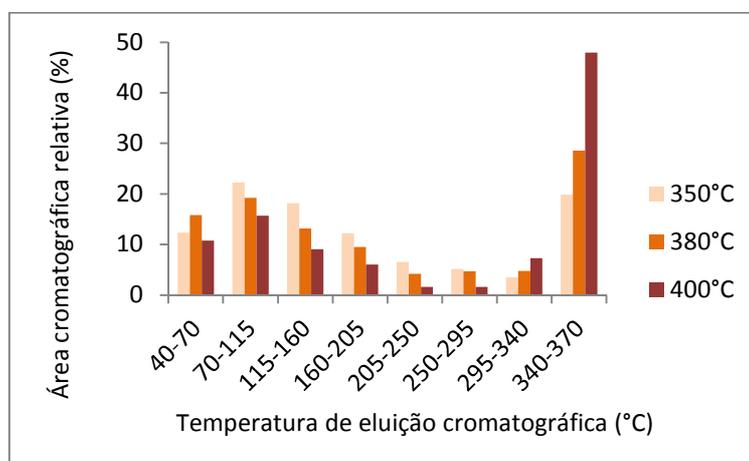


Figura 4.28. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com DCM, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

Como se pode observar pela Figura 4.28, com uma temperatura de reacção mais elevada (400°C), verificou-se um acréscimo bastante considerável na concentração dos componentes com ponto de ebulição entre 340 e 370°C. Isto poderá dever-se a uma possível recombinação de compostos, a temperaturas de reacção progressivas. Quando se eleva a temperatura, é provável que haja mais quebra das ligações nas extremidades.

Efeito da pressão inicial de N₂

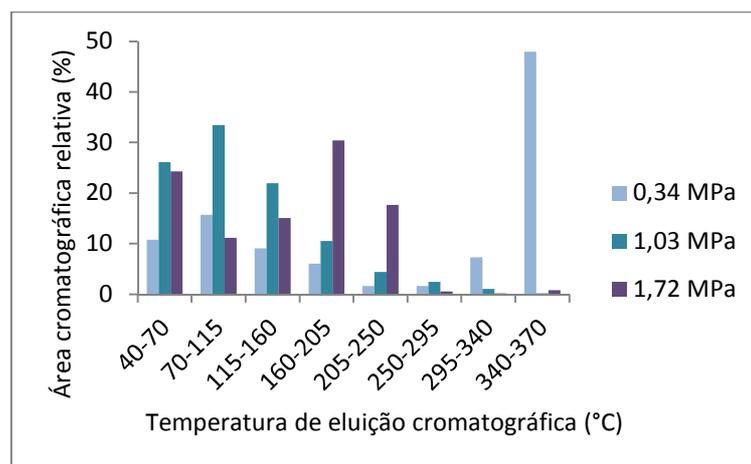


Figura 4.29. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extração com DCM, considerando pressão inicial de N₂, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

A Figura 4.29 mostra que o acréscimo da pressão inicial de N₂ resultou no aumento da concentração dos compostos voláteis, o que poderá dever-se à solvatação dos fragmentos reactivos, limitando a sua recombinação. Destaca-se uma elevada concentração de compostos menos voláteis, com a menor pressão testada, o que está de acordo com a hipótese formulada.

4.7.2 - Análise em GC-FID dos líquidos de extração com THF

Apesar de se ter efectuado a análise em GC-FID dos líquidos de extração com THF e determinado os perfis de eluição cromatográfica correspondentes, considerando as diferentes condições experimentais (Anexo F), concluiu-se que a extração precedente (DCM) foi eficaz, pois a maioria dos componentes solúveis do sólido foi separada.

5 - PRINCIPAIS CONCLUSÕES

O presente trabalho envolveu a pirólise de uma porção triturada de pára-choques de PP-EPDM (compósito de polipropileno e borracha de etileno-propileno-dieno) num reactor em modo descontínuo, sob atmosfera inerte de azoto (N_2). Nos ensaios de pirólise realizados, utilizaram-se diferentes gamas de pressão inicial de N_2 (0,21 a 1,72 MPa) tempo (0,02 a 15 min) e temperatura de reacção (350 a 430°C), para deste modo, estudar a sua influência nos produtos finais, em termos quantitativos e qualitativos.

As análises (elementar e imediata) efectuadas, para caracterização do compósito, evidenciaram o seu interesse para produção de combustível líquido, já que é, quase inteiramente, composto por carbono e hidrogénio; e apresentou baixos teores de humidade e de cinzas.

Os ensaios de pirólise realizados a partir de PP-EPDM, sob diferentes condições experimentais, originaram três tipos de produtos – líquidos, gases e sólidos –, passíveis de ocorrer conjuntamente ou não. Os produtos foram analisados por cromatográfica gasosa (GC), com vista a identificar os seus principais componentes.

Dos diferentes produtos de pirólise obtidos, verificou-se que o rendimento associado aos líquidos foi constantemente o mais elevado, tendo-se alcançado o valor máximo de 93,5% (m/m). Em média, os produtos gasosos apresentaram um rendimento mássico de 5,2%; já os produtos sólidos apresentaram um rendimento médio de 9,1% (m/m). Provou-se que a pirólise é um processo adequado à produção de líquidos, a partir do material utilizado neste trabalho, visto que se obtiveram rendimentos de produtos líquidos significativos (acima de 90%).

De um modo geral, verificou-se que a temperatura de reacção foi o parâmetro que influenciou de forma mais significativa o rendimento dos produtos, o que confirma o princípio de que a temperatura é o factor mais importante em qualquer conversão termoquímica.

Os rendimentos mássicos dos produtos, em função das condições experimentais, permitiram concluir quais são consideradas as mais favoráveis à maximização de produtos líquidos: 10 min de tempo reacção, 400°C de temperatura de reacção e 0,21 MPa de pressão inicial de gás inerte.

A predominância de alcanos sobre alcenos nos produtos gasosos foi evidente para todos os ensaios, tendo-se verificado que os compostos gasosos formados em concentrações mais elevadas foram: propeno, metano e etano. De um modo geral, os diferentes parâmetros

experimentais estudados não afectaram claramente a distribuição relativa dos hidrocarbonetos gasosos.

No que respeita às propriedades do gás de pirólise estudadas, verificou-se que os valores obtidos para o poder calorífico superior (PCS), considerando a atmosfera inerte, se aproximaram do PCS dos gases da 1.^a família (gás de cidade); o valor máximo obtido nos diferentes ensaios foi 29,3 MJ/m³. O Índice de *Wobbe* também permitiu enquadrar o gás de apenas um dos ensaios na categoria de gás de cidade. Genericamente, os limites de inflamabilidade inferior (LII) e superior (LIS), desprezando N₂, não se revelaram consensuais, uma vez que, pelo LII, o gás adequa-se à 3.^a família (gases de petróleo liquefeito); e mediante o LIS, tanto pode pertencer à 1.^a, como à 2.^a família (gás de cidade e gás natural, respectivamente).

Através das curvas de destilação obtidas, presumiu-se que a composição química possa ser semelhante à da gasolina e gasóleo, uma vez que, estas curvas se situaram sempre entre as típicas dos combustíveis referidos, independentemente das condições avaliadas.

Os produtos líquidos foram destilados, por forma a se obterem duas fracções: a primeira destilou até 150°C e a segunda até, aproximadamente, 300°C. Os resultados referentes à destilação fraccionada demonstraram que, de forma genérica, se obteve maior volume relativo da fracção 2 (menos volátil), independentemente dos parâmetros experimentais avaliados. Destaca-se o tempo de reacção como aquele que pareceu influenciar a relação de volumes entre fracções 1 e 2, para valores inferiores a 10 min.

Pressupõe-se que os produtos líquidos consistam, principalmente, em alcenos e cicloalcanos, principais componentes da fracção 1. Supostamente, estes componentes (com áreas relativas ≥ 4%) correspondem a 2-metil-2-buteno, 1-hexeno, 3-noneno, 2-buteno e 1,3,5-trimetilciclohexano ou isómeros estruturais destes compostos; a sua identificação foi efectuada por comparação do seu espectro com outros espectros de três bibliotecas espectrais. Verificou-se uma influência mais clara por parte do tempo e da temperatura de reacção na variação da concentração relativa destes componentes: com tempos mais longos, houve acréscimo dos menos voláteis e diminuição dos mais voláteis; já o aumento da temperatura à situação inversa, ou seja, aumento dos mais voláteis e decréscimo dos menos voláteis. De salientar que, a fracção 2 apresentou um maior número de componentes que a fracção 1, mas terá a mesma homogeneidade de grupos funcionais: alcenos e cicloalcanos.

Apesar de não se ter verificado uma influência clara dos parâmetros experimentais nos perfis de eluição cromatográfica referentes à fracção 1, constatou-se que os compostos com ponto de ebulição de 40-60°C e 80-100°C estavam presentes em maior quantidade, independentemente do parâmetro experimental considerado.

Ao contrário do caso anterior, nos perfis de eluição cromatográfica respeitantes à fracção 2, observou-se uma tendência um pouco mais definida dos compostos agrupados com diferentes pontos de ebulição, tendo em conta os três parâmetros estudados. Em geral, a concentração dos compostos aumentou, à medida que foram eluindo, desde 90 até 235°C, decaindo significativamente na gama de 235-270°C. Não se denotou uma correlação directa entre os os parâmetros experimentais estudados e a concentração dos compostos com diferentes temperaturas de eluição.

Genericamente, os resultados obtidos demonstraram a utilidade e viabilidade do processo de pirólise aplicado ao material utilizado nos ensaios.

As condições experimentais testadas neste trabalho originaram rendimentos de produtos líquidos bastantes significativos. Neste sentido, considera-se provável que as mesmas sejam adequadas a pirólise de resíduos de trituração automóvel, em geral, já que estes são constituídos maioritariamente por plásticos e borrachas.

Além disso, considera-se viável a utilização de uma temperatura de reacção um pouco inferior a 350°C, mas sujeitando o material a um tempo de reacção mais longo. Este procedimento evitaria custos acrescidos associados ao aumento de temperatura no processo de pirólise.

6 - BIBLIOGRAFIA

Aboulkas, A., harfi, K. E., & Bouadili, A. E. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, pp. 1363–1369.

Agência Financeira. (2011). *UE mantém aposta forte nas renováveis*. Obtido de energiasrenovaveis.com: http://www.energiasrenovaveis.com/DetailheNoticias.asp?ID_conteudo=478&ID_area=23

Albright, L. F. (2009). *Albright's Chemical Engineering Handbook*. Florida, USA: Taylor & Francis Group, LLC.

Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. University College London (UCL), Department of Chemical Engineering, School of Process Engineering, London, UK.

American Chemistry Council. (2010). *History of Polymer and Plastics for Students*. Obtido de americanchemistry.com: http://www.americanchemistry.com/hops/intro_to_plastics/students.html#structure.

André, N. (2005). *Processos de Processamento de Plásticos*. Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria, Departamento de Engenharia Mecânica, Leiria.
APETRO - Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas. (2009). *Política Energética Portuguesa de Biocombustíveis*. Lisboa.

APREN - Associação de Energias Renováveis. (2010). *Roteiro Nacional das Energias Renováveis - Aplicação da Directiva 2009/28/CE*. Projecto REPAP 2020.

Araújo, D. S. (2008). *Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NOx, SO2, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado*. MSc Thesis, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.

Arroyo, M., Zitzumbo, R., & Avalos, F. (2000). Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behaviour relationship. *Polymer*, Vol. 41, pp. 6351–6359.

Arzoumanidis, G. G., McIntosh, M. J., Steffensen, E. J., McKee, M. J., & Donahugh, T. Catalytic Pyrolysis of Automobile Shredder Residue. *Symposium on technologies for the utilization/disposal of waste materials*.

Associação Portuguesa da Indústria de Plásticos. (1975). *Estatísticas*. Obtido de apip.pt: <http://www.apip.pt/Estatisticas.aspx>

ASTM D2866 - 70. *Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

ASTM D2867 - 70. *Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

ASTM D2887 - 99. *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*. West Conshohocken, USA, United States: ASTM International.

ASTM D4239 - 00. *Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

ASTM D5369 - 93(2003). *Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

ASTM D5373 - 93. *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

ASTM D86. (1984). Standard test method for distillation of petroleum products –petroleum. In *Annual Book of ASTM Standards*.

Ballice, L., & Reimert, R. (2002). Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis. *Chemical Engineering and Processing*, 41, pp. 289–296.

Bellmann, K., & Khare, A. (2000). Economic issues in recycling end-of-life vehicles. *Technovation*, Vol. 20, pp. 677–690.

Beyler, C. L., & Hirschler, M. M. (2011). *Thermal Decomposition of Polymers*.

Bhaskar, T., Hall, W. J., Mitan, N. M., Muto, A., Williams, P. T., & Sakata, Y. (2007). Controlled pyrolysis of polyethylene/polypropylene/polystyrene mixed plastics with high impact polystyrene containing flame retardant: Effect of decabromo diphenylethane (DDE). *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, pp. 211-221.

Biron, M. (2007). *Thermoplastics and Thermoplastic Composites* (1st ed.). Oxford, UK: Elsevier Ltd.

Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., & Schawaller, D. (1999). Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 48, pp. 93–109.

Butler, K. M. (2000). A Mixed Layer Pyrolysis Model for Polypropylene. *Sixth (6th) International Symposium. International Association for Fire Safety Science (IAFSS)*, (pp. 313-324).

Caetano, M. (2011). *Elastómeros Termoplásticos*. Obtido de Ciência e a Tecnologia da Borracha: http://www.ctb.com.pt/?page_id=866

CEN/TS 15408:2006. *Solid recovered fuels - Methods for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content*. Brussels: Comité Européen de Normalisation.

Chan, J. H., & Balke, S. T. (1997). The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 57, pp. 135-149.

Chen, C.-C., Liaw, H.-J., Wang, T.-C., & Lin, C.-Y. (2009). Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, pp. 795–803.

Chen, K.-c., Huang, S.-h., & Lian, I.-w. (2010). The development and prospects of the end-of-life vehicle recycling system in Taiwan. *Waste Management*, Vol. 30, pp. 1661–1669.

Chen, X., Xi, F., Geng, Y., & Fujita, T. (2011). The potential environmental gains from recycling waste plastics: Simulation of transferring recycling and recovery technologies to Shenyang, China. *Waste Management*, Vol. 31, pp. 168-179.

Chiarioni, A., Reverberi, A. P., Fabiano, B., & Dovì, V. G. (2006). An improved model of an ASR pyrolysis reactor for energy recovery. *Energy*, Vol. 31, pp. 2460–2468.

Ciliz, N. K., Ekinci, E., & Snape, C. E. (2004). Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. *Waste Management*, Vol. 24, pp. 173–181.

Conesa, J. A., Font, R., Marcilla, A., & Garcia, A. N. (1994). Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor. *Energy & Fuels*, Vol. 8, pp. 1238-1246.

Costa, P. C. (2006). *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*. PhD Thesis, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.

Coward, H. F., & Jones, G. W. (1952). *Limits of Flammability of Gases and Vapors* (Bulletin 503 ed.). Washington, D.C.: U. S. Government Printing Office.

Dabney, D. E. (2006). *Characterization of Commercial Polypropylene by Mild Pyrolysis and Mass Spectrometry*. MSc Thesis, University of Akron, United States.

Day, M., Cooney, J. D., & Shen, Z. (1996). Pyrolysis of automobile shredder residue: an analysis of the products of a commercial screw kiln process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , Vol. 37, pp. 49-67.

Day, M., Cooney, J. D., Touchette-Barrette, C., & Sheehan, S. E. (1999). The Pyrolysis of Mixed Plastics, The Role of PVC: A Material of Concern or Convenience? *Proc Int Symp Feedstock Recycl Plast* , Vol. 1, pp. 47-50.

Day, M., Shen, Z., & Cooney, J. D. (1999). Pyrolysis of auto shredder residue: experiments with a laboratory screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , Vol. 51, pp. 181–200.

Directiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Setembro de 2000, relativa aos veículos em fim de vida. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* .

Directiva 2003/55/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 26 de Junho de 2003, que estabelece regras comuns para o mercado interno de gás natural e que revoga a Directiva 98/30/CE. *Jornal Oficial da União Europeia* .

Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE. *Jornal Oficial da União Europeia* .

Directiva 90/396/CEE do Conselho, de 29 de Junho de 1990, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes aos aparelhos a gás. *Jornal Oficial da União Europeia* .

Directiva relativa à promoção da energia proveniente de fontes renováveis – Síntese para os cidadãos. (2008) Comissão Europeia, Direcção-Geral da Energia e dos Transportes.

Doležal, Z., Pacáková, V., & Kovářová, J. (2001). The effects of controlled aging and blending of low- and high-density polyethylenes, polypropylene and polystyrene on their thermal degradation studied by pyrolysis gas. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , Vol. 57, pp. 177–185.

Duval, D., & MacLean, H. L. (2007). The role of product information in automotive plastics recycling: a financial and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* , Vol. 15, pp. 1158-1168.

EN 437:2003. *Test gases - Test pressures - Appliance categories*. Brussels, Belgium, Bélgica: European Committee for Standardization.

Ennis, C. J., Botros, K. K., & Engler, D. (2009). *On the Difference between US Example Supply Gases, European Limit Gases, and their Respective Interchangeability Indices*. Calgary, Alberta, Canada.

Environmental Protection Agency . (2010). *Identification of Nonhazardous Secondary Materials That Are Solid Waste - Auto Shredder Residue*. Materials Characterization Paper, Office of Resource Conservation and Recovery, United States.

ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos. (2003). *Caracterização do Sector do Gás Natural em Portugal*. Lisboa.

Europages, SA. (2011). *Produtos plásticos para indústria automóvel*. Obtido de europages.pt: <http://www.europages.pt/anuario-empresas/did-plast08/hc-08245A/cc-PRT/resultados.html>

Ferrão, P., & Amaral, J. (2006). Assessing the economics of auto recycling activities in relation to European Union Directive on end of life vehicles. *Technological Forecasting & Social Change* , Vol. 73, pp. 277–289.

Figueiredo, F. B. (2009). *Pirólise e Gaseificação de Casca de Castanha de Caju: Avaliação da Produção de Gás, Líquidos e Sólidos*. PhD Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Brasil.

Galp Energia. (2011). *Biocombustíveis* . Obtido de <http://www.galpenergia.com: http://www.galpenergia.com/PT/investidor/ConhecerGalpEnergia/Os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/Paginas/Biocombustiveis.aspx>

Galvagno, S., Fortuna, F., Cornacchia, G., Casu, S., Coppola, T., & Sharma, V. K. (2001). Pyrolysis process for treatment of automobile shredder residue: preliminary experimental results. *Energy Conversion and Management*, Vol. 42, 573-586.

Gao, F., Li, X., Pang, S., & Darvill, M. (2007). *Optimization of Plastic Pyrolysis for Liquid Fuel*. University of Canterbury; New Zealand Green Fuel Technologies Ltd., New Zealand.

General properties of hydrocarbons.

Gonçalves, C. K. (2007). *Pirólise e Combustão de Resíduos Plásticos*. MSc Thesis, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Brasil.

Granata, G., Moscardini, E., Furlani, G., Pagnanelli, F., & Toro, L. (2009). *Characterisation of automobile shredder residue*. University of Rome, Department of Chemistry, Italy.

Guo, B., & Ghalambor, A. (2005). *Natural Gas Engineering Handbook*. Texas, USA: Gulf Publishing Company.

Hall, W. J., & Williams, P. T. (2007). Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 79, pp. 375-386.

Harder, M. K., & Forton, O. T. (2007). A critical review of developments in the pyrolysis of automotive shredder residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 79, 387-394.

Headlee, A. J., & Hall, J. L. (1944). Heating Value of Natural Gas - Determination of Total and Net Values with a Water-Flow Gas Calorimeter. *Industrial and Engineering Chemistry (ACS Publications)*, pp. 953-955.

Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of The Royal Society B*, Vol. 364, pp. 2115-2126.

Integrated Waste Management Board. (2004). *Evaluation of Conversion Technology Processes and Products*. California Environmental Protection Agency. Sacramento, CA: Public Affairs Office, Publications Clearinghouse.

Invernizzi, C. M. (2011). *An overview of the energy conversion processes*. University of Brescia, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Italy.

Isayev, A. I. (2005). Recycling of Rubbers. In *Science and Technology of Rubber* (pp. 663-703). Elsevier Inc.

ISO 562:1981. *Hard coal and coke - Determination of volatile matter content*. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.

Istituto della Enciclopedia Italiana. (2005). Composition and physical properties of hydrocarbons. In *Encyclopaedia of hydrocarbons* (Vols. I - Exploration, production and transport, pp. 31-64). Marchesi Grafiche Editoriali S.p.A.

Jody, B. J., Daniels, E. J., Duranceau, C. M., Pomykala Jr., J. A., & Spangenberg, J. S. (2010). *End-of-Life Vehicle Recycling: State of the Art of Resource Recovery from Shredder Residue*. Argonne National Laboratory, Energy Systems Division. Oak Ridge, TN: U.S. Department of Energy.

Jody, B. J., Pomykala Jr., J. A., Spangenberg, J. S., & Daniels, E. J. (2009). *Recycling End-of-Life Vehicles of the Future*. Argonne National Laboratory, Energy Systems Division. Oak Ridge, TN: U.S. Department of Energy.

John Wiley and Sons. (1989). IP59 – Density and Relative Density, IP Standards for Petroleum and its Products. London.

Johnson, C. (2011). *Gas Density Calculator*. Obtido de yeroc.us: <http://yeroc.us/calculators/gas-density.php>

Jones, D. S., & Pujadó, P. R. (2006). *Handbook of Petroleum Processing*. Netherlands: Springer.

Jornal das Oficinas. (2010). *Principais tipos de plásticos utilizados no automóvel*. Obtido de jornaldasoficinas.com:

- http://www.jornaldasoficinas.com/pt/index.php?option=com_content&view=article&id=480:principais-tipos-de-plasticos-utilizados-no-automovel&catid=79:repintura&Itemid=112
- Jung, S.-H., Cho, M.-H., & Kim, J.-S. (2009). Pyrolysis of post-consumed waste plastics for the recovery of BTX-aromatics using a fluidized bed reactor. *5th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials*. Chengdu, China.
- Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S., & Kim, J.-S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 277–284.
- Kahlow, S. (2007). *Pirólise de Polipropileno Pós-Consumo visando a Obtenção de Novos Produtos*. MSc Thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Brasil.
- Kaminsky, W. (1993). Recycling of polymers by pyrolysis. *Journal de Physique*, Vol. 4.
- Kaminsky, W. (1985). Thermal recycling of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 8, pp. 439-448.
- Kaminsky, W., Predel, M., & Sadiki, A. (2004). Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 85, pp. 1045-1050.
- Kantarelis, E., Donaj, P., Yang, W., & Zabaniotou, A. (2009). Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via High-Temperature Pyrolysis (HTP) and High-Temperature Steam Gasification (HTSG). *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 167, pp. 675–684.
- Karaduman, A., Simssek, E. H., Cicek, B., & Bilgesü, A. Y. (2001). Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 60, pp. 179–186.
- Kayacan, İ., & Doğan, Ö. M. (2008). Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part II: Analysis of Liquid Products Using FTIR and NMR Spectroscopy. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 30, pp. 392-400.
- Kim, S.-S., & Kim, S. (2004). Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 98, pp. 53–60.
- Kim, Y. S., Kim, Y. S., & Kim, S. H. (2010). Investigation of Thermodynamic Parameters in the Thermal Decomposition of Plastic Waste-Waste Lube Oil Compounds. *Environmental Science & Technology*, Vol. 44, pp. 5313–5317.
- Kruse, T. M., Levine, S. E., Wong, H.-W., Duoss, E., Lebovitz, A. H., Torkelson, J. M., et al. (2005). Binary mixture pyrolysis of polypropylene and polystyrene: A modeling and experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 73, pp. 342–354.
- Kruse, T. M., Wong, H.-W., & Broadbelt, L. J. (2003). Mechanistic Modeling of Polymer Pyrolysis: Polypropylene. *Macromolecules*, Vol. 36, pp. 9594-9607.
- Kumar, R., & Madras, G. (2003). Thermal Degradation Kinetics of Isotactic and Atactic Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp. 2206-2213.
- Letras, M. C. (2008). *Reciclagem de Plásticos: Identificação de contaminantes e estratégias de valorização dos resíduos industriais*. MSc Thesis, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Lin, Y.-H., & Yen, H.-Y. (2005). Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 89, pp. 101-108.
- López, A., Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2010). Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Management*, Vol. 30, pp. 620–627.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C., & Lee, S. C. (2006). *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals* (2.^a ed.). Nova Iorque: Taylor & Francis Group.

- Mano, E. B., Martins, A. F., & Mendes, L. C. (2000). Thermal analysis applied to discarded car bumpers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 59, pp. 425-432.
- Marcogaz - Technical Association of The European Gas Industry. (2009). *Guidelines for Industrial Gas Installations*. Belgium.
- Maréchal, F. (2001). *Plastics Recycling - An Overview*.
- Marques, L. (2009). *O que são polímeros e porque são interessantes?* Universidade de Évora, Departamento e Centro de Química.
- Martins, A. F., Pereira, R. A., & Mano, E. B. (2000). Recycled Car Bumpers' Impact Resistance Investigated By Wide-Angle X-ray Diffraction. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 75, pp. 999-1004.
- Mazzanti, M., & Zoboli, R. (2006). Economic instruments and induced innovation: The European policies on end-of-life vehicles. *Ecological Economics*, Vol. 58, pp. 318-337.
- Meister, P. (2001). *Reciclagem de plástico*.
- Mesquita, L. (2005). Caracterização dos Gases Combustíveis. In *Redes de Gás* (p. 6).
- Mills, B. (2004). *The Recycling of Plastic: Principles and Technology*. Santa Clara University, Santa Clara, CA.
- Miranda, M. M. (2009). *Reciclagem Termoquímica de Resíduos de Plásticos e de Pneus por Pirólise*. PhD Thesis, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Aveiro.
- Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., & Valkai, I. (2009). Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 1032-1040.
- Moldoveanu, S. C. (1998). *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Macon, Georgia, Estados Unidos da América: Elsevier Science B.V.
- Mwaniki, G. R. (2008). *Own perspectives*. Obtido de Clean biofuels for Africa: <https://mysite.wsu.edu/personal/gmwaniki/biofuels/sub%20pages/Own%20perspectives.aspx>
- National Institute of Standards and Technology. (s.d.). *NIST Livro de Química na Web*. Obtido de <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Nolan, D. P. (1996). *Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles fr Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities*. New Jersey, USA: Noyes Publications.
- Nourredine, M. (2007). Recycling of auto shredder residue. *Journal of Hazardous Materials*, A139, pp. 481-490.
- NP 1336:1976. *Produtos petrolíferos. Determinação das características de destilação*. (1.ª Edição ed.). Lisboa, Portugal: Instituto Português da Qualidade.
- Onwudili, J. A., Insura, N., & Williams, P. T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 86, pp. 293-303.
- Os plásticos no automóvel - Flexibilidade e polivalência. (Dezembro de 2008). *Jornal das Oficinas*, pp. 82-83.
- Panda, A. K., Singh, R. K., & Mishra, D. K. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, pp. 233-248.
- Paradela, F. M. (2007). *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*. MSc Thesis, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Paradela, F., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., Lapa, N., & Oliveira, J. F. (2007). Effect Of Experimental Conditions On Pyrolysis Of Plastics Mixed With Forestry Biomass. *PRES'07*. Ischia, Italy.

Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A. M., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (2009). Recovery of wastes by pyrolysis: effect of experimental conditions. *R'09 Twin World Congress*. Davos, Switzerland.

Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A. M., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (2009). Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, pp. 392–398.

Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A. M., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (2009). Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, pp. 392–398.

Park, H. J., Yim, J.-H., Jeon, J.-K., Kim, J. M., Yoo, K.-S., & Park, Y.-K. (2008). Pyrolysis of polypropylene over mesoporous MCM-48 material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69.

Parr Instrument Company. (s.d.). *Materials of Construction - Stirred Reactors and Pressure Vessels*. Obtido de parrinst.com: http://www.parrinst.com/default.cfm?page_id=147

Parr Instrument Company. (1998). *Parr Stirred Reactor and Pressure Vessel Catalog* (9.^a ed., Vol. 09). Moline, Illinois, Estados Unidos da América: Parr Instrument Company.

Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th ed.). USA: The McGraw-Hill Companies, Inc.

Petrotest Instruments. (2010). *Density or Relative Density of Gases by Schilling Effusimeter* (manual). Dahlewitz, Alemanha.

Petrotest Instruments GMBH & CO. KG. (2010). *Density or Relative Density of Gases by Schilling Effusimeter*. Germany.

Pielichowski, K., & Njuguna, J. (2005). *Thermal Degradation Polymeric Materials*. Shrewsbury, UK: Rapra Technology Limited.

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (2001). *Plastics Waste Pyrolysis Optimisation*.

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (1999). Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 51, pp. 57–71.

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (1999). Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 51, pp. 39–55.

Plastics. (2007). Obtido de Nobelprize.org: <http://nobelprize.org/educational/chemistry/plastics/readmore.html>

Plastics Europe - Association of Plastics Manufacturers. (2011). *Plastics - the Facts 2011 | An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010*.

Políticas e Impactes dos Biocombustíveis em Portugal e na Europa. (20 de Junho de 2011). *Seminário internacional*. Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento, Lisboa, Portugal.

Portaria n.º 867/89, de 7 de Outubro. (s.d.). *Diário da República - I Série*, p. 4386.

Quality Assurance for Combined Heat and Power. (2008). *Alternative Fuels - Energy Inputs*. Guidance Note 29, Department for Environment, Food and Rural Affairs, United Kingdom.

Rama, R., & Pollesel, P. (1997). Pyrolysis of automotive shredder residue (ASR): Influence of temperature on the distribution of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 40-41, pp. 383-401.

Ramirez, M. L. (2001). *Thermal Decomposition Mechanism of 2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1,1-Dichloroethylene-Based Polymers*. Final Report, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration, Washington, DC.

Recipolymers. (2008). *Reciclagem de Polímeros - Plásticos: ABS|PP|PS|PE|PVC*. Seixal.

- Rowley, J. (2010). *Flammability Limits, Flash Points, and their Consanguinity: Critical Analysis, Experimental Exploration, and Prediction*. Provo, Utah, Estados Unidos da América: Brigham Young University.
- Santos, R., & Martins, J. G. (2004). *Materiais de Construção - Plásticos* (1.^a ed.).
- Scheirs, J., & Kaminsky, W. (2006). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. UK: John Wiley & Sons Ltd.
- Seth, D., & Sarkar, A. (2004). Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux-condenser on the molecular weight distribution of products. *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 2433 – 2445.
- Shah, S. H., Khan, Z. M., Raja, I. A., Mahmood, Q., Bhatti, Z. A., Khan, J., et al. (2010). Low temperature conversion of plastic waste into light hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 15–20.
- Shimura, C. (2010). *Utilidades dos Plásticos*. Obtido de coladaweb.com: <http://www.coladaweb.com/curiosidades/utilidades-dos-plasticos>
- Siddiqui, M. N., & Redhwi, H. H. (2009). Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 545–552.
- Siddiqui, M. N., & Redhwi, H. H. (2007). Useful liquid products from the pyrolysis of mixed plastics. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, Vol. 52, pp. 761-762.
- Silva, J. E. (2001). *Elementos Básicos sobre Segurança Marítima · Reciclagem de oficiais de máquinas da Marinha Mercante*. Paço de Arcos.
- Silvério, F. O., & Barbosa, L. A. (2009). A pirólise como técnica analítica. *Quim. Nova*, Vol. 31, pp. 1543-1552.
- Song, H.-S., & Hyun, J. C. (1999). An Optimization Study on the Pyrolysis of Polystyrene in a Batch Reactor. *Journal of Chemical Engineering*, Vol. 16, pp. 316-324.
- Sørum, L., Grønli, M. G., & Hustad, J. E. (2001). Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, Vol. 80, pp. 1217-1227.
- Sousa, M. E. (2008). *Operadores de Gestão de Resíduos de Plástico*. Relatório temático, Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.
- Srogi, K. (2008). An overview of current processes for the thermochemical treatment of automobile shredder residue. *Clean Techn Environ Policy*, 235–244.
- Stanhope-Seta. (2007). *Laboratory instruments for quality control, analysis and calibration catalogue*. Surrey, Inglaterra: Stanhope-Seta.
- Tang, L., Huang, H., Zhao, Z., Wu, C. Z., & Chen, Y. (2003). Pyrolysis of Polypropylene in a Nitrogen Plasma Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 42, pp. 1145-1150.
- Terry, W. (2009). *European Gas Interchangeability*.
- Toyota. (2002). *Reciclagem Automóvel - Europa*. Portugal: Toyota Motor Marketing Europe.
- Tsuchiya, Y., & Sumi, K. (1969). Thermal decomposition products of polypropylene. *Journal of Polymer Science*, Vol. 7, pp. 1599-1607.
- Ulf Bossel. (2003). *Well-to-Wheel Studies, Heating Values, and the Energy Conservation Principle*. European Fuel Cell Forum, Switzerland.
- Valorcar – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, L. (2008). *Guia de desmantelamento de veículos em fim de vida*. Lisboa: Companhia das Cores, Design e Comunicação Empresarial.
- VALORCAR - Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, Lda. (2010). *Operadores de Tratamento*. Obtido de valorcar.pt: http://www.valorcar.pt/operadores_rede.asp

- Waldheim, L., & Nilsson, T. (2001). *Heating value of gases from biomass gasification*. Bioenergy Agreement subcommittee on Thermal Gasification, International Energy Agency.
- Wampler, T. P. (2007). *Applied Pyrolysis Handbook* (Second ed.). Florida, USA: Taylor & Francis Group, LLC.
- Williams, P. T., & Slaney, E. (2007). Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 51, pp. 754–769.
- Williams, P. T., & Williams, E. A. (1999). Composition of Products from the Pyrolysis of a Polypropylene/Polystyrene Mixture. *Proc Int Symp Feedstock Recycl Plast*, Vol. 1, pp. 113-117.
- Wong, H.-W., & Broadbelt, L. J. (2001). Tertiary Resource Recovery from Waste Polymers via Pyrolysis: Neat and Binary Mixture Reactions of Polypropylene and Polystyrene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 40, pp. 4716-4723.
- Wong, H.-W., Kruse, T. M., Woo, O. S., & Broadbelt, L. J. (2006). Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: polypropylene. *Argonne National Laboratory*.
- Wu, Y. R. (2010). *Polypropylene Modified by Polydimethylsiloxane in Catalytic Cross Metathesis Reactions*. MSc Thesis, University of Waterloo, Ontario.
- Zabetakis, M. G. (1965). *Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors* (Vol. Bulletin 627). (B. o. U.S. Department of the Interior, Ed.) Washington : Government Printing Office.
- Zevenhoven, R., & Saeed, L. (2003). Automotive shredder residue (ASR) and compact disc (CD) waste: options for recovery of materials and energy. Final report for study funded by Ekokem Oy Ab 2002, Helsinki university of Technology, Department of Mechanical Engineering, Espoo.
- Zolezzi, M., Nicolella, C., Ferrara, S., Iacobucci, C., & Rovatti, M. (2004). Conventional and fast pyrolysis of automobile shredder residues (ASR). *Waste Management*, Vol. 24, pp. 691–699.
- Zorriqueta, I. N. (2006). *Pyrolysis of Polypropylene by Ziegler-Natta Catalysts*. PhD Thesis, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, Germany.

ANEXOS

A • Elementos da instalação experimental e equipamento laboratorial



Figura A.1. Balança mecânica de coluna.



Figura A.2. Instalação experimental utilizada nos ensaios de pirólise.



Figura A.3. Controlador Parr (modelo 4843).



Figura A.4. Contador volumétrico Elster BK-G4L (Elster-Instrument GmbH-Mainz).



Figura A.5. Destilador Walter Herzog (a pressão atmosférica).



Figura A.6. Densímetro de gases Schilling (Norma IP 59 - Método C).

Indicador de pressão, tipo analógico, que mostra a pressão dentro do reactor, continuamente.

Válvula de amostragem líquida, para retirar amostras líquidas, através do tubo de imersão compartilhado com a válvula de entrada de gás. O gás de entrada pode ser usado para limpar o tubo de imersão entre amostras líquidas.

Válvula de libertação de gás, para libertar o gás do reactor, durante ou após a conclusão de um ensaio.

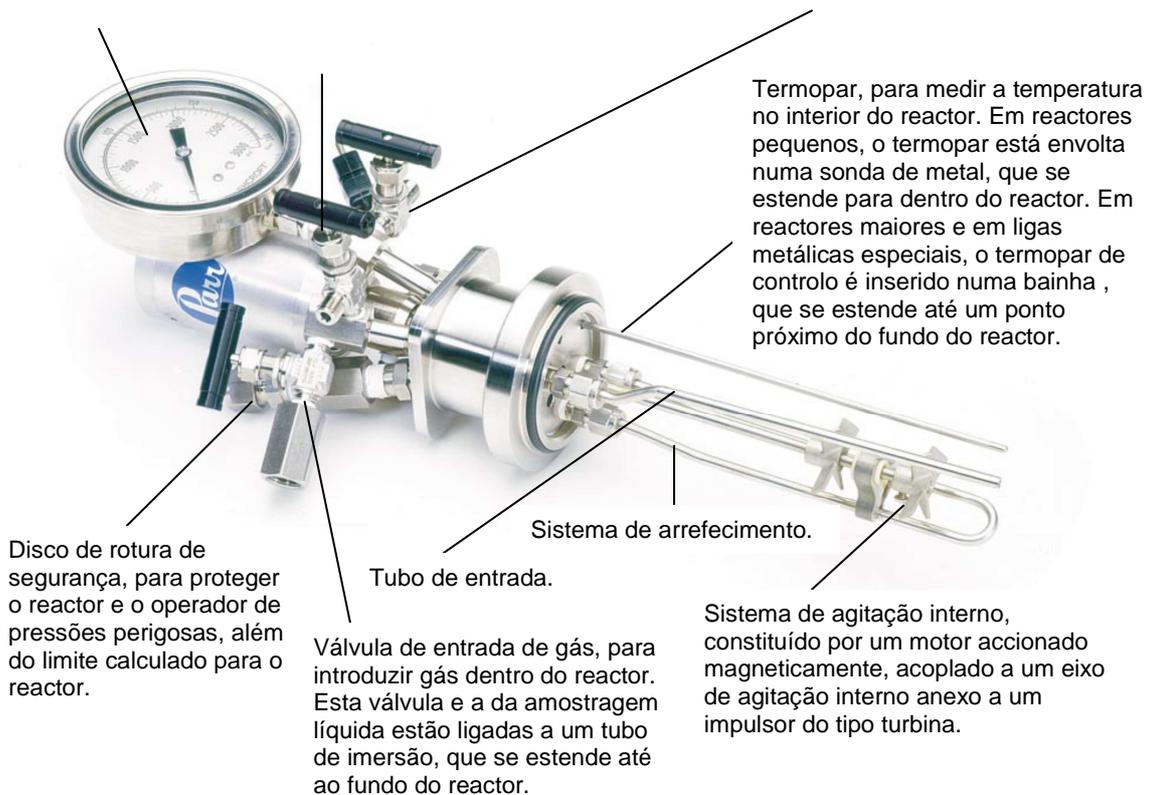


Figura A.7. Cabeça amovível de reactor *Parr* e descrição dos seus elementos (Parr Instrument Co., 1998).



Figura A.8. Unidade de extracção Soxtec System HT 1043.



Figura A.9. Evaporação de solvente por corrente de azoto.



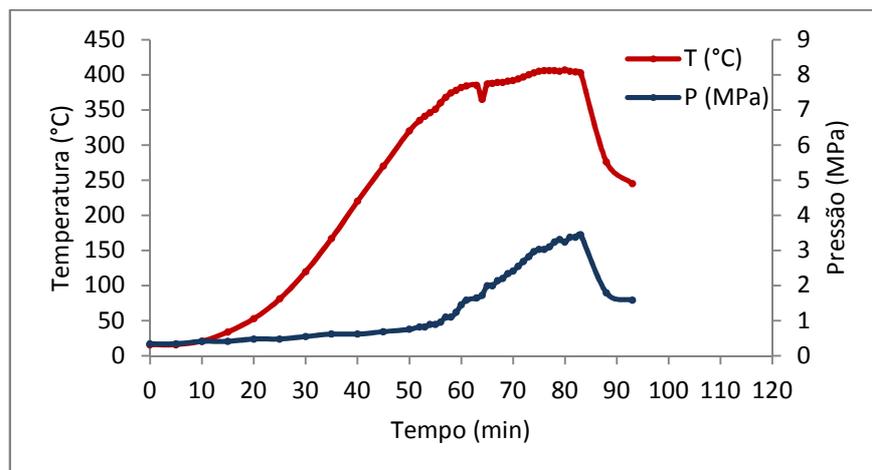
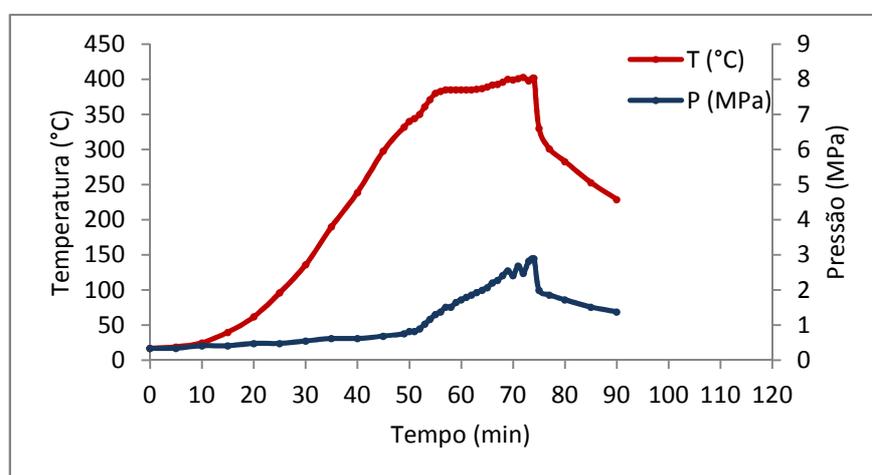
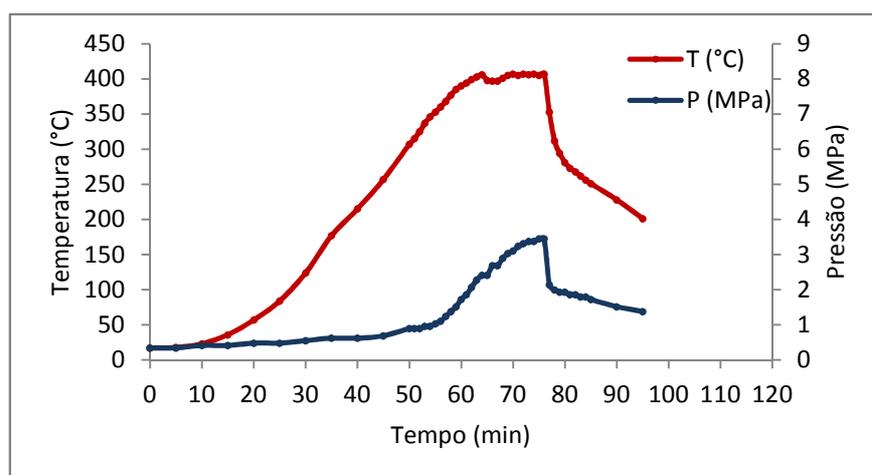
Figura A.10. Cromatógrafo gasoso Agilent 6890 (Hewlett-Packard Co.).



Figura A.11. Cromatógrafo gasoso Trace 2000 series equipado com detector de ionização de chama (ThermoQuest Corp.).



Figura A.12. Cromatógrafo gasoso Focus equipado com espectrómetro de massa Polaris Q (Thermo Electron Corp.).

B • Variação de temperatura e pressão durante os ensaios**Figura B.1.** Variação de temperatura e pressão no interior do reator, durante o ensaio E1.**Figura B.2.** Variação de temperatura e pressão no interior do reator, durante o ensaio E2.**Figura B.3.** Variação de temperatura e pressão no interior do reator, durante o ensaio E3.

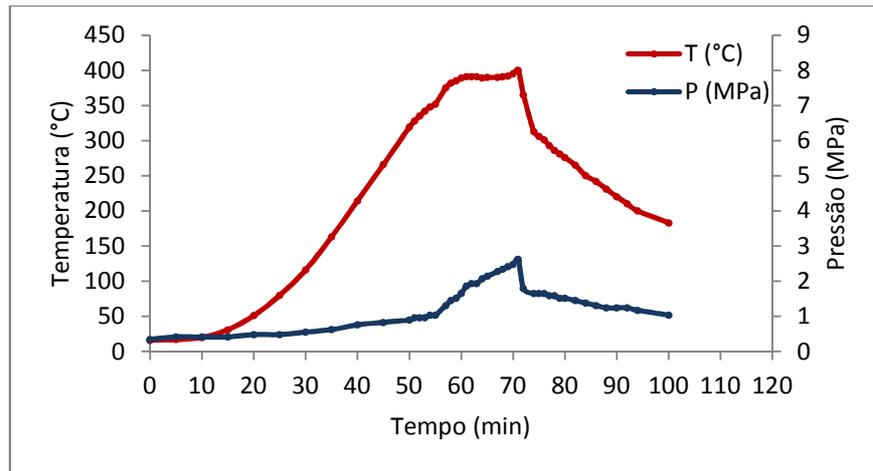


Figura B.4. Variação de temperatura e pressão no interior do reator, durante o ensaio E4.

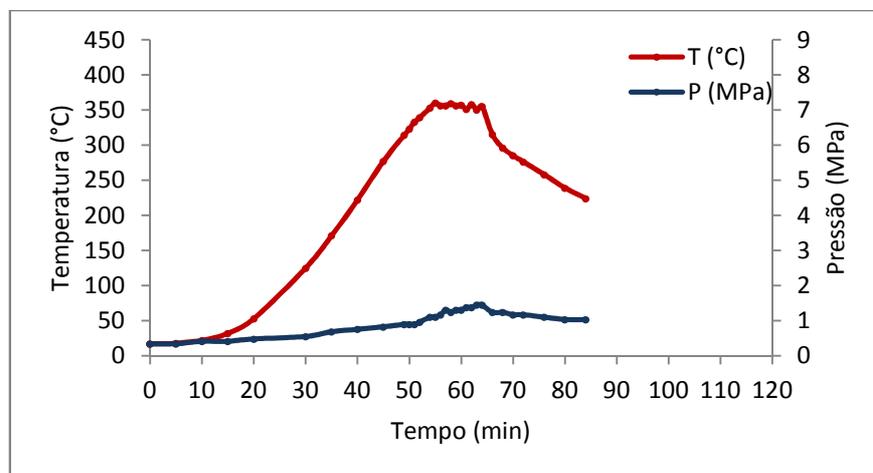


Figura B.5. Variação de temperatura e pressão no interior do reator, durante o ensaio E5.

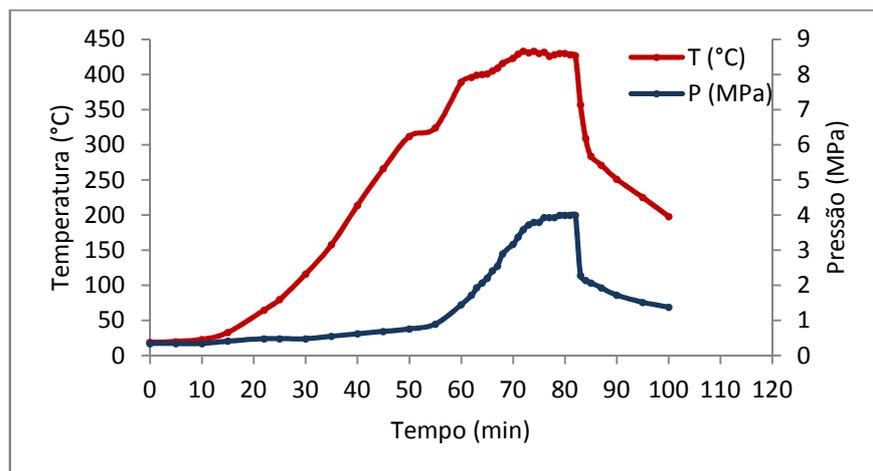


Figura B.6. Variação de temperatura e pressão no interior do reator, durante o ensaio E6.

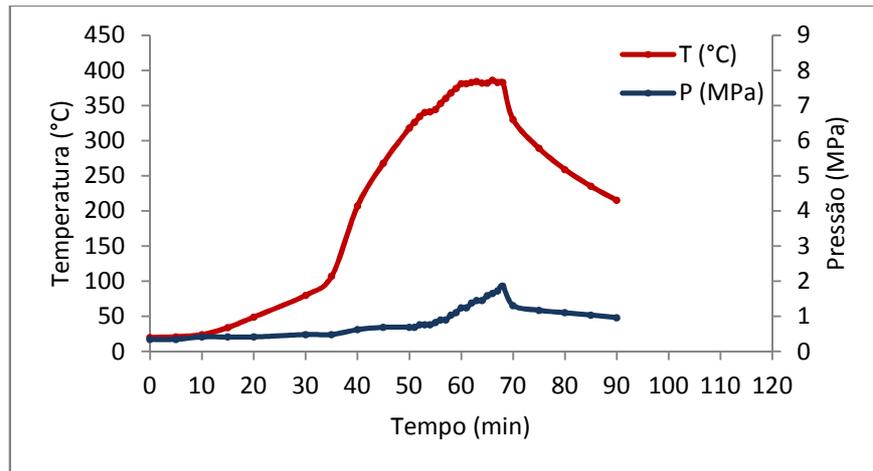


Figura B.7. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E7.

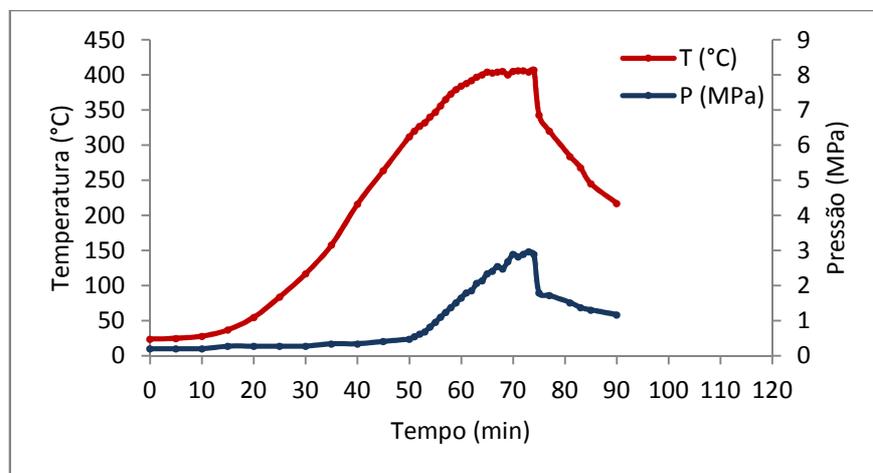


Figura B.8. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E8.

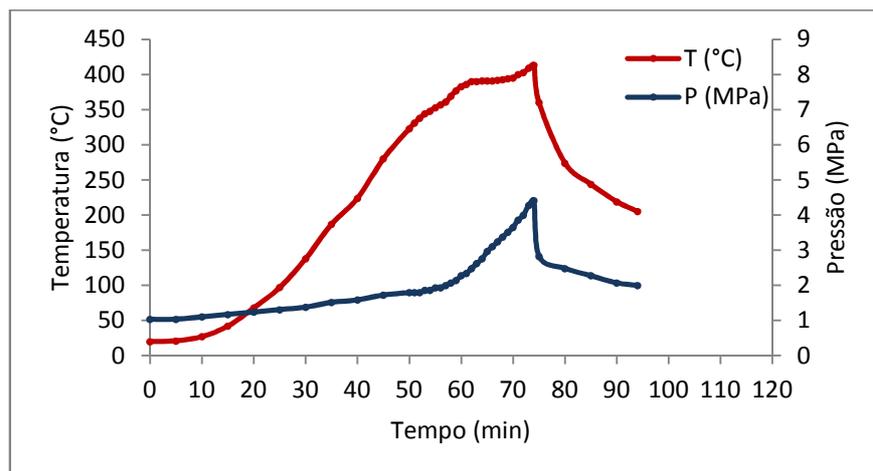


Figura B.9. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E9.

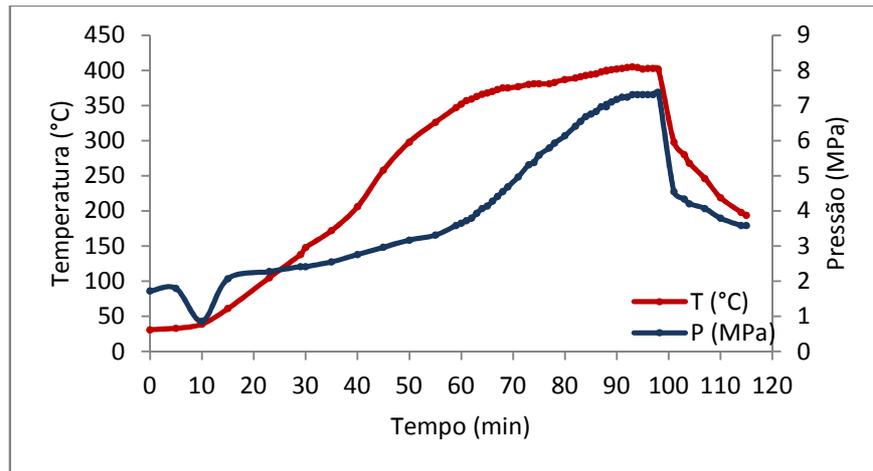


Figura B.10. Variação de temperatura e pressão no interior do reactor, durante o ensaio E10.

C - Cromatogramas da fase gasosa analisada por GC-MS

Tabela C.1 - Classificação de famílias e grupos de gases, em função do I_w e poder calorífico.

Famílias e grupos de gases	Índice de <i>Wobbe</i> superior (MJ/m ³)		Poder calorífico superior (MJ/m ³)
	Mínimo	Máximo	
1. ^a família			
Grupo a	22,4	24,8	15,87
2. ^a família	39,1	54,7	
Grupo H	45,7	54,7	37,78
Grupo L	39,1	44,8	32,49
Grupo E	40,9	54,7	37,78
3. ^a família	72,9	87,3	
Grupo B/P	72,9	87,3	125,81
Grupo P	72,9	76,8	95,65
Grupo B	81,8	87,3	125,81

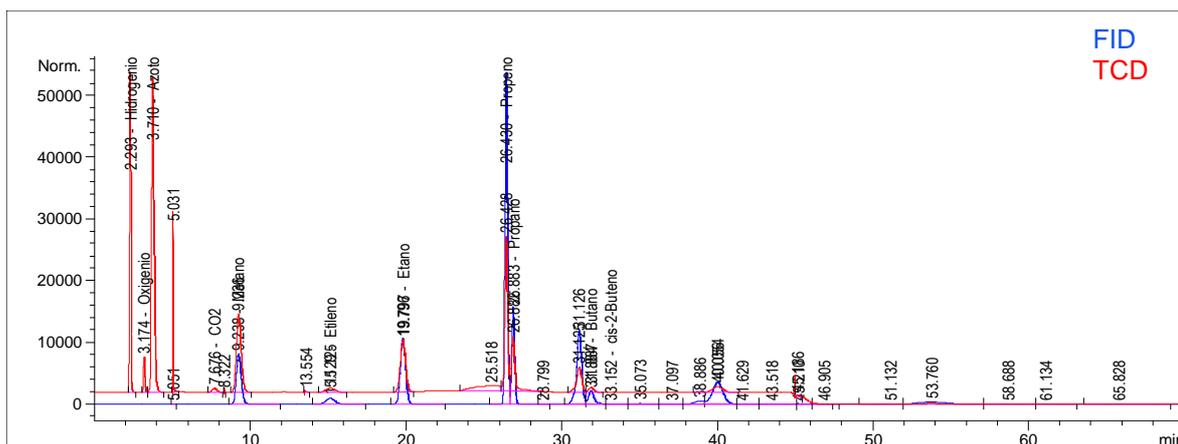


Figura C.1. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E1, analisada por GC.

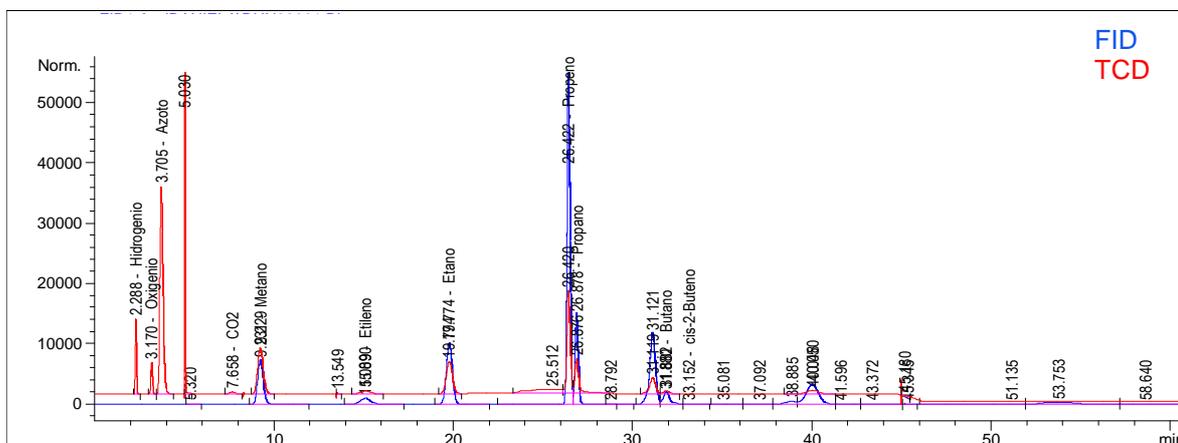


Figura C.2. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E2, analisada por GC.

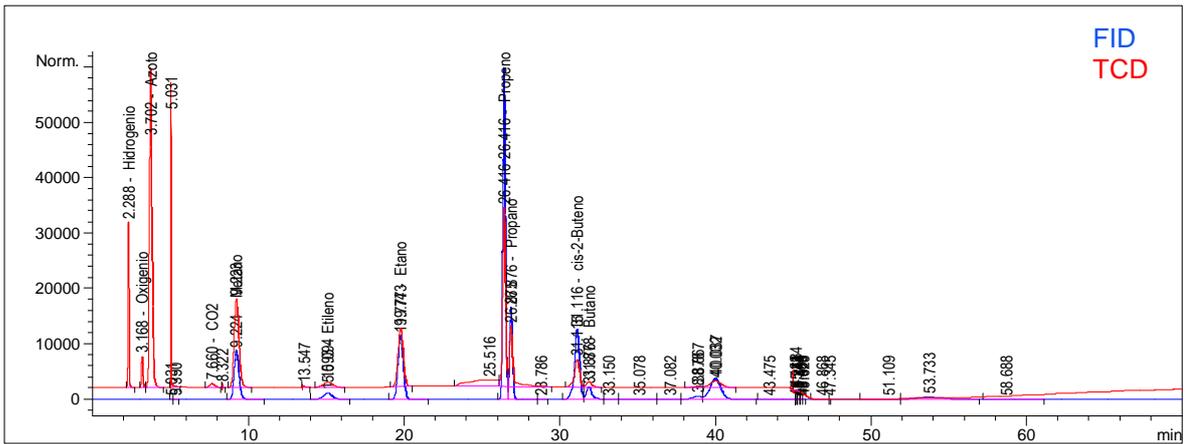


Figura C.3. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E3, analisada por GC.

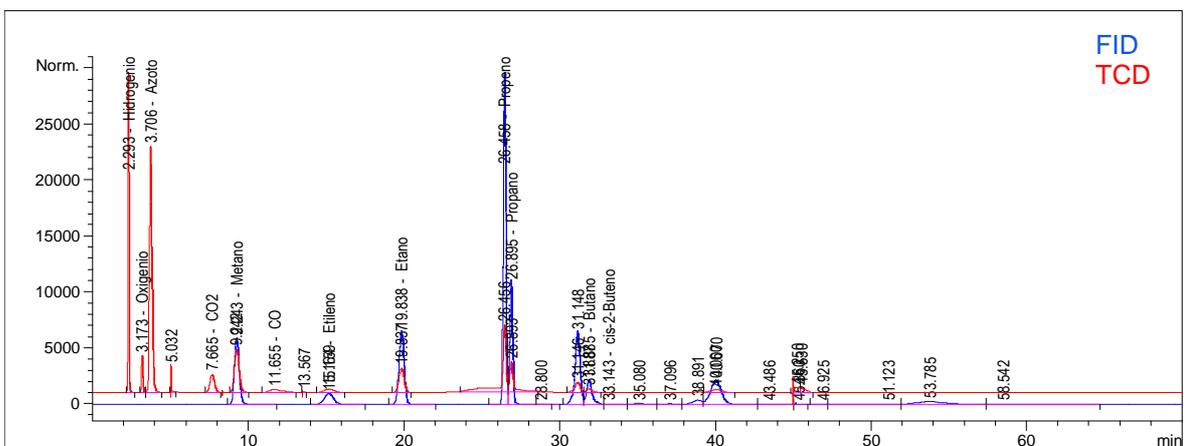


Figura C.4. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E4, analisada por GC.

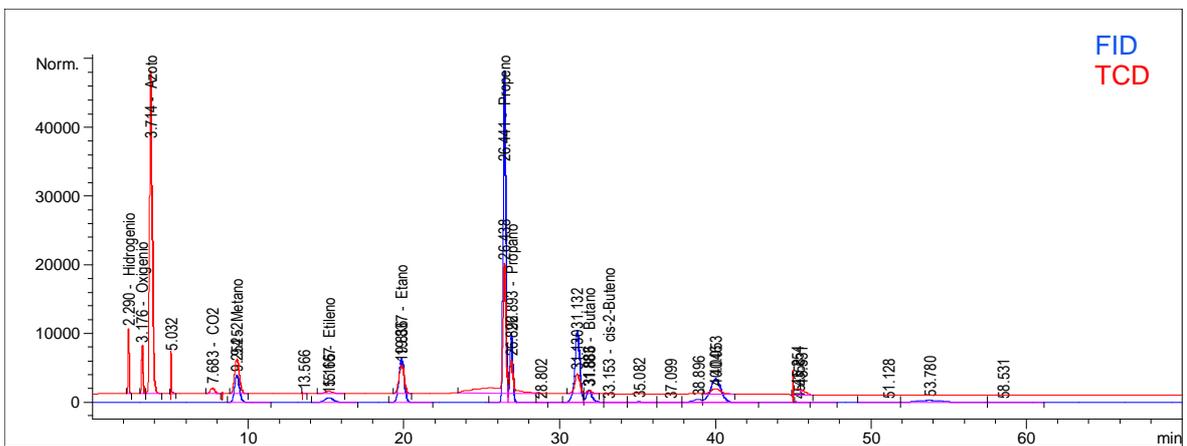


Figura C.5. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E5, analisada por GC.

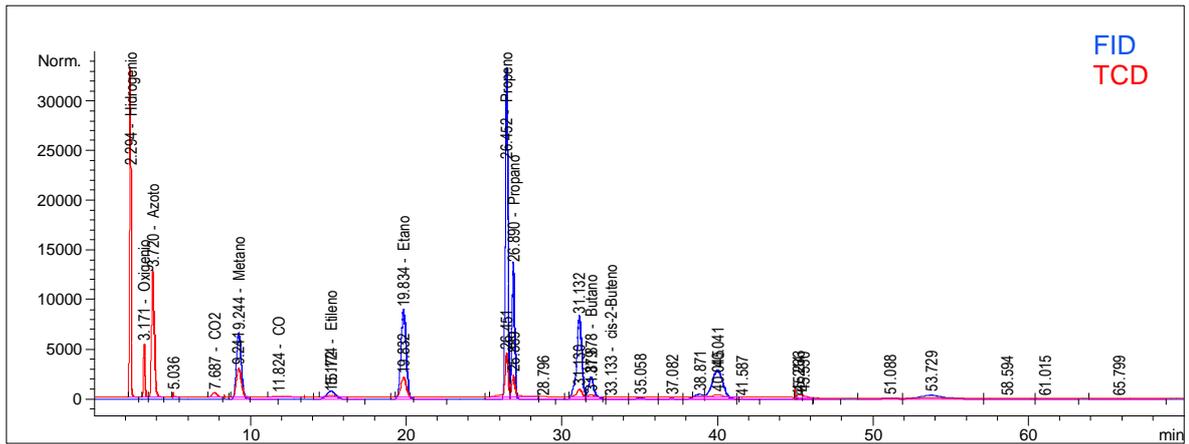


Figura C.6. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E6, analisada por GC.

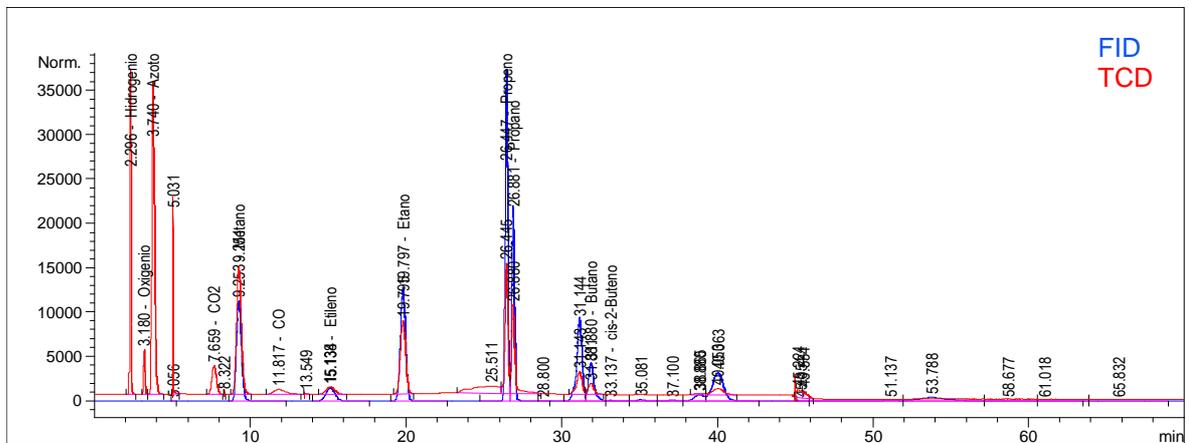


Figura C.7. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E7, analisada por GC.

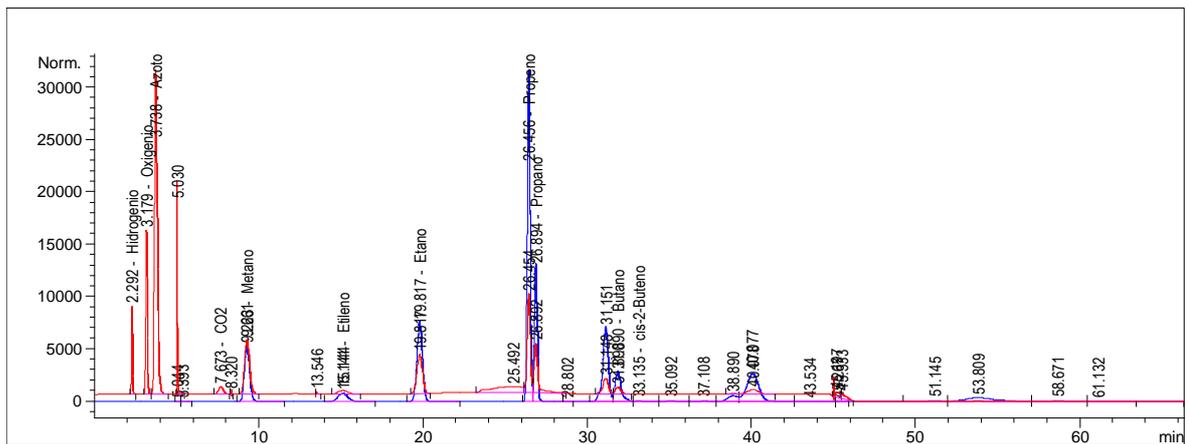


Figura C.8. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E8, analisada por GC.

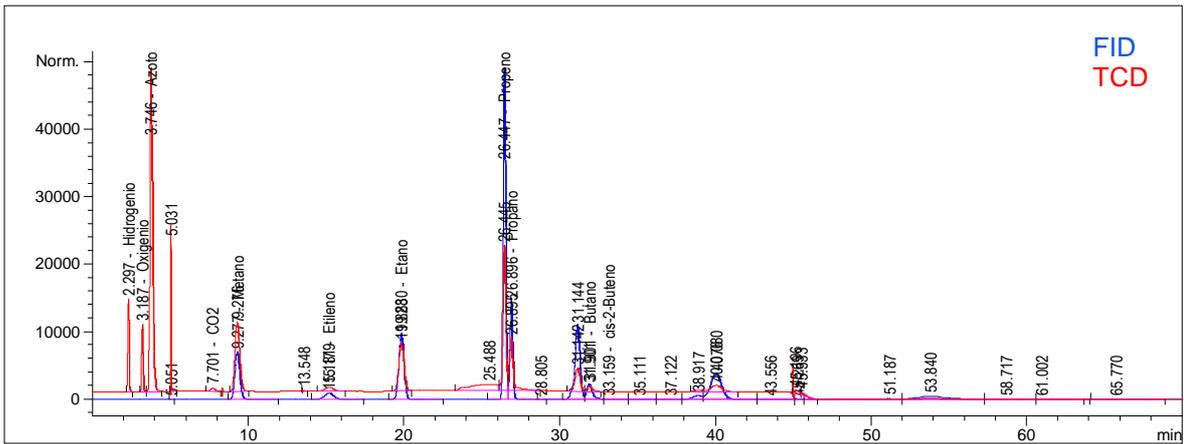


Figura C.9. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E9, analisada por GC.

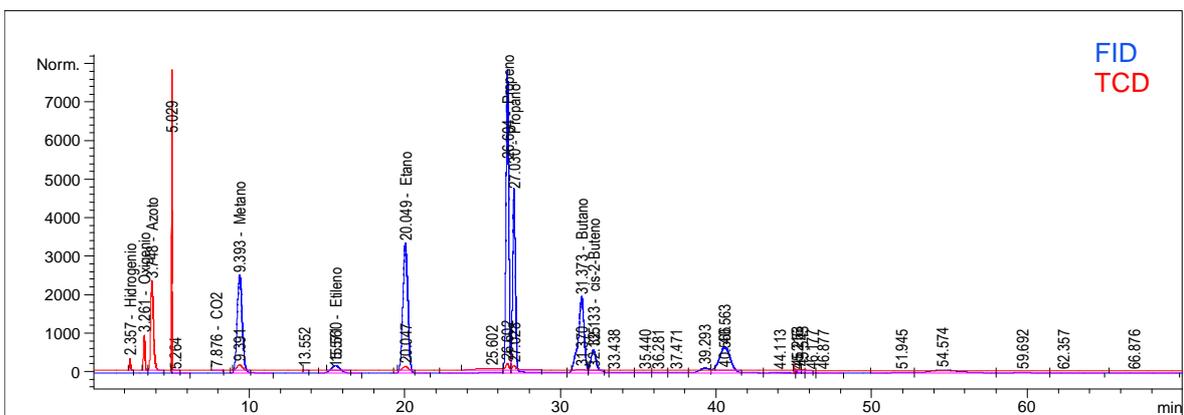


Figura C.10. Cromatograma da fase gasosa do ensaio E10, analisada por GC.

D • Destilação fraccionada e cromatogramas da fracção 1/fase líquida analisada por GC-MS**Tabela D.1 - Destilação fraccionada dos produtos líquidos de pirólise.**

	E1		E2		E3		E6		E8		E9		E10	
	V _d ⁱ (mL)	T (°C)	V _d (mL)	T (°C)										
Fracção 1	l _d ⁱⁱ	31			l _d	33	l _d	40	l _d	33	l _d	37	l _d	34
	5	71	l _d	30	5	79	5	68	5	70	5	70	5	64
	10	115	5	78	10	125	10	95	10	109	10	110	10	95
	15	145	10	123	15	144	15	129	15	134	15	142	15	122
	17		15	150	18	150	20	148	19	151	18	150	20	150
Fracção 2	20	168	20	188	20	162	25	172	25	203	20	171	25	178
	25	220	25	247	25	205	30	221	30	255	25	225	30	215
	30	272	30	291	30	256	35	272	35	298	30	285	35	258
	33	300	32	288	35	277	39	311			33	300	38	300

ⁱ Volume destiladoⁱⁱ Início da destilação, marcado pela descida da 1.^a gota**Tabela D.2 - Volumes obtidos para as duas fracções da fase líquida em todos os ensaios.**

Ensaio	Condições experimentais			V _{total} líquido (mL)	Fracção 1			Fracção 2		
	Tempo (min)	Temp. (°C)	Pressão N ₂ (MPa)		V _{dest} (mL)	V _{total} (mL)	% (v/v)	V _{dest} (mL)	V _{total} (mL)	% (v/v)
E1	10	400	0,34	109,7	17	37,3	34	16	35,1	32
E2	5	400	0,34	80,9	15	24,3	30	19	30,7	38
E3	15	400	0,34	117,9	18	42,4	36	18	42,4	36
E6	10	430	0,34	109,9	20	44,0	40	19	41,8	38
E8	10	400	0,21	125,1	19	47,5	38	16	40,0	32
E9	10	400	1,03	87,0	18	31,3	36	15	26,1	30
E10	10	400	1,72	102,9	20	41,2	40	18	37,0	36

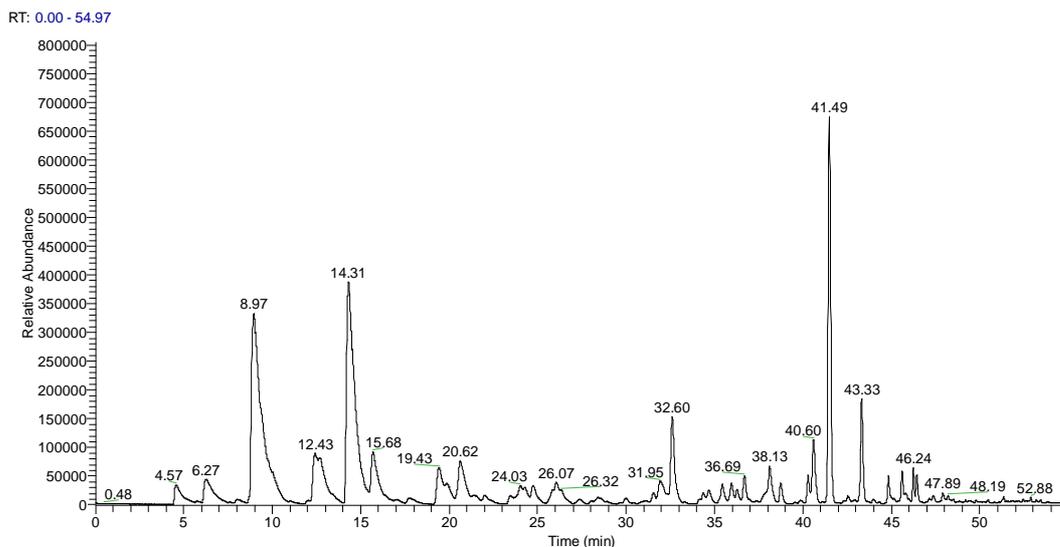


Figura D.1. Cromatograma da fração 1/fase líquida do ensaio E1, analisada por GC-MS.

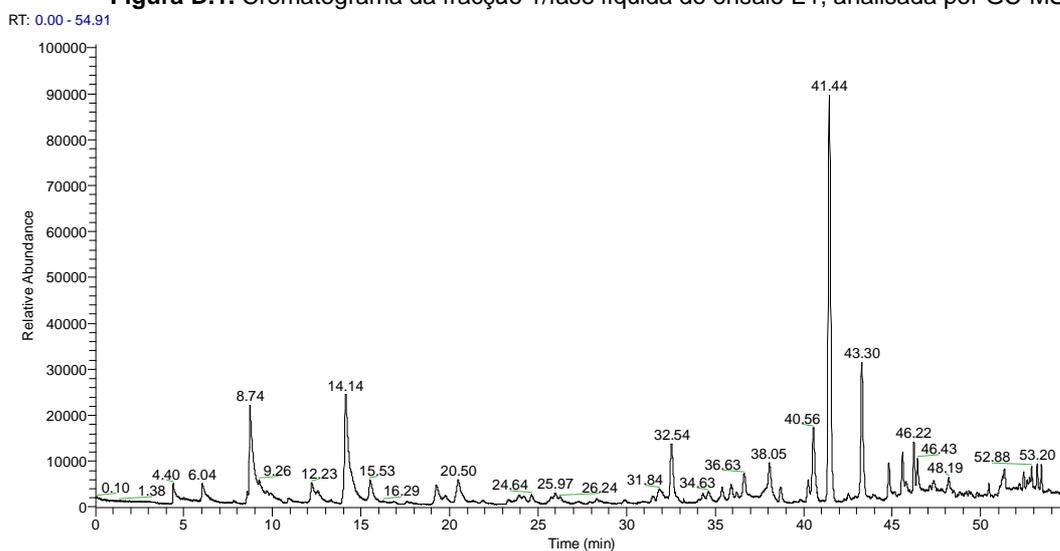


Figura D.2. Cromatograma da fração 1/fase líquida do ensaio E2, analisada por GC-MS.

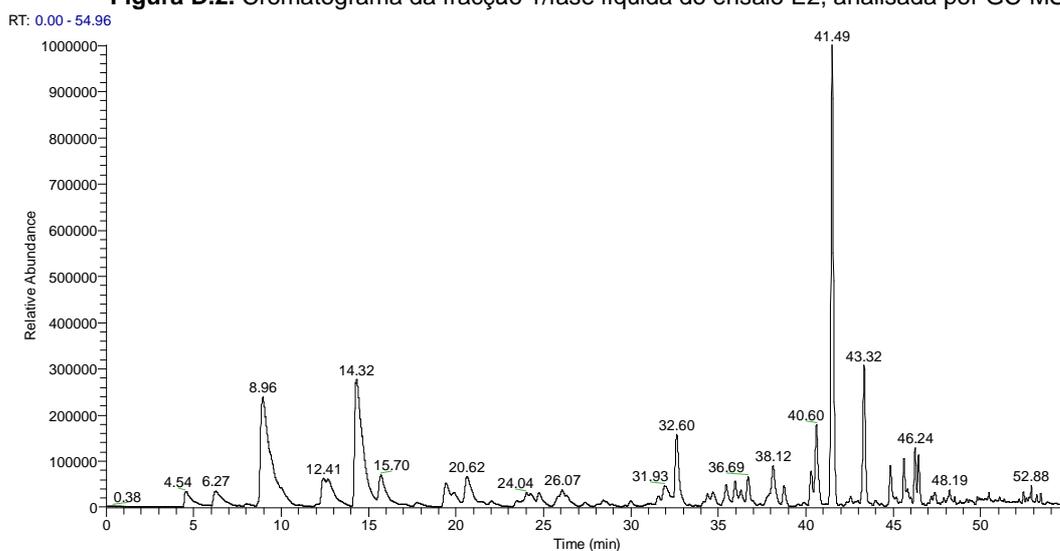


Figura D.3. Cromatograma da fração 1/fase líquida do ensaio E3, analisada por GC-MS.

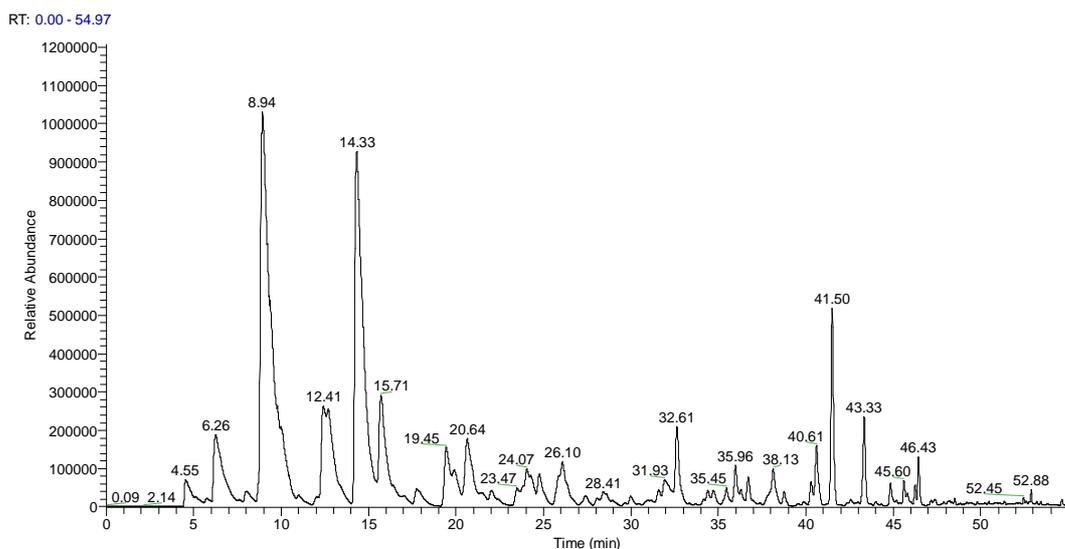


Figura D.4. Cromatograma da fração 1/fase líquida do ensaio E6, analisada por GC-MS.

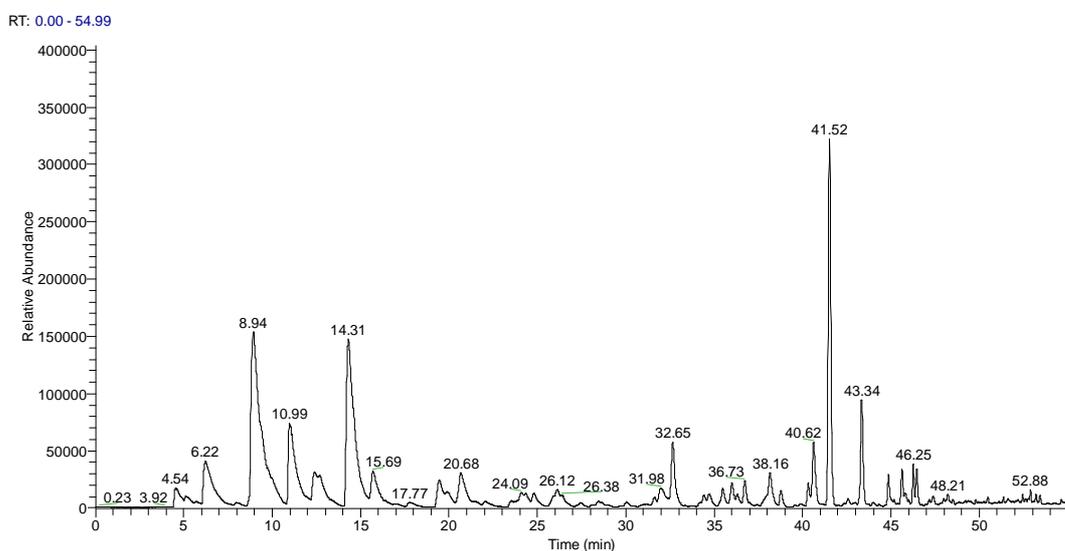


Figura D.5. Cromatograma da fração 1/fase líquida do ensaio E8, analisada por GC-MS.

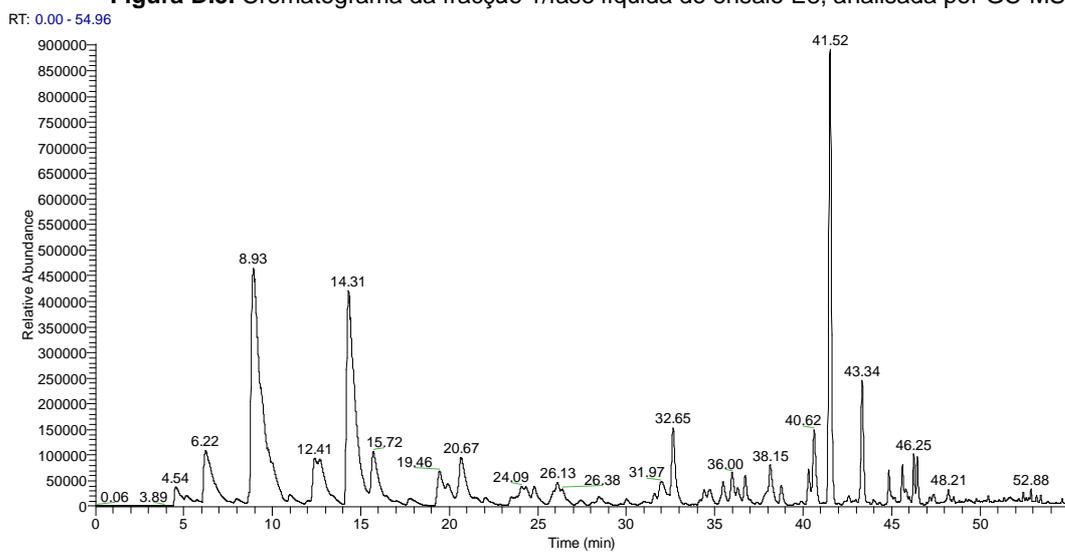


Figura D.6. Cromatograma da fração 1/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-MS.

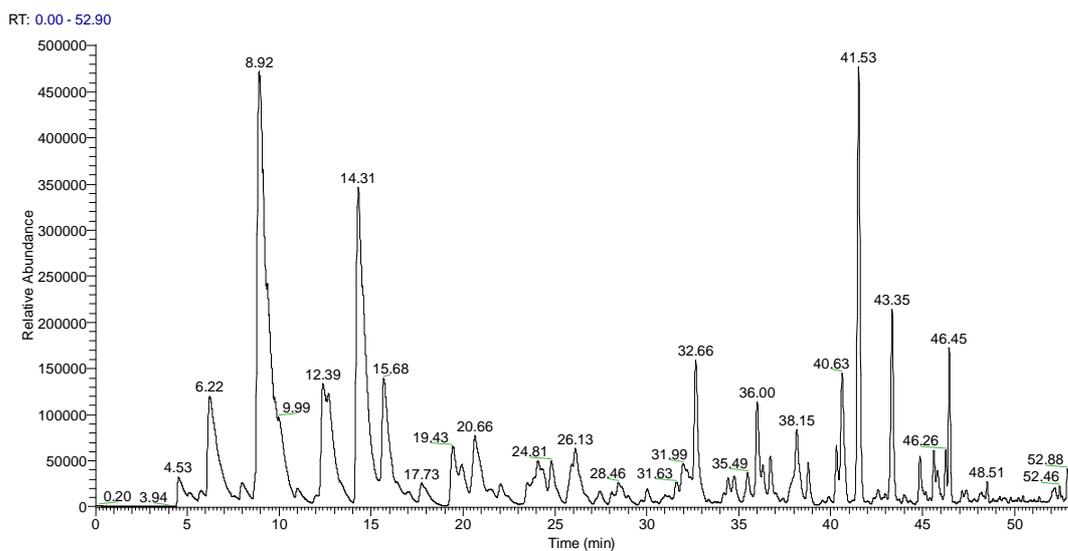


Figura D.7. Cromatograma da fracção 1/fase líquida do ensaio E10, analisada por GC-MS.

E - Cromatogramas da fracção 2/fase líquida analisada por GC-MS e GC-FID

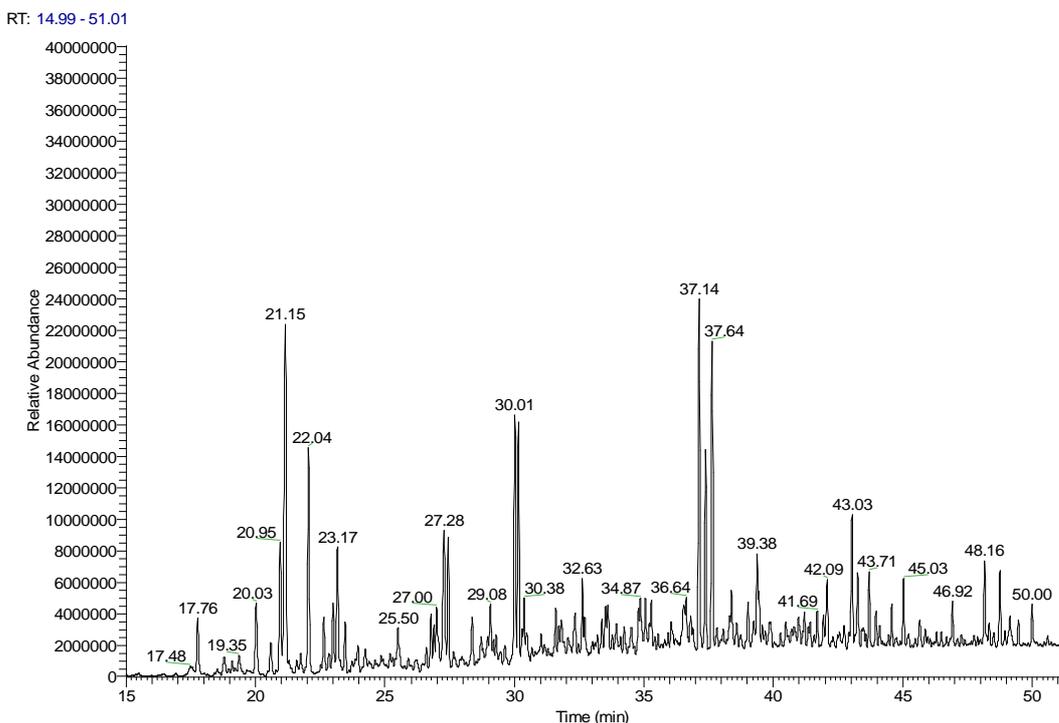


Figura E.1. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E1, analisada por GC-MS.

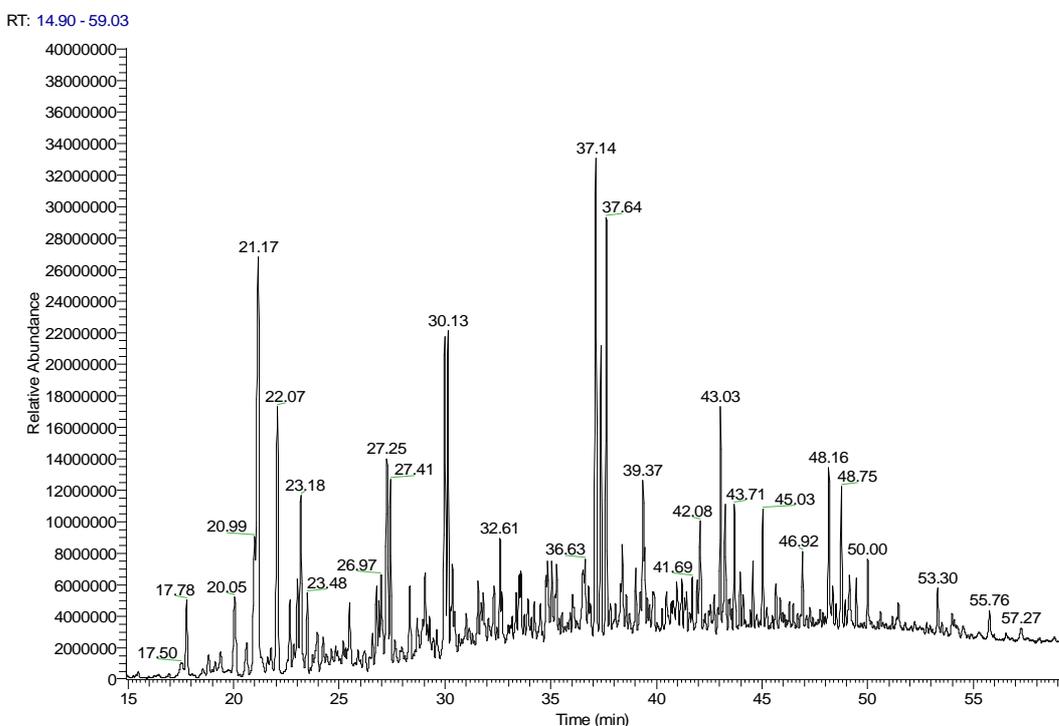


Figura E.2. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E2, analisada por GC-MS.

RT: 14.96 - 59.03

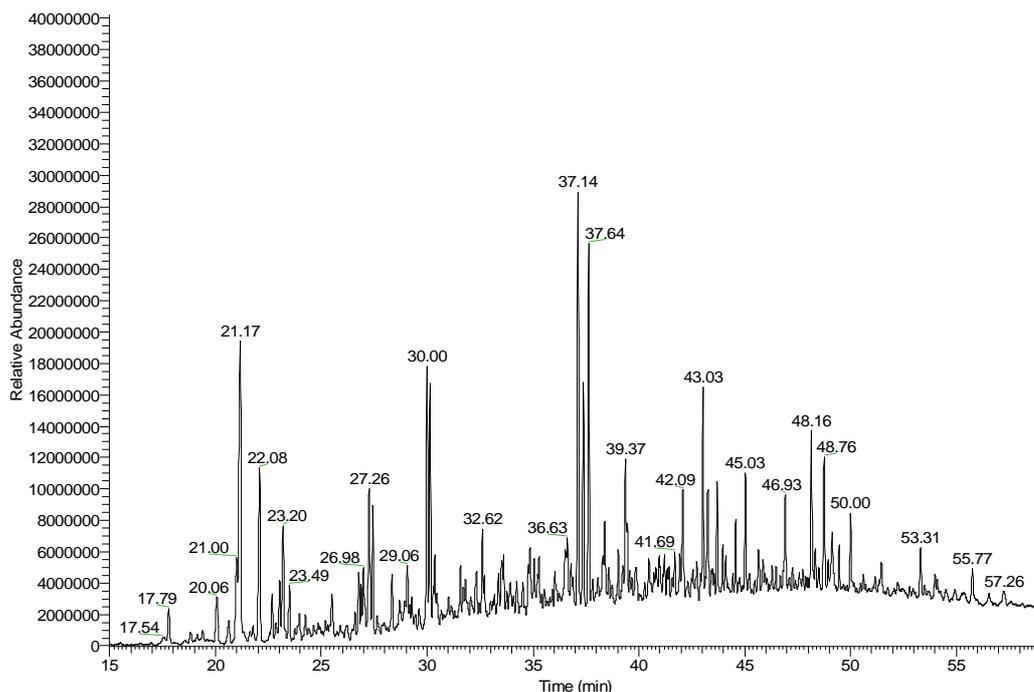


Figura E.3. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E3, analisada por GC-MS.

RT: 14.95 - 59.00

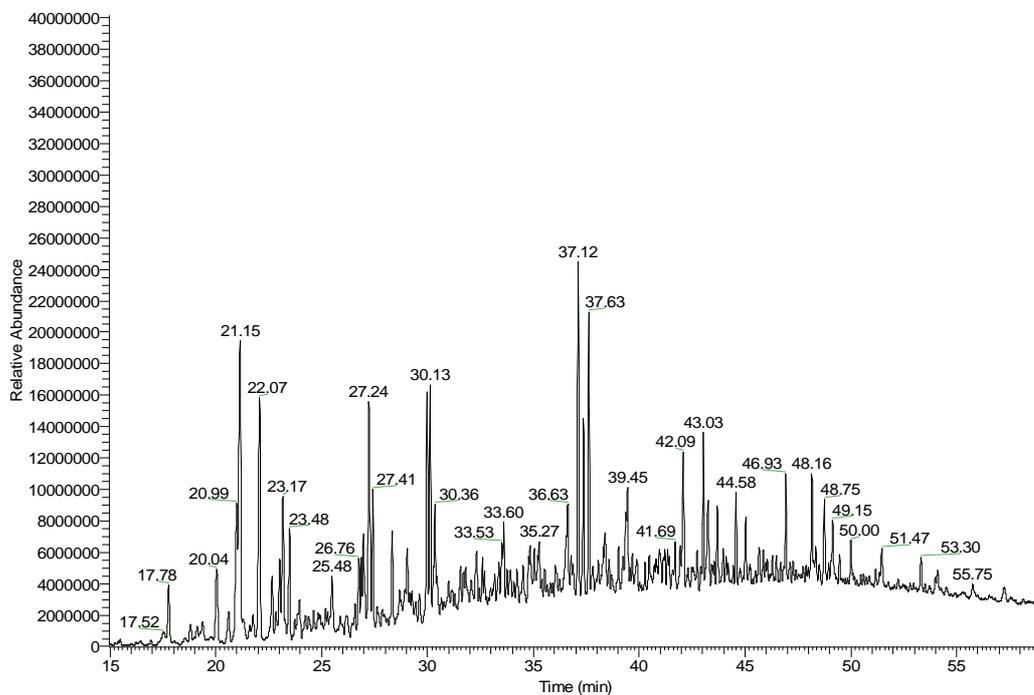


Figura E.4. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E6, analisada por GC-MS.

RT: 14.95 - 59.00

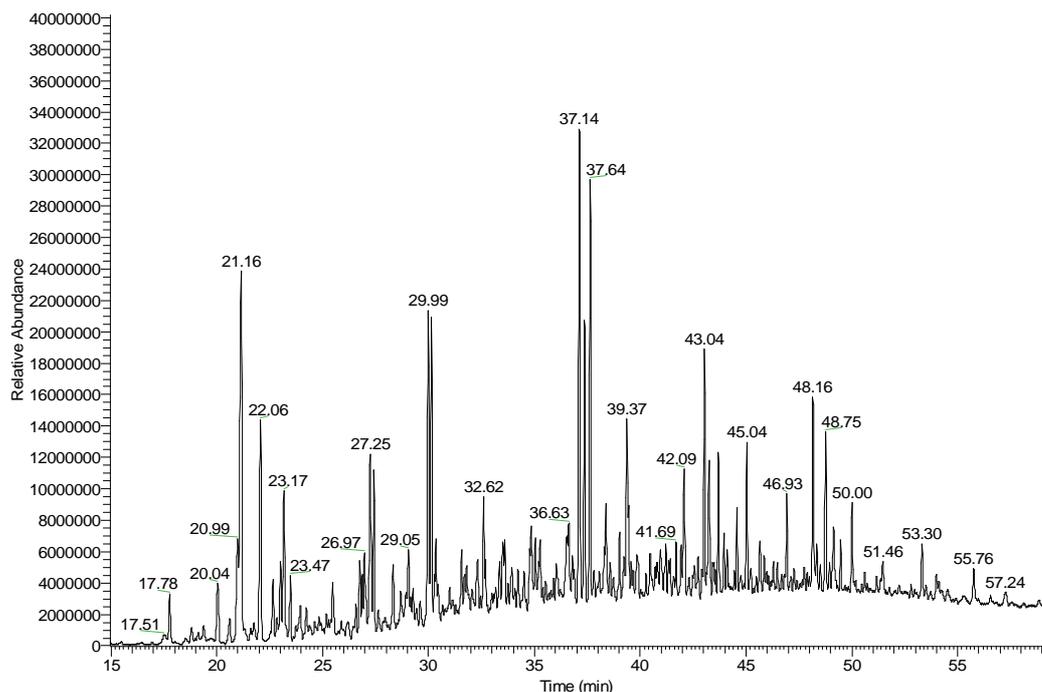


Figura E.5. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E8, analisada por GC-MS.

RT: 14.95 - 59.01

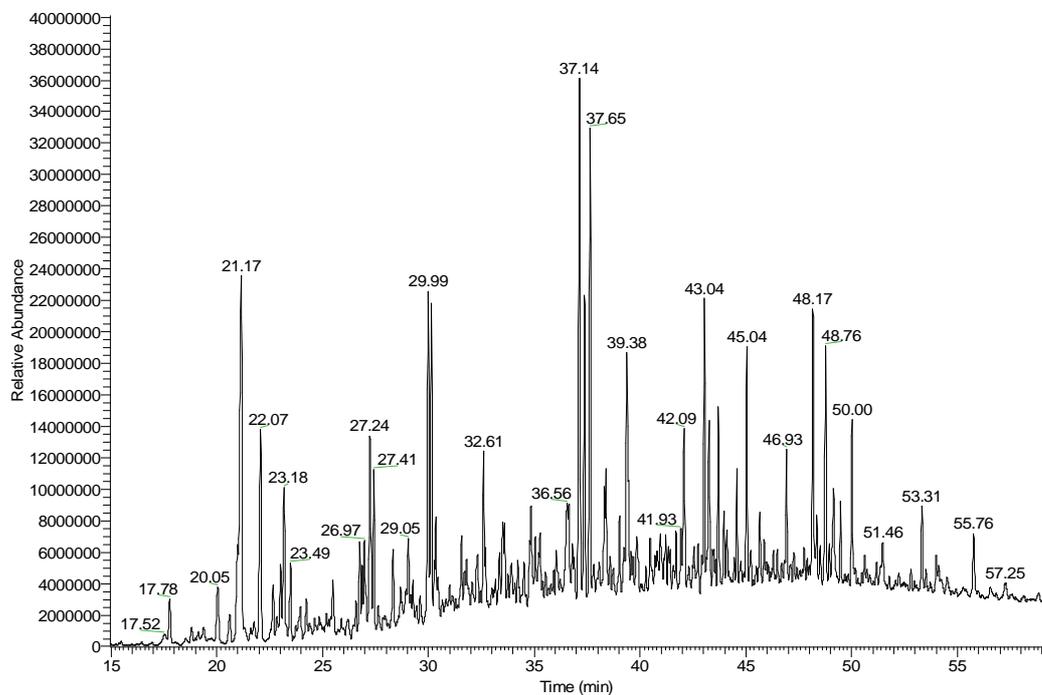


Figura E.6. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-MS.

RT: 14.95 - 59.00

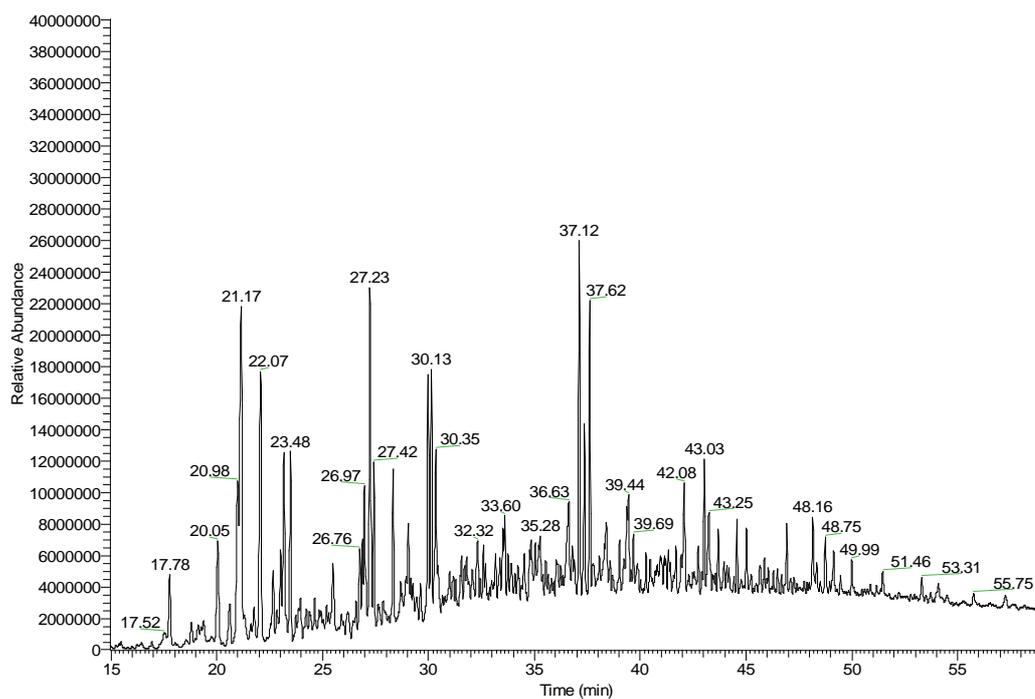


Figura E.7. Cromatograma da fração 2/fase líquida do ensaio E10, analisada por GC-MS.

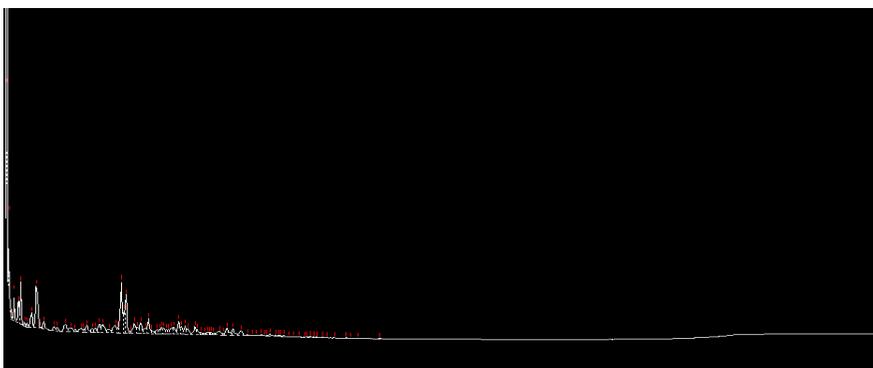


Figura E.8. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E1, analisada por GC-FID.

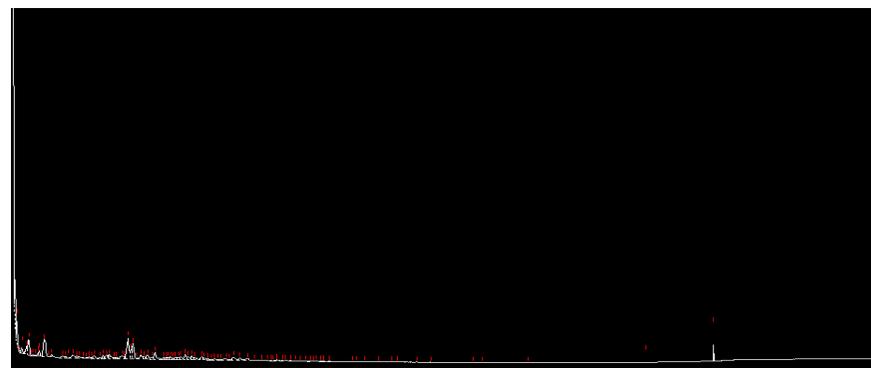


Figura E.9. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E2, analisada por GC-FID.

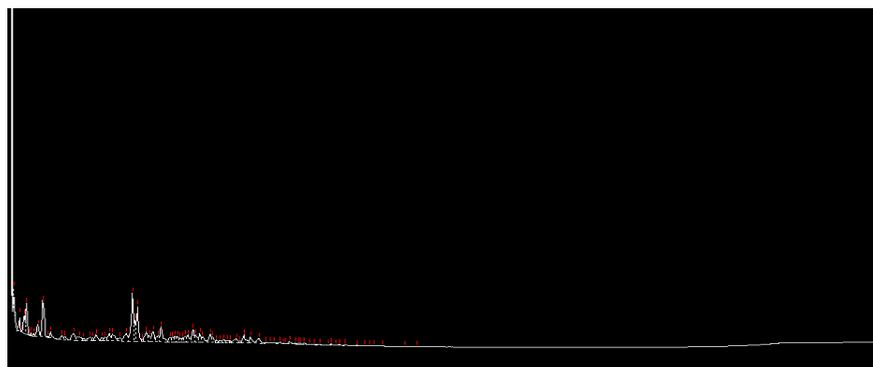


Figura E.10. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E3, analisada por GC-FID.

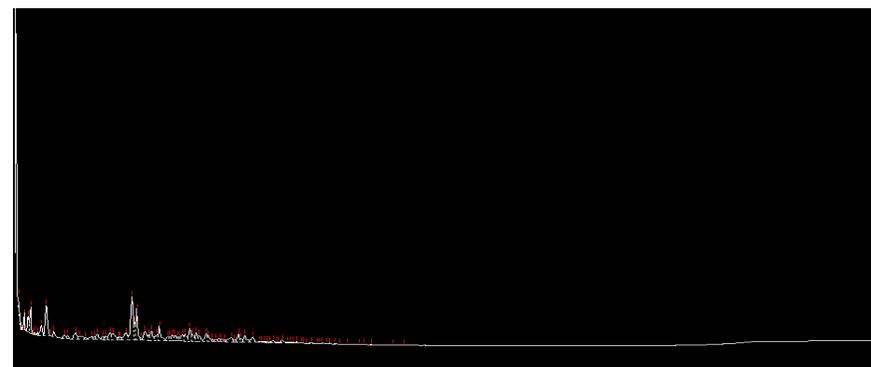


Figura E.11. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E8, analisada por GC-FID.

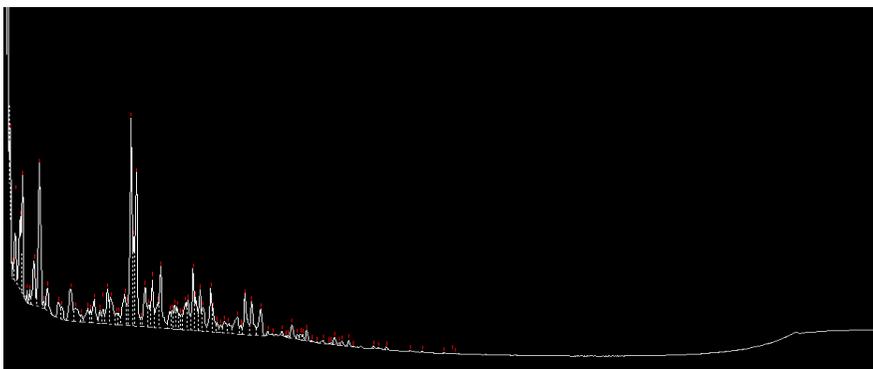


Figura E.12. Cromatograma da fracção 2/fase líquida do ensaio E9, analisada por GC-FID.

F ▪ Cromatogramas dos líquidos de extracção analisados por GC-FID

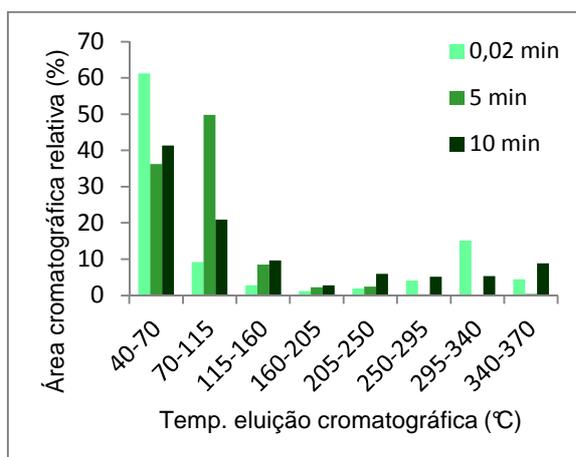


Figura F.1. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com THF, considerando tempo de reacção, para ensaios realizados com temperatura de reacção e pressão inicial de N₂ de 400°C e 0,34 MPa, respectivamente.

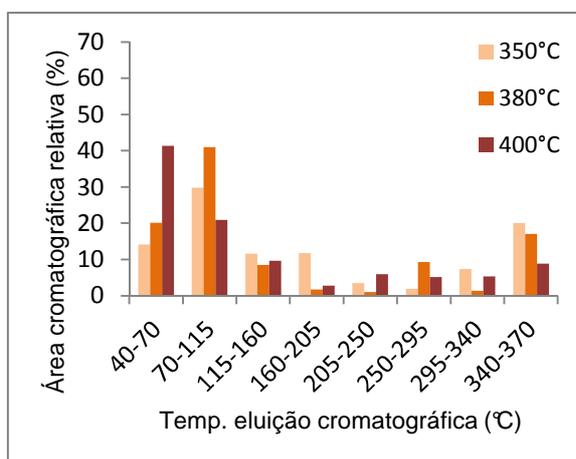


Figura F.2. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com THF, considerando temperatura de reacção, para ensaios realizados com tempo de reacção e pressão inicial de N₂ de 10 min e 0,34 MPa, respectivamente.

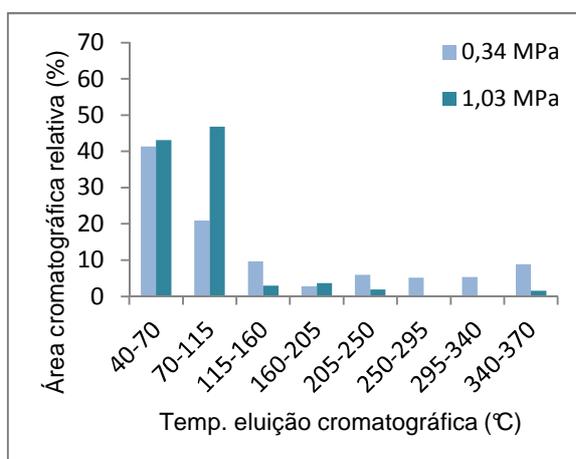


Figura F.3. Perfil de temperatura de eluição cromatográfica dos líquidos de extracção com THF, considerando pressão inicial de N₂, para ensaios realizados com tempo e temperatura de reacção de 10 min e 400°C, respectivamente.

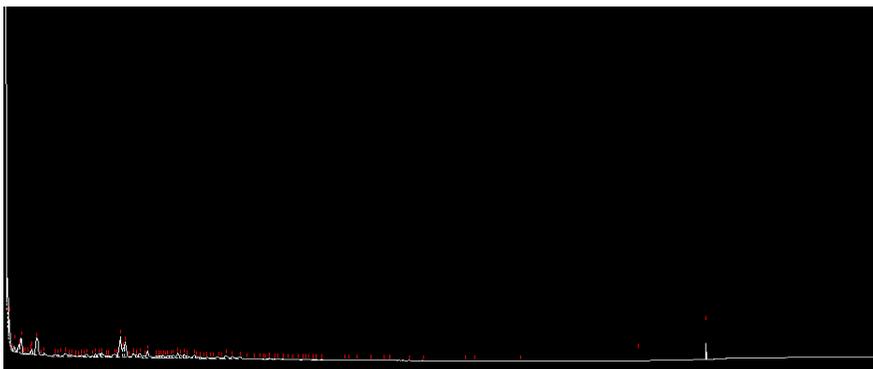


Figura F.4. Cromatograma do líquido de extração com DCM do ensaio E1, analisado por GC-FID.

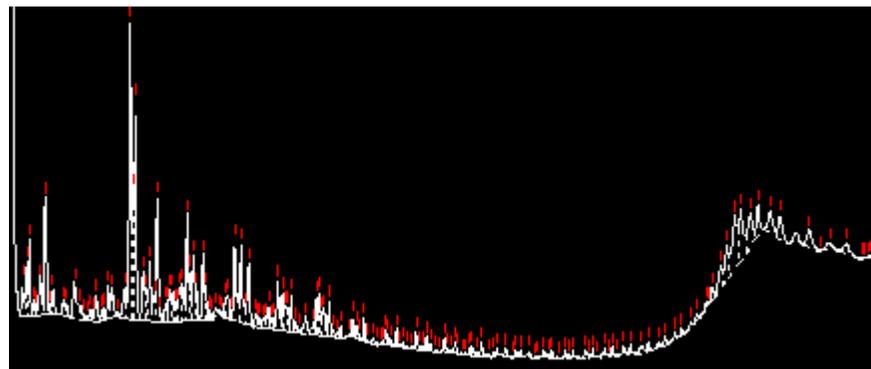


Figura F.5. Cromatograma do líquido de extração com DCM do ensaio E2, analisado por GC-FID.

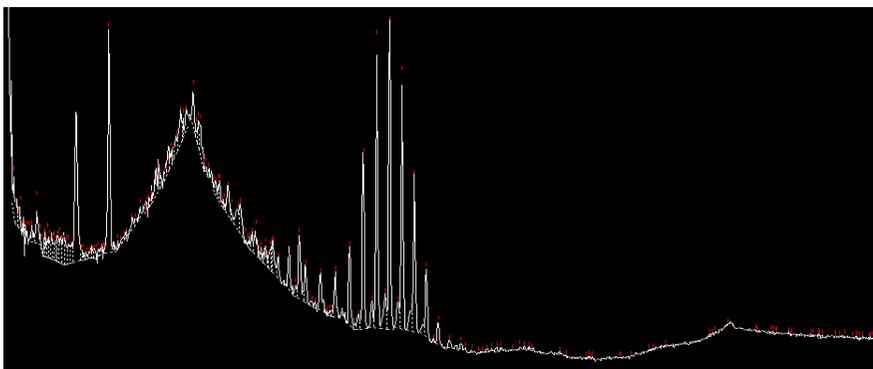


Figura F.6. Cromatograma do líquido de extração com DCM do ensaio E7, analisado por GC-FID.

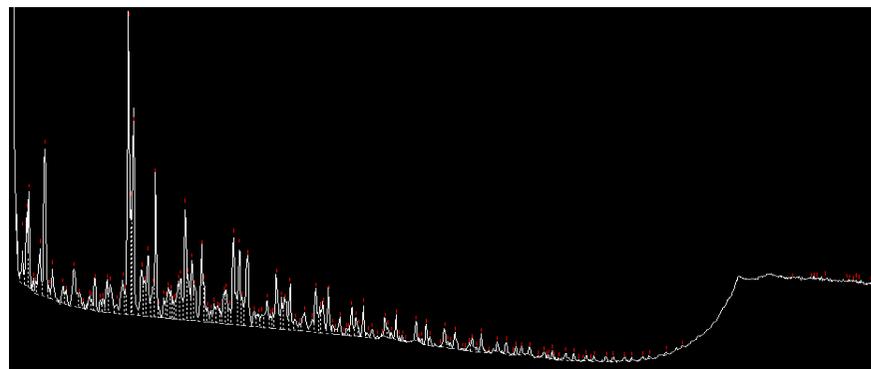


Figura F.7. Cromatograma do líquido de extração com DCM do ensaio E9, analisado por GC-FID.

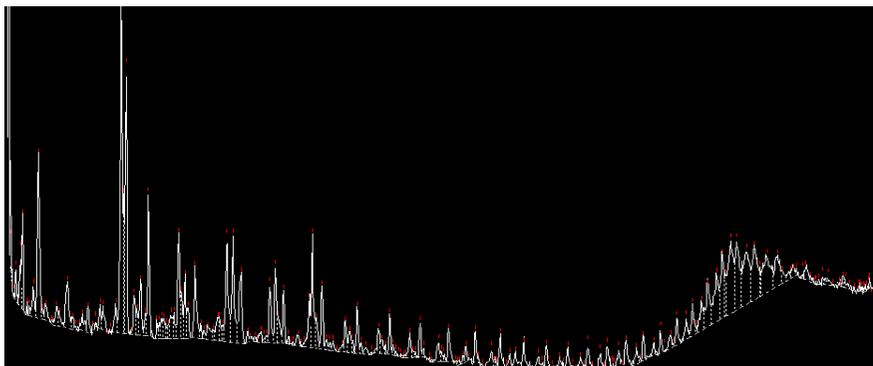


Figura F.8. Cromatograma do líquido de extração com DCM do ensaio E10, analisado por GC-FID.

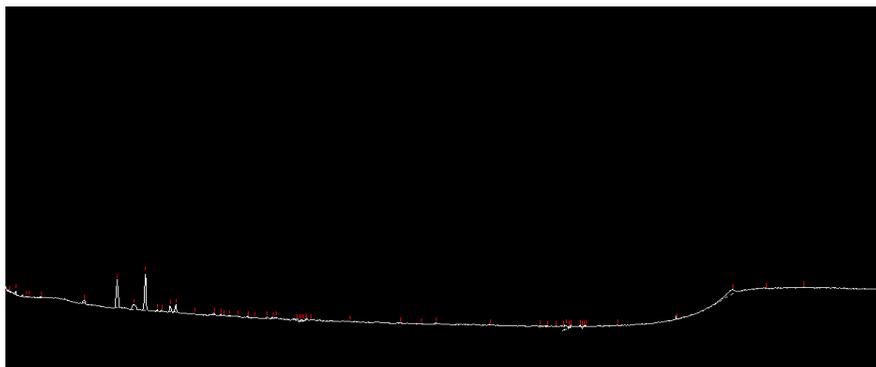


Figura F.9. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E1, analisado por GC-FID.

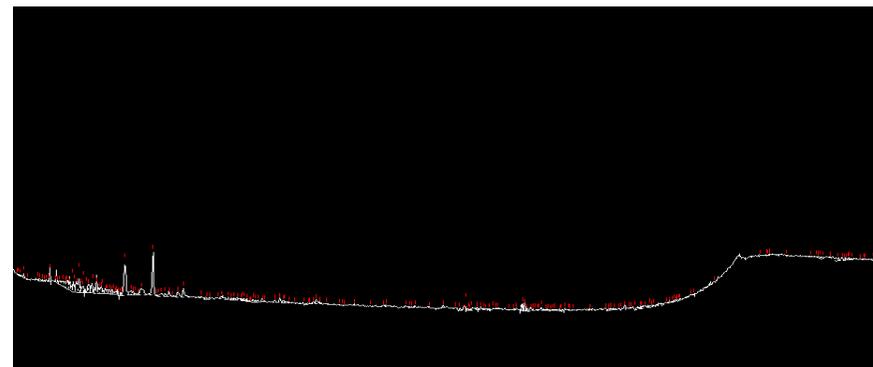


Figura F.10. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E2, analisado por GC-FID.

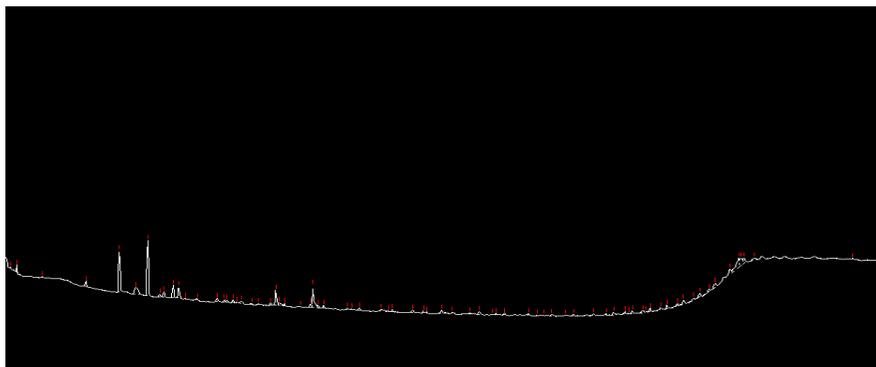


Figura F.11. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E4, analisado por GC-FID.

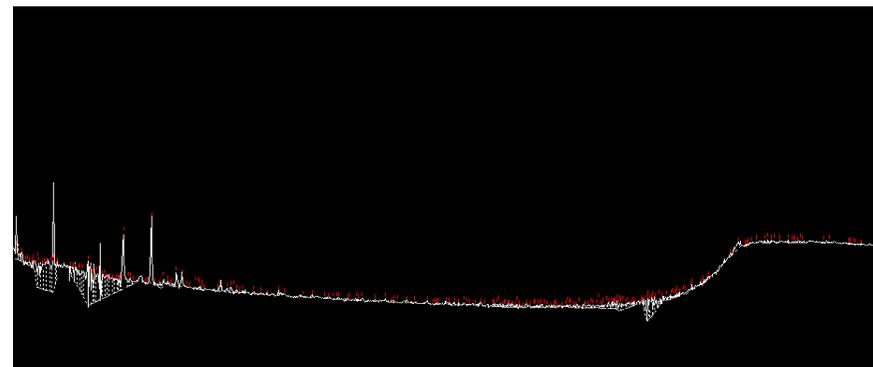


Figura F.12. Cromatograma do líquido de extracção com THF do ensaio E5, analisado por GC-FID.

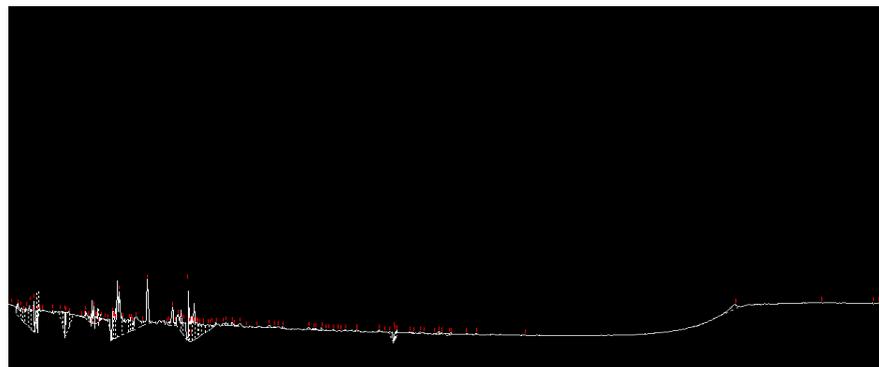


Figura F.13. Cromatograma do líquido de extração com THF do ensaio E7, analisado por GC-FID.

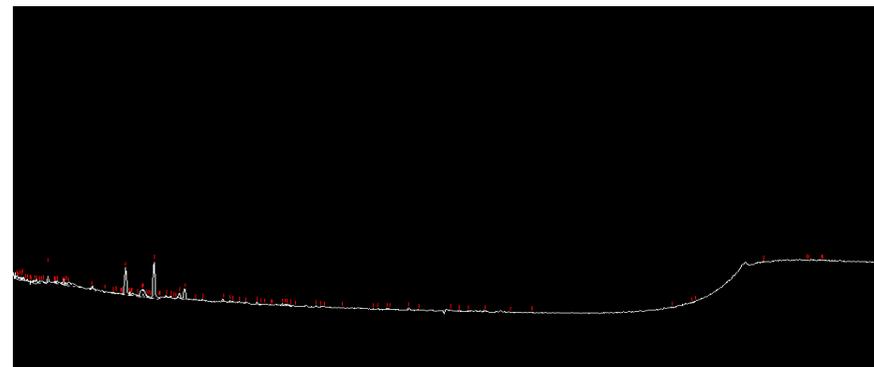


Figura F.14. Cromatograma do líquido de extração com THF do ensaio E9, analisado por GC-FID.