



## **Filipe Manuel Ramos Paradela**

Licenciado em Engenharia Química

Mestre em Bioenergia

# **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa**

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em  
Engenharia Química e Bioquímica

- Orientadora: Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Co-Orientadora: Doutora Maria Filomena de Jesus Pinto, Investigadora Principal, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia
- Co-Orientador: Doutor Ibrahim Kadri Gulyurtlu, Investigador Coordenador, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Júri:

- Presidente: Doutor Manuel José Teixeira Carrondo, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Arguentes: Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa  
Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro
- Vogais: Doutor Luís Miguel Palma Madeira, Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa  
Doutora Maria Filomena de Jesus Pinto, Investigadora Principal, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia  
Doutor Ibrahim Kadri Gulyurtlu, Investigador Coordenador, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2012**





## **Filipe Manuel Ramos Paradela**

Licenciado em Engenharia Química

Mestre em Bioenergia

# **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa**

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-Orientadora: Doutora Maria Filomena de Jesus Pinto, Investigadora Principal, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Co-Orientador: Doutor Ibrahim Kadri Gulyurtlu, Investigador Coordenador, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Júri:

Presidente: Doutor Manuel José Teixeira Carrondo, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguentes: Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa  
Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais: Doutor Luís Miguel Palma Madeira, Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa  
Doutora Maria Filomena de Jesus Pinto, Investigadora Principal, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia  
Doutor Ibrahim Kadri Gulyurtlu, Investigador Coordenador, Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia



“Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa”

Copyright: Filipe Paradela, FCT/UNL, UNL

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**

Gostaria de agradecer à Doutora Filomena Pinto e ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu da Unidade Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia e à Professora Ana Maria Ramos do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa pela orientação do trabalho, disponibilidade, e pela revisão criteriosa da dissertação.

À Doutora Paula Costa, ao Doutor Miguel Miranda e à Mestre Marina Guerreiro pelo auxílio na parte experimental e pelos conhecimentos adquiridos ao trabalhar com eles.

Aos colegas da UEZ do LNEG que de algum modo colaboraram na realização deste trabalho.

Ao Paulo Lourenço pelo apoio na parte gráfica.

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

Este trabalho foi financiado pela FCT-MCES através da bolsa nº SFRH / BD / 41406 / 2007.



## SUMÁRIO

As sociedades modernas encontram-se fortemente dependentes de fontes de energia fósseis, o que poderá ter consequências graves num futuro próximo se não forem adotadas medidas que permitam diminuir esta situação. Outra vertente problemática, atual, é a elevada produção de resíduos e o seu deficiente reaproveitamento.

O presente trabalho procurou integrar o tratamento de três tipos de resíduos pelo processo de pirólise com o objetivo da sua valorização.

A adição de uma mistura dos principais plásticos presentes nos resíduos sólidos urbanos permitiu melhorar a pirólise de biomassa e de borracha de pneu em condições de pirólise descontínua. Obtiveram-se, deste modo, produtos líquidos com conteúdo energético apreciável, semelhante ao do gasóleo de aquecimento, bem como gases com poder calorífico superior ao do gás de cidade e sólidos com conteúdo energético superior ao de alguns carvões.

Foi estudada a influência das condições operatórias no rendimento e composição das frações de produtos obtidos (gases, líquidos e sólidos). Verificou-se que o teor de plástico na mistura inicial foi a condição que mais afetou os resultados, favorecendo a formação de líquidos e de hidrocarbonetos gasosos. O aumento do tempo de reação favoreceu a produção de gases e o seu teor em alcanos. O acréscimo deste parâmetro também promoveu a produção de líquidos mais leves e com maior teor de alcanos. O aumento da temperatura de reação diminuiu o rendimento da fração líquida promovendo o de sólidos e de gases e aumentou a produção de alcanos nos gases. Obtiveram-se líquidos com menor resíduo da destilação e maior teor de alcanos. A pressão inicial favoreceu a produção de alcanos gasosos.

O estudo da otimização das condições experimentais, através da implementação de um plano fatorial de ensaios, revelou que a produção de líquidos totais (líquidos diretamente decantados da autoclave mais os líquidos adsorvidos nos sólidos, recuperados por extração) é maximizada por uma temperatura de reação de 350°C, uma pressão inicial de azoto de 0,2 MPa e um tempo de reação de 30 minutos obtendo-se nestas condições um rendimento de 91,2%, enquanto que a produção máxima dos líquidos decantados ocorre quando se utiliza uma temperatura de 450°C, 18 minutos de reação e a pressão de 0,8 MPa de azoto inicial, produzindo 55,3% de líquidos decantados.

Numa última fase do trabalho foi realizado um estudo cinético das reações ocorridas durante o processo de pirólise. Foi proposto um modelo de mecanismo que melhor se ajustou aos resultados experimentais e calculados os parâmetros cinéticos dos diferentes passos envolvidos.

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



## ABSTRACT

Modern societies are heavily dependent on fossil fuels, which could have serious consequences in the near future if appropriate measures to solve this situation are not taken. Another problematic aspect is the high production of waste and its poor management.

The present study sought to integrate the treatment of three types of waste by the pyrolysis process with the aim of their valorization.

The addition of a mixture of the main plastics present in solid waste has enhanced pyrolysis of biomass and rubber tires under conditions of slow pyrolysis. It was thus able to obtain liquid products with appreciable energy content, similar to heating oil, gases with gross calorific value around of city gas and solids with higher energy content than of certain coals.

The influence of operating conditions on the yield and composition of the fractions of products (gases, liquids and solids) was studied. It was found that the amount of plastic in the initial mixture is the condition that affected the results, favoring the formation of liquid and gaseous hydrocarbons. The increase in reaction time increased the yield of gas and its content of alkanes, and promoted the production of lighter liquids with higher content of alkanes. Increasing the reaction temperature decreased the yield of the liquid fraction, promoting the formation of solids and gases, and increased the production of gaseous alkanes. It was obtained liquids with less distillation residue and higher alkane content. The initial pressure favors the production of gaseous alkanes

The study of the optimization of experimental conditions, through the implementation of a experimental design, revealed that the production of total liquids (liquid decanted directly from the autoclave plus liquids adsorbed on solid, recovered by extraction) is maximized by a reaction temperature of 350 °C, an initial pressure of nitrogen 0,2 MPa and a reaction time of 30 minutes, resulting in a yield of 91,2%, while the maximum production of decanted liquids occurs when using a temperature of 450 °C, 18 minutes of reaction time and an initial nitrogen pressure of 0,8 MPa, yielding 55,3% of decanted liquids.

The final phase of the work was a kinetic study of the reactions occurring during the pyrolysis process. A model mechanism that best fit the experimental data was proposed and the kinetic parameters of the different steps involved were calculated.

**Keywords:** Pyrolysis, plastics, biomass, tires, waste.



## ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Sumário.....	iii
Abstract.....	v
Índice.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xxi
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xxiii
Lista de Conversões.....	xxv
<b>1. ENQUADRAMENTO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 APRESENTAÇÃO E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 SITUAÇÃO ENERGÉTICA ATUAL.....</b>	<b>1</b>
1.2.1 SITUAÇÃO MUNDIAL.....	1
1.2.2 SITUAÇÃO EM PORTUGAL .....	3
<b>1.3 NECESSIDADE DE NOVAS FONTES DE ENERGIA .....</b>	<b>5</b>
<b>2. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 RESÍDUOS PLÁSTICOS.....</b>	<b>7</b>
2.1.1 CONSUMO DOS PRINCIPAIS TIPOS DE PLÁSTICO .....	8
2.1.2 QUANTITATIVOS EM PORTUGAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	9
2.1.3 QUANTITATIVOS DE RESÍDUOS PLÁSTICOS .....	10
<b>2.2 RESÍDUOS DE BIOMASSA.....</b>	<b>13</b>
2.2.1 QUANTITATIVOS .....	15
<b>2.3 RESÍDUOS DE BORRACHA DE PNEUS .....</b>	<b>18</b>
2.3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO .....	18
2.3.2 QUANTITATIVOS .....	19
<b>2.4 ALTERNATIVAS DE DESTINO FINAL DE RESÍDUOS .....</b>	<b>20</b>
2.4.1 DEPOSIÇÃO EM ATERRO.....	20
2.4.2 VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA .....	20
2.4.3 RECICLAGEM FÍSICA .....	21
2.4.3.1 Códigos de Identificação de Plásticos.....	21
2.4.4 RECICLAGEM BIOLÓGICA.....	22
2.4.4.1 Compostagem.....	22
2.4.4.2 Digestão Anaeróbia.....	22
2.4.5 RECICLAGEM TERMOQUÍMICA .....	23
2.4.5.1 Gasificação .....	23
2.4.5.2 Liquefação Direta .....	24
2.4.5.3 Liquefação Indireta.....	24

2.4.5.4	Pirólise .....	25
<b>2.5</b>	<b>PIRÓLISE DE RESÍDUOS.....</b>	<b>25</b>
2.5.1	INTRODUÇÃO .....	25
2.5.2	TIPOS DE PIRÓLISE.....	27
2.5.3	MECANISMO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS DE ADIÇÃO .....	28
2.5.3.1	Polietileno .....	30
2.5.3.2	Polipropileno .....	34
2.5.3.3	Poliestireno .....	36
2.5.3.4	Misturas de plásticos .....	38
2.5.4	PIRÓLISE DE BIOMASSA VEGETAL .....	41
2.5.5	PIRÓLISE DE BORRACHA DE PNEUS.....	45
2.5.6	PIRÓLISE DE MISTURAS DE RESÍDUOS .....	49
2.5.7	PROCESSOS UTILIZADOS COMERCIALMENTE .....	53
<b>2.6</b>	<b>DESENHO DE EXPERIÊNCIAS (PFE) .....</b>	<b>55</b>
2.6.1	CONCEITOS E METODOLOGIA .....	55
2.6.2	FUNÇÃO E SUPERFÍCIES DE RESPOSTA .....	56
2.6.2.1	Níveis de fatores e normalização.....	57
2.6.2.2	Plano fatorial de ensaios para o caso em estudo .....	58
2.6.2.3	Efeito dos fatores .....	59
2.6.3	ANÁLISE DA VARIÂNCIA .....	61
2.6.4	ANÁLISE DA CURVATURA DO MODELO, AJUSTE AO MODELO QUADRÁTICO E PLANO COMPOSTO CENTRAL .....	64
2.6.5	DIREÇÃO DE PESQUISA E OTIMIZAÇÃO DA VARIÁVEL RESPOSTA.....	66
<b>2.7</b>	<b>JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO .....</b>	<b>69</b>
<b>3.</b>	<b><u>PARTE EXPERIMENTAL .....</u></b>	<b><u>71</u></b>
<b>3.1</b>	<b>MATERIAIS UTILIZADOS.....</b>	<b>71</b>
<b>3.2</b>	<b>ENSAIOS DE PIRÓLISE .....</b>	<b>73</b>
3.2.1	AUTOCLAVE DE 1 LITRO .....	73
3.2.2	CONJUNTO DE REATORES DESCONTÍNUOS PARR 0.16L.....	75
<b>3.3</b>	<b>ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS.....</b>	<b>77</b>
3.3.1	GASES.....	77
3.3.1.1	Medição da Massa Volúmica.....	77
3.3.1.2	Cromatografia gasosa .....	78
3.3.2	LÍQUIDOS E SÓLIDOS.....	79
<b>4.</b>	<b><u>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</u></b>	<b><u>83</u></b>
<b>4.1</b>	<b>ENSAIOS DE PIRÓLISE .....</b>	<b>83</b>
4.1.1	CURVAS DE PRESSÃO E TEMPERATURA.....	83
4.1.2	COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS GASOSOS, PCS E IW .....	86
4.1.3	COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS .....	87

<b>4.2</b>	<b>ENSAIOS DE REPRODUTIBILIDADE.....</b>	<b>93</b>
4.2.1	COMPOSIÇÃO DOS LÍQUIDOS E GASES.....	94
<b>4.3</b>	<b>EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>98</b>
4.3.1	EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA.....	98
4.3.2	EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO.....	109
4.3.3	EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	117
4.3.4	EFEITO DA PRESSÃO INICIAL DE ENSAIO.....	125
<b>4.4</b>	<b>PLANO FATORIAL DE ENSAIOS.....</b>	<b>134</b>
4.4.1	VARIÁVEL DEPENDENTE A MAXIMIZAR.....	134
4.4.2	PRIMEIRO PLANO FATORIAL.....	134
4.4.2.1	Análise da resposta obtida.....	135
4.4.2.1	Líquidos totais.....	135
4.4.2.2	Líquidos decantados.....	149
4.4.2.3	Composição dos gases.....	150
4.4.2.4	Composição dos líquidos.....	151
4.4.3	SEGUNDO PLANO FATORIAL.....	156
4.4.3.1	Análise da resposta obtida.....	156
4.4.3.2	Líquidos totais.....	158
4.4.3.3	Líquidos decantados.....	159
4.4.3.4	Composição dos gases.....	172
4.4.3.5	Composição dos líquidos.....	173
<b>4.5</b>	<b>ANÁLISE DE SINERGIAS NA MISTURA DE RESÍDUOS.....</b>	<b>178</b>
<b>4.6</b>	<b>ESTUDOS CINÉTICOS.....</b>	<b>180</b>
4.6.1	RENDIMENTOS.....	183
4.6.2	COMPOSIÇÃO DOS LÍQUIDOS.....	194
<b>4.7</b>	<b>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS FRAÇÕES LÍQUIDAS E SÓLIDAS.....</b>	<b>210</b>
<b>4.8</b>	<b>OUTROS COMPOSTOS PRESENTES NAS FRAÇÕES LÍQUIDAS.....</b>	<b>213</b>
<b>4.9</b>	<b>CONSTRANGIMENTOS E LIMITAÇÕES EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>215</b>
<b>5.</b>	<b><u>CONCLUSÕES.....</u></b>	<b><u>217</u></b>
<b>6.</b>	<b><u>PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO.....</u></b>	<b><u>219</u></b>
<b>7.</b>	<b><u>BIBLIOGRAFIA.....</u></b>	<b><u>221</u></b>
<b>ANEXO I</b>	<b>– Códigos de Identificação de Plásticos.....</b>	<b>231</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>– Principais Produtos da Indústria Petroquímica.....</b>	<b>235</b>
<b>ANEXO III</b>	<b>– Principais Produtos da Pirólise de Biomassa.....</b>	<b>241</b>
<b>ANEXO IV</b>	<b>– Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio.....</b>	<b>247</b>
<b>ANEXO V</b>	<b>– Superfícies de Resposta do 2º Plano Fatorial de Ensaio.....</b>	<b>259</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolução do consumo mundial de energia primária, principais fontes e projeções até 2035 [2, 3].....	2
Figura 1.2: Fontes de energia primária em 2010. Valores em milhões de tep e em % do total [4].....	2
Figura 1.3: Evolução do consumo de energia primária em Portugal [5].....	3
Figura 1.4: Produção de Energia Elétrica por fonte em Portugal em 2010 [10]. Em TWh e % do total. Produção total: 52,2 TWh.....	4
Figura 2.1: Crescimento da produção de plásticos no Mundo e na Europa [15]. .....	8
Figura 2.2: Composição média dos RSU [16]. .....	10
Figura 2.3: Principais polímeros presentes na fração dos plásticos dos RSU [14]. .....	10
Figura 2.4: Quantidade de resíduos de plástico e principais destinos em Portugal em 2004, em kt e % do total. Total: 475 kt [20]. .....	11
Figura 2.5: Destino dos resíduos plásticos na Europa Ocidental em 2010 [15]. % Reciclagem = (Resíduos locais reciclados + Resíduos exportados para serem reciclados)/Resíduo coletado. % Recuperação Energética = Recuperação Energética (Incineração)/Resíduo coletável. Resíduos não recuperados = Depositados em aterro. ....	11
Figura 2.6: Evolução dos principais destinos dos resíduos de plásticos na UE-27 + Noruega + Suíça [15, 20].....	12
Figura 2.7: Poupar recursos (petróleo) através do tratamento de resíduos de plástico. ....	13
Figura 2.8: Oligómero de glucose.....	14
Figura 2.9: Macromolécula da lenhina.....	14
Figura 2.10: Disponibilidade de resíduos de biomassa ainda não aproveitados (2628 mil toneladas secas/ano) [23]. .....	15
Figura 2.11: Estimativa das disponibilidades de resíduos de biomassa de origem florestal e da indústria transformadora da madeira (2 200 mil toneladas/ano) [24].....	16
Figura 2.12: Esquematização das diversas vias de produção de bioenergia, com as suas respetivas fontes e aplicações (adaptado de [29]). .....	17
Figura 2.13: Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos. ....	26
Figura 2.14: Relação entre a temperatura de decomposição e energia de dissociação das ligações de alguns polímeros [14]. .....	30
Figura 2.15: Molécula de Etileno (IUPAC: Eteno) .....	30
Figura 2.16: Cadeia de Polietileno linear .....	30
Figura 2.17: Variação da massa molecular do polímero e da produção de voláteis durante a degradação térmica de PE. A massa molecular foi analisada por Cromatografia de Exclusão Molecular e a perda de massa por TGA [14]. .....	31
Figura 2.18: Molécula de Propileno (IUPAC: Propeno) .....	34
Figura 2.19: Polipropileno isotático.....	34
Figura 2.20: Molécula de Estireno .....	36

Figura 2.21: Estrutura do poliestireno sindiotático (à esquerda) e do poliestireno atático (à direita). .....	36
Figura 2.22: Exemplo da fração líquida dos produtos da pirólise rápida de biomassa (bio-óleo).....	44
Figura 2.23: Rendimentos dos produtos da pirólise de colza em função da temperatura. À direita a velocidade de aquecimento é de 30°C/min (pirólise lenta), à esquerda é de 300°C/min (pirólise rápida). Em ambos os casos as partículas apresentam um tamanho entre 0,425 a 0,85mm (adaptado de [38]). .....	45
Figura 2.24: Distribuição das parafinas e olefinas na fração de líquidos pesados obtida na pirólise da mistura de pinho e PE por Sharypov et al. [107].....	50
Figura 2.25: Interação entre dois fatores A e B. As linhas paralelas indicam que não existe interação (à esquerda), ao passo que as linhas cruzadas indicam que a interação existe (à direita) [139]. .....	60
Figura 2.26: Representação dos ensaios no plano composto central [115]. .....	65
Figura 2.27: Ótimo da função objetivo. Transição do ponto central $z^0$ (plano anterior) para um novo ponto central $z'$ otimizado através do incremento $\lambda$ [115]. .....	67
Figura 3.1: Aspeto da granulometria dos materiais utilizados.....	71
Figura 3.2: Exemplo de uma mistura utilizada nos ensaios de pirólise: 10% de pinho, 10% de pneus e 70% de plásticos (56% PE, 17% PS e 27% de PP).....	72
Figura 3.3: Autoclave utilizada nos ensaios de pirólise. ....	73
Figura 3.4: Representação esquemática da instalação de pirólise. ....	74
Figura 3.5: Instalação utilizada nos ensaios para o estudo cinético. ....	76
Figura 3.6: a) Pormenor do arrefecimento da autoclave com gelo. b) Autoclave com o termopar montado e a junta de grafite e o indicador de pressão em separado. ....	76
Figura 3.7: Densímetro utilizado na medição da densidade dos produtos gasosos. ....	77
Figura 3.8: Cromatógrafo utilizado nas análises de amostras gasosas. ....	79
Figura 3.9: Destilador utilizado na separação do líquido recolhido em três frações. ....	80
Figura 3.10: Extrator de Soxhlet automático utilizado nas extrações dos sólidos. ....	80
Figura 3.11: Cromatógrafo associado a espectrómetro de massa (GC/MS) utilizado na identificação de compostos nas amostras líquidas. ....	81
Figura 3.12: Cromatógrafo utilizado na quantificação dos compostos nas amostras líquidas. ....	81
Figura 4.1: Ensaio realizado com 80% de mistura de plásticos, 10% de pinho e 10% de borracha de pneus, tempo de reação de 20 minutos, temperatura de 450°C e pressão inicial de 0,41 MPa. ....	84
Figura 4.2: Curvas das derivadas da temperatura e da pressão, até à temperatura de reação.....	84
Figura 4.3: Curvas das temperaturas da autoclave e da pressão ao longo do ensaio e no fim, com a ativação do arrefecimento.....	85
Figura 4.4: Curvas das derivadas da pressão e temperatura, ao longo do ensaio e no fim, com a ativação do arrefecimento.....	85
Figura 4.5: Exemplo de um cromatograma da fração dos gases. ....	86
Figura 4.6: Aspeto da destilação de líquidos provenientes de ensaios com biomassa. ....	87

Figura 4.7: Exemplo de um cromatograma de um primeiro destilado (a vermelho) e de um segundo destilado (a verde).....	88
Figura 4.8: Exemplo de um cromatograma do líquido extraído. O pico maior é o solvente utilizado na extração. ....	89
Figura 4.9: Exemplo de compostos presentes num primeiro destilado do líquido e respetivas concentrações. Ensaio realizado com pressão inicial: 0,41 MPa, tempo de reação: 20 minutos, temperatura de reação: 420 °C e composição: 10% pneu, 10% pinho, 80% plástico.....	90
Figura 4.10: Exemplo de compostos presentes no segundo destilado do líquido e respetivas concentrações. ....	91
Figura 4.11: Exemplo de compostos presentes no líquido extraído do sólido e respetivas concentrações. ....	92
Figura 4.12: Exemplo das amostras da extração dos sólidos com DCM. Da esquerda para a direita, extrações de: ensaio só com plásticos, ensaio com 60% de plásticos, extração do pinho original, ensaio com 40% de plásticos e ensaio com 20% de plásticos. ....	92
Figura 4.13: Curvas de destilação dos líquidos decantados obtidos nos ensaios de reprodutibilidade. ....	95
Figura 4.14: Proporções das três frações provenientes da destilação dos líquidos decantados obtidos nos ensaios de reprodutibilidade.....	95
Figura 4.15: Produção de alcanos lineares. ....	96
Figura 4.16: Produção de compostos aromáticos. ....	96
Figura 4.17: Produção de alcenos lineares. ....	97
Figura 4.18: Concentrações dos compostos gasosos. ....	97
Figura 4.19: Efeito do teor de plásticos da mistura na distribuição dos produtos. Condições dos ensaios: temperatura de reação de 420°C, tempo de ensaio de 15 minutos, pressão inicial de 0,41 MPa. ....	99
Figura 4.20: Efeito do teor de plásticos da mistura na proporção de líquidos decantados/extraídos. ....	100
Figura 4.21: Efeito da variação da percentagem de plástico na mistura inicial na distribuição dos produtos gasosos. ....	101
Figura 4.22: Efeito do teor de plásticos da mistura na produção dos gases, em massa. ....	101
Figura 4.23: Efeito da variação da percentagem de plásticos da mistura inicial na composição dos produtos gasosos, agrupados por classes. ....	102
Figura 4.24: Efeito da variação da percentagem de plásticos da mistura inicial na produção de compostos gasosos, agrupados por classes. ....	102
Figura 4.25: Relação entre o teor de pinho nas misturas e a massa de CO e CO <sub>2</sub> formados .....	103
Figura 4.26: Variação do PCS e da densidade dos gases com a percentagem de plásticos na mistura inicial.....	104
Figura 4.27: Variação do IW com a percentagem de plásticos na mistura inicial. ....	104
Figura 4.28: Efeito do teor de plásticos da mistura nas curvas de destilação. ....	105

Figura 4.29: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados com diferentes teores de plásticos na mistura.....	105
Figura 4.30: Efeito do teor de plásticos da mistura na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.....	106
Figura 4.31: Efeito do teor de plásticos na produção de alcanos lineares.....	107
Figura 4.32: Efeito do teor de plásticos na produção de compostos aromáticos.....	108
Figura 4.33: Efeito do teor de plásticos na produção de alcenos.....	108
Figura 4.34: Variação do rendimento das três frações, com cinco tempos de reação diferentes. Temperatura de reação 420°C, pressão inicial 0,41 MPa e composição da mistura: 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP....	110
Figura 4.35: Efeito do tempo de reação na proporção de líquidos decantados/extraídos.....	110
Figura 4.36: Efeito do tempo de reação na distribuição dos produtos gasosos, em percentagem volúmica.....	111
Figura 4.37: Efeito do tempo de reação na produção dos produtos gasosos, em massa.....	111
Figura 4.38: Efeito do tempo de reação na distribuição dos gases, agrupados por classes.....	112
Figura 4.39: Efeito do tempo de reação na produção dos gases, agrupados por classes.....	112
Figura 4.40: Variação do PCS e da densidade dos gases com o tempo de reação.....	113
Figura 4.41: Variação do IW com o tempo de reação.....	113
Figura 4.42: Efeito do tempo de reação nas curvas de destilação.....	114
Figura 4.43: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados utilizando diferentes tempos de reação..	114
Figura 4.44: Efeito da variação do tempo de reação na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.....	115
Figura 4.45: Efeito do tempo de reação na produção de alcanos lineares.....	115
Figura 4.46: Efeito do tempo de reação na produção de compostos aromáticos.....	116
Figura 4.47: Efeito do tempo de reação na produção de alcenos.....	116
Figura 4.48: Variação do rendimento das três frações, com cinco temperaturas de reação diferentes. Tempo de reação selecionado de 20 minutos, pressão inicial 0,41 MPa e composição da mistura: 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP.....	117
Figura 4.49: Efeito da temperatura de reação na proporção de líquidos decantados/extraídos.....	118
Figura 4.50: Efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos gasosos, em percentagem volúmica.....	118
Figura 4.51: Efeito da temperatura de reação na produção dos produtos gasosos, em massa.....	119
Figura 4.52: Efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes.....	120
Figura 4.53: Efeito da temperatura de reação na produção dos produtos gasosos, agrupados por classes.....	120
Figura 4.54: Variação do PCS e da densidade dos gases com a temperatura de reação.....	121

Figura 4.55: Variação do IW com a temperatura de reação. ....	121
Figura 4.56: Efeito da temperatura de reação na destilação da fração líquida.....	122
Figura 4.57: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados a diferentes temperaturas de reação. ....	122
Figura 4.58: Efeito da variação da temperatura de reação na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.....	123
Figura 4.59: Efeito da temperatura de reação na produção de alcanos lineares.....	123
Figura 4.60: Efeito da temperatura de reação na produção de compostos aromáticos. ....	124
Figura 4.61: Efeito da temperatura de reação na produção de alcenos.....	124
Figura 4.62: Variação do rendimento das três frações, com cinco pressões iniciais diferentes. Tempo e temperatura de reação otimizados (20 minutos e 420°C, respetivamente) e composição da mistura reacional de resíduos: 10% pinho, 10% borracha de pneus, 45% PE, 14% PS e 21% PP.....	125
Figura 4.63: Efeito da pressão inicial na proporção de líquidos decantados/extraídos.....	126
Figura 4.64: Efeito da pressão inicial na composição dos produtos gasosos.....	127
Figura 4.65: Efeito da pressão inicial na distribuição dos compostos gasosos, agrupados por classes, em percentagem volúmica.....	127
Figura 4.66: Efeito da pressão inicial na produção dos compostos gasosos, em massa. ....	128
Figura 4.67: Efeito da pressão inicial na produção dos compostos gasosos, agrupados por classes. ....	128
Figura 4.68: Variação do PCS e da densidade dos gases com a pressão inicial.....	129
Figura 4.69: Variação do IW com a pressão inicial. ....	129
Figura 4.70: Curvas de destilação dos ensaios com variação da pressão inicial.....	130
Figura 4.71: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados utilizando diferentes pressões iniciais....	130
Figura 4.72: Efeito da variação da pressão inicial na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.....	131
Figura 4.73: Efeito da pressão inicial na produção de alcanos lineares.....	131
Figura 4.74: Efeito da pressão inicial na produção de compostos aromáticos.....	132
Figura 4.75: Efeito da pressão inicial na produção de alcenos.....	132
Figura 4.76: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaios. Tempo de reação: 10 minutos. ....	138
Figura 4.77: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaios. Tempo de reação: 15 minutos. ....	139
Figura 4.78: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaios. Tempo de reação: 20 minutos. ....	140
Figura 4.79: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaios. Tempo de reação: 25 minutos. ....	140
Figura 4.80: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaios. Tempo de reação: 30 minutos. ....	141

Figura 4.81: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 350°C.....	142
Figura 4.82: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 380°C.....	143
Figura 4.83: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 400°C.....	143
Figura 4.84: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 420°C.....	144
Figura 4.85: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 450°C.....	145
Figura 4.86: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,2MPa. ....	146
Figura 4.87: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,4MPa. ....	146
Figura 4.88: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,6MPa. ....	147
Figura 4.89: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,8MPa. ....	148
Figura 4.90: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 1,0MPa. ....	148
Figura 4.91: Comparação entre os rendimentos experimentais e os estimados pelo modelo linear no primeiro intervalo.....	150
Figura 4.92: Produção de gases referente ao 1º Plano Fatorial de Ensaio. ....	151
Figura 4.93: Produção de gases referente ao 1º Plano Fatorial de Ensaio, agrupados por classes.	151
Figura 4.94: Proporção de líquidos decantados/extraídos nos ensaios do primeiro intervalo.....	152
Figura 4.95: Curvas de destilação dos líquidos decantados do 1º plano fatorial de ensaios. ....	152
Figura 4.96: Proporções das três frações provenientes da destilação dos líquidos decantados do primeiro plano fatorial de ensaios. ....	153
Figura 4.97: Produção dos compostos líquidos no primeiro plano fatorial de ensaios, agrupados por classes. ....	153
Figura 4.98: Produção de alcanos lineares no primeiro Plano Fatorial de Ensaio. ....	154
Figura 4.99: Produção de compostos aromáticos nos ensaios do primeiro Plano Fatorial de Ensaio. ....	155
Figura 4.100: Produção de alcenos lineares nos ensaios do primeiro Plano Fatorial de Ensaio. ....	155
Figura 4.101: Líquidos totais do segundo intervalo. Avaliação gráfica do ajuste dos dois modelos...	159
Figura 4.102: Líquidos decantados do segundo intervalo. Avaliação gráfica do ajuste dos dois modelos. ....	161
Figura 4.103: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 10 minutos. ....	162
Figura 4.104: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 15 minutos. ....	162
Figura 4.105: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 20 minutos. ....	163
Figura 4.106: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 25 minutos. ....	164

Figura 4.107: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Tempo constante: 30 minutos. ....	164
Figura 4.108: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Temperatura de reação constante: 390°C. ....	165
Figura 4.109: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Temperatura de reação constante: 405°C. ....	166
Figura 4.110: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Temperatura de reação constante: 420°C. ....	167
Figura 4.111: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Temperatura de reação constante: 435°C. ....	167
Figura 4.112: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Temperatura de reação constante: 450°C. ....	168
Figura 4.113: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Pressão inicial constante: 0,21 MPa. ....	169
Figura 4.114: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Pressão inicial constante: 0,42 MPa. ....	170
Figura 4.115: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Pressão inicial constante: 0,62 MPa. ....	170
Figura 4.116: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Pressão inicial constante: 0,83 MPa. ....	171
Figura 4.117: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Pressão inicial constante: 1,03 MPa. ....	172
Figura 4.118: Produção de gases referente ao segundo Plano Fatorial de Ensaios. ....	173
Figura 4.119: Produção de gases referente ao 2º Plano Fatorial de Ensaios, agrupados por classes. ....	173
Figura 4.120: Proporção de líquidos decantados/extraídos no segundo intervalo. ....	174
Figura 4.121: Curvas de destilação dos líquidos decantados do 2º plano fatorial de ensaios. ....	174
Figura 4.122: Proporções das três frações provenientes da destilação dos líquidos decantados do segundo plano fatorial de ensaios. ....	175
Figura 4.123: Proporções das classes dos compostos nos líquidos do segundo plano fatorial de ensaios. ....	176
Figura 4.124: Produção de alcanos lineares no segundo Plano Fatorial de Ensaios. ....	176
Figura 4.125: Produção de compostos aromáticos no segundo Plano Fatorial de Ensaios. ....	177
Figura 4.126: Produção de alcenos lineares no segundo Plano Fatorial de Ensaios. ....	177
Figura 4.127: Rendimentos experimentais e teóricos das frações dos produtos. ....	178
Figura 4.128: Produção experimental e teórica dos compostos líquidos. ....	179
Figura 4.129: Produção das classes de produtos gasosos, experimental e teórica. ....	179
Figura 4.130: Mecanismo reacional proposto para a pirólise de resíduos de borracha de pneus, plásticos e pinho. ....	181
Figura 4.131: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=350°C. ....	183

Figura 4.132: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=380°C. ....	183
Figura 4.133: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=400°C. ....	184
Figura 4.134: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=420°C. ....	184
Figura 4.135: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=450°C. ....	185
Figura 4.136: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos gases às temperaturas testadas. ....	186
Figura 4.137: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos líquidos pesados às temperaturas testadas. ....	186
Figura 4.138: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos líquidos leves às temperaturas testadas. ....	187
Figura 4.139: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos sólidos totais às temperaturas testadas. ....	187
Figura 4.140: Resultados da modelação cinética referentes ao rendimento dos produtos intermediários às temperaturas testadas.....	188
Figura 4.141: Resultados da modelação cinética referentes ao rendimento do sólido resultante da polimerização dos produtos intermediários (C) às temperaturas estudadas. ....	189
Figura 4.142: Representação de Arrhenius das constantes cinéticas.....	190
Figura 4.143: Esquema simplificado proposto por Johannes et al. [159]. ....	192
Figura 4.144: Mecanismo reacional proposto por Costa [78] para a pirólise de resíduos plásticos. ...	193
Figura 4.145: Mecanismo reacional proposto por Miranda [115] para a pirólise de misturas de resíduos de pneus e de plásticos.....	193
Figura 4.146: Proporção de líquidos decantados/extraídos nos ensaios a 420°C.....	194
Figura 4.147: Efeito do tempo de reação nas curvas de destilação dos líquidos decantados dos ensaios a 420°C. ....	195
Figura 4.148: Efeito do tempo de reação nas proporções dos destilados dos ensaios a 420°C. ....	195
Figura 4.149: Proporção de líquidos decantados/extraídos nos ensaios a 450°C.....	196
Figura 4.150: Efeito do tempo de reação nas curvas de destilação dos líquidos decantados dos ensaios a 450°C. ....	196
Figura 4.151: Efeito do tempo de reação nas proporções dos destilados dos ensaios a 450°C. ....	197
Figura 4.152: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 350°C.....	197
Figura 4.153: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 380°C.....	198
Figura 4.154: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 400°C.....	198
Figura 4.155: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 420°C.....	199
Figura 4.156: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 450°C.....	199
Figura 4.157: Evolução da produção de alcanos lineares ao longo do tempo às temperaturas de reação estudadas. ....	200
Figura 4.158: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 350°C. ....	201
Figura 4.159: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 380°C. ....	201
Figura 4.160: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 400°C. ....	202
Figura 4.161: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 420°C. ....	202

Figura 4.162: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 450°C. ....	203
Figura 4.163: Evolução da produção de compostos aromáticos ao longo do tempo às temperaturas de reação estudadas. ....	203
Figura 4.164: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 350°C. ....	204
Figura 4.165: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 380°C. ....	204
Figura 4.166: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 400°C. ....	205
Figura 4.167: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 420°C. ....	205
Figura 4.168: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 450°C. ....	206
Figura 4.169: Evolução da produção de alcenos lineares ao longo do tempo às temperaturas de reação estudadas. ....	206
Figura 4.170: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 350°C ..	207
Figura 4.171: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 380°C ..	207
Figura 4.172: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 400°C...	208
Figura 4.173: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 420°C...	208
Figura 4.174: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 450°C...	209
Figura A.1: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 10 minutos. ....	249
Figura A.2: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 15 minutos. ....	250
Figura A.3: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 20 minutos. ....	250
Figura A.4: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 25 minutos. ....	251
Figura A.5: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 30 minutos. ....	252
Figura A.6: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 350°C. ....	252
Figura A.7: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 380°C. ....	253
Figura A.8: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 400°C. ....	254
Figura A.9: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 420°C. ....	254
Figura A.10: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 450°C. ..	255
Figura A.11: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,21 MPa. ....	256
Figura A.12: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,42 MPa. ....	256
Figura A.13: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,63 MPa. ....	257
Figura A.14: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,83 MPa. ....	258
Figura A.15: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 1,03 MPa. ....	258
Figura A.16: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 10 minutos. ....	261
Figura A.17: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 15 minutos. ....	262
Figura A.18: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 20 minutos. ....	262
Figura A.19: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 25 minutos. ....	263
Figura A.20: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 30 minutos. ....	264
Figura A.21: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 390°C. ....	264
Figura A.22: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 405°C. ....	265
Figura A.23: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 420°C. ....	266
Figura A.24: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 435°C. ....	266

Figura A.25: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 450°C. ....	267
Figura A.26: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,2 MPa. ....	268
Figura A.27: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,4 MPa. ....	268
Figura A.28: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,6 MPa. ....	269
Figura A.29: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,8 MPa. ....	270
Figura A.30: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 1,0 MPa. ....	270
Figura A.31: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 10 minutos. ....	271
Figura A.32: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 15 minutos. ....	272
Figura A.33: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 20 minutos. ....	272
Figura A.34: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 25 minutos. ....	273
Figura A.35: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 30 minutos. ....	274
Figura A.36: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 390°C. ....	274
Figura A.37: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 405°C. ....	275
Figura A.38: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 420°C. ....	276
Figura A.39: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 435°C. ....	276
Figura A.40: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 450°C. ....	277
Figura A.41: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,21 MPa. ....	278
Figura A.42: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,41 MPa. ....	278
Figura A.43: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,62 MPa. ....	279
Figura A.44: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,82 MPa. ....	280
Figura A.45: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 1,03 MPa. ....	280
Figura A.46: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 10 minutos. ....	281
Figura A.47: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 15 minutos. ....	282
Figura A.48: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 20 minutos. ....	282
Figura A.49: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 25 minutos. ....	283
Figura A.50: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 30 minutos. ....	284
Figura A.51: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 390°C. ....	284
Figura A.52: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 405°C. ....	285
Figura A.53: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 420°C. ....	286
Figura A.54: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 435°C. ....	286
Figura A.55: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 450°C. ....	287
Figura A.56: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,2 MPa. ....	288
Figura A.57: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,4 MPa. ....	288
Figura A.58: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,6 MPa. ....	289
Figura A.59: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,8 MPa. ....	290
Figura A.60: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 1,0 MPa. ....	290

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Produção/Consumo de várias formas de biomassa, na União Europeia – 25, em 2005 e 2006 (adaptado de [29]).	17
Tabela 2.2: Composição média de pneus ligeiros e pesados [33]	19
Tabela 2.3: Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise.	28
Tabela 2.4: Rendimentos de produtos típicos obtidos por diferentes métodos de pirólise de madeira [40].	42
Tabela 2.5: Composição do bio-óleo produzido pela Dynamotive.	43
Tabela 2.6: Composição química de três tipos de óleo de pirólise de biomassa e de um gásóleo de aquecimento.	43
Tabela 2.7: Produtos da pirólise de pneus a temperaturas entre 300 e 700°C (adaptado de [91]).	47
Tabela 2.8: Produtos da pirólise de pneus: identificação dos gases e respetivo poder calorífico, para temperaturas entre 400 e 700°C (% volúmica) [91].	47
Tabela 2.9: Produtos da pirólise de misturas de plásticos, biomassa e celulose, a 500°C. Percentagens mássicas (adaptado de [110]).	51
Tabela 2.10: PCS de produtos recuperados pelo processo de Conrad [37].	53
Tabela 2.11: Matriz de planeamento do fatorial 2 <sup>3</sup> (fatores A, B e C) [139].	59
Tabela 3.1: Análise dos resíduos utilizados	72
Tabela 4.1: Reprodutibilidade dos ensaios	94
Tabela 4.2: Níveis dos fatores do primeiro plano fatorial de ensaios.	135
Tabela 4.3: Matriz de planeamento do primeiro programa fatorial 2 <sup>3</sup> com a resposta obtida em cada ensaio.	136
Tabela 4.4: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento líquido total do primeiro intervalo.	137
Tabela 4.5: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento dos líquidos decantados do primeiro intervalo.	149
Tabela 4.6: Níveis dos fatores do segundo plano fatorial de ensaios.	156
Tabela 4.7: Matriz de planeamento do fatorial 2 <sup>3</sup> com as respostas obtidas em cada ensaio.	157
Tabela 4.8: Matriz de planeamento do fatorial 2 <sup>3</sup> com as respostas obtidas em cada ensaio – Ensaios complementares.	157
Tabela 4.9: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento dos líquidos totais do segundo intervalo.	158
Tabela 4.10: Análise da variância do modelo quadrático de ajuste aos líquidos totais do segundo programa fatorial	159
Tabela 4.11: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento dos líquidos decantados do segundo intervalo.	160
Tabela 4.12: Análise da variância do modelo quadrático ajustado ao rendimento dos líquidos decantados do segundo intervalo	160
Tabela 4.13: Constantes de velocidade do modelo.	189

Tabela 4.14: Energias de ativação e fatores pré-exponenciais determinados. ....	191
Tabela 4.15: Constantes de Arrhenius obtidas por Johannes et al. [159]. ....	192
Tabela 4.16: Comparação dos valores estimados e experimentais da composição elementar e do PCS. ....	210
Tabela 4.17: Análise elementar e PCS de produtos sólidos obtidos neste trabalho e comparação com materiais referidos na literatura.....	211

## LISTA de SÍMBOLOS e ABREVIATURAS

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

- % m/m – Percentagem Mássica (“% w/w”)
- % v/v – Percentagem Volúmica
- “bbl (blue barrel)” – Barril de Petróleo
- “WTI (West Texas Intermediate)” – Qualidade de Crude de Referência Internacional
- BEB – Borracha de Estireno-Butadieno (“Styrene butadiene rubber, SBR”)
- bs – Base Seca (“db – Dry Basis”)
- CDR – Combustíveis Derivados de Resíduos (“RDF – Refuse Derived Fuels”)
- COV – Compostos Orgânicos Voláteis (“VOC – Volatile Organic Compounds”)
- FER – Fontes de Energia Renováveis (“RES - Renewable Energy Sources”)
- GNL – Gás Natural Liquefeito (“LNG – Liquefied Natural Gas”)
- HAP – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (“PAH” – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”)
- IW – Índice de Wobbe (“WI – Wobbe Index”)
- OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (“OECD - Organization for Economic Co-operation and Development”)
- PCI – Poder Calorífico Inferior (“NCV – Net Calorific Value”)
- PCS – Poder Calorífico Superior (“GCV – Gross Calorific Value”)
- PE – Polietileno (“Polyethylene”)
- PEAD – Polietileno de alta densidade (“HDPE – high density polyethylene”)
- PEBD – Polietileno de baixa densidade (“LDPE – low density polyethylene”)
- PELBD – Polietileno linear de baixa densidade (“LLDPE – linear low density polyethylene”)
- PET – Politereftalato de etileno (“Polyethyleneterephthalate”)
- PIB – Poliisobutileno (“Polyisobutylene”)
- PIB - Produto Interno Bruto (“GDP - Gross Domestic Product”)
- PMMA – Polimetacrilato de metilo (“Polymethylmethacrylate”)
- PMS – Polimetilestireno (“Polymethylstyrene”)
- PP – Polipropileno (“Polypropylene”)
- PS – Poliestireno (“Polystyrene”)
- PTFE – Politetrafluoretileno (“Polytetrafluorethylene, Teflon”)
- PTN – Pressão e Temperatura Normais (“NTP - Normal Temperature and Pressure”): 20°C e 1 atm (101,325 kPa)
- PVC – Policloreto de vinilo (“Polyvinyl chloride”)
- RSU – Resíduos Sólidos Urbanos (“MSW – Municipal Solid Wastes”)
- RUB – Resíduos Urbanos Biodegradáveis (“BMW – Biodegradable Municipal Wastes”)
- SEC – “Size Exclusion Chromatography” (Cromatografia de Exclusão Molecular)

ssc – seco e sem cinzas (“daf – dry ash free”) base de amostra analisada sem humidade e sem cinzas

tep – tonelada de equivalente de petróleo (“toe – tonne of oil equivalent”)

## LISTA de CONVERSÕES

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

Mil = 1000 = quilo = k...

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

Bilião =  $10^9$  = giga = G...

Trilião =  $10^{12}$  = tera = T...

Quatrilião =  $10^{15}$  = peta = P...

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

### Quantidades de Energia:

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

### Petróleo:

PCI: 41,9 MJ/kg

Densidade média: 0,87 kg/l

Volume: 1 bbl = 159 litros = 42 galões

### Gás Natural (PTN):

PCS:  $39 \text{ MJ/m}^3$

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

1 tep =  $1074 \text{ m}^3$  de gás natural

1  $\text{m}^3$  de GNL =  $593 \text{ m}^3$  de gás natural PTN.



# 1. ENQUADRAMENTO

## 1.1 Apresentação e organização do trabalho

O presente trabalho foca a valorização de três tipos específicos de resíduos: biomassa vegetal, plásticos e borracha de pneus, através do processo de pirólise. No capítulo 1.2 é justificada a importância do tema, apresentando o panorama energético a nível mundial e em Portugal. De seguida é feita uma caracterização do sector dos plásticos (capítulo 2.1), da biomassa (capítulo 2.2), dos pneus (capítulo 2.3) bem como uma revisão bibliográfica dos trabalhos desenvolvidos na área de pirólise destes tipos de materiais (capítulo 2.5) e no capítulo 2.6 é apresentado o método do Plano Fatorial de Ensaios com a Metodologia da Superfície de Resposta, aplicado na maximização dos líquidos produzidos por pirólise.

O procedimento experimental é apresentado no capítulo 3. assim como o equipamento e os métodos de análise utilizados.

O capítulo 4. é dedicado à apresentação e discussão dos resultados. No capítulo 5. são apresentadas as conclusões mais importantes, bem como sugestões para o trabalho futuro.

## 1.2 Situação energética atual

### 1.2.1 Situação Mundial

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

Para suprir esta necessidade energética, são utilizados maioritariamente produtos de origem fóssil, principalmente petróleo, mas também carvão e gás natural, com contribuições da energia nuclear e hidrelétrica, que variam em importância de país para país. A Figura 1.1 apresenta o consumo mundial histórico e projetado destas fontes de energia [2, 3].

A Figura 1.2 mostra as fontes de energia primária utilizadas no ano de 2010. Verifica-se que a contribuição dos combustíveis fósseis para a produção de energia é muito elevada, sendo o fornecimento de energia proveniente do petróleo cerca de 35%. As previsões atuais indicam que esta situação se deverá manter até 2030 [2].

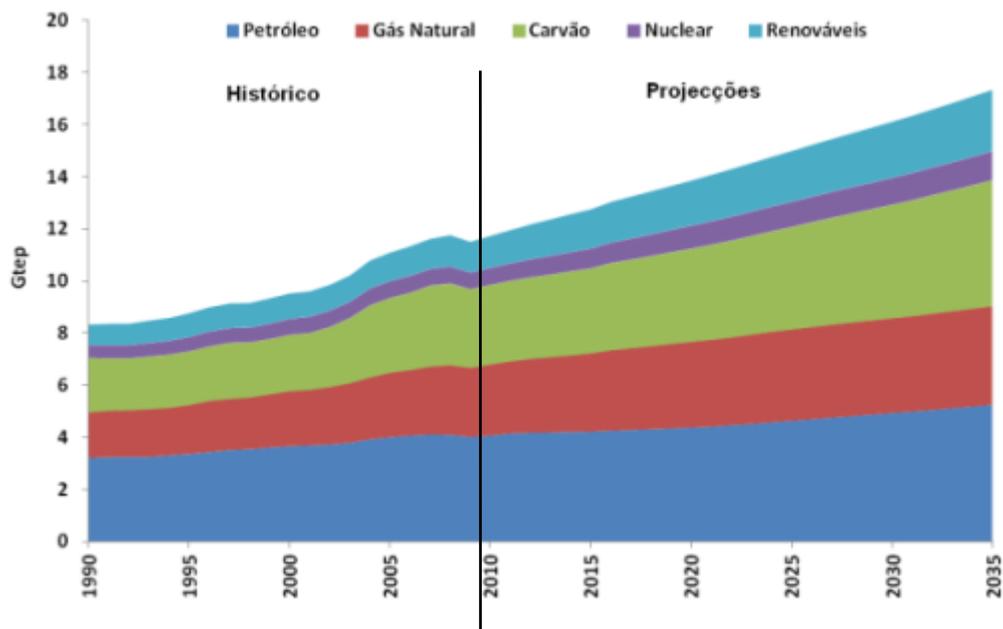


Figura 1.1: Evolução do consumo mundial de energia primária, principais fontes e projeções até 2035 [2, 3].

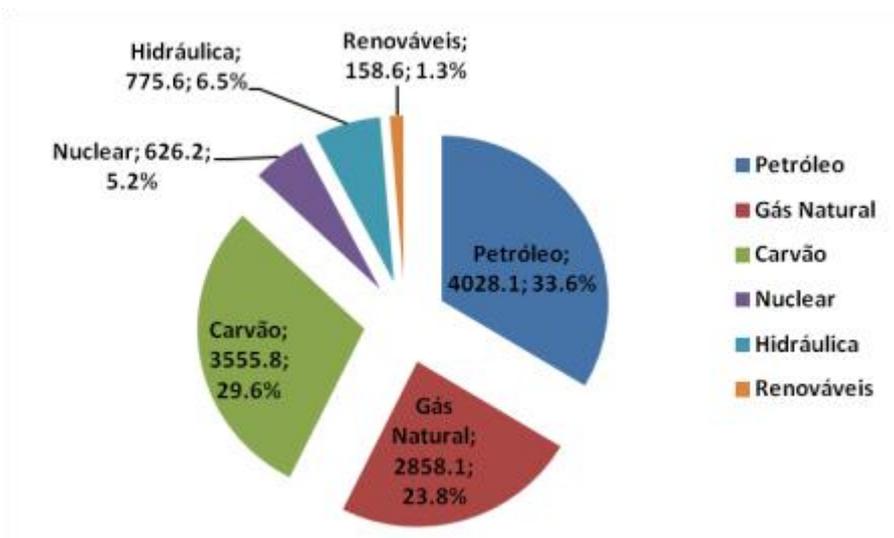


Figura 1.2: Fontes de energia primária em 2010. Valores em milhões de tep e em % do total [4].

Em 2009 o consumo mundial de energia diminuiu pela primeira vez em 30 anos (-1,1%) ou 130 Mtep, como resultado da crise económica e financeira (o PIB mundial decresceu 0,6% neste ano). Também a instabilidade política no Norte de África verificada na primavera de 2011 levou a que o fornecimento de petróleo proveniente dessa região fosse afetado, o que provocou uma subida acentuada do seu preço, ultrapassando os valores recorde que já tinha atingido em 2008, após a subida constante da década anterior.

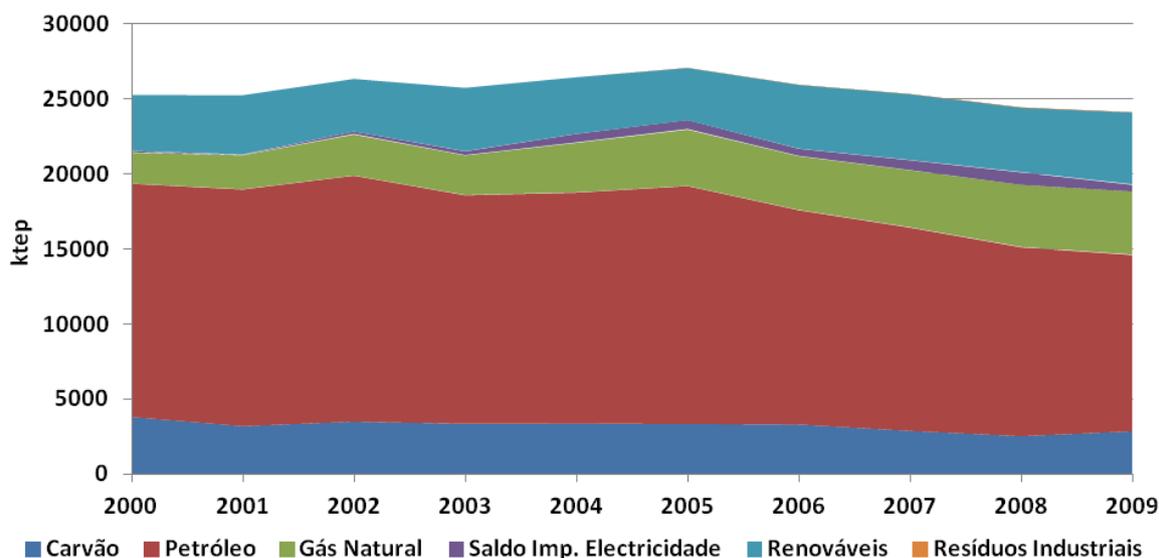
### 1.2.2 *Situação em Portugal*

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

Tal situação de escassez conduz a uma elevada dependência energética do exterior (cerca de 80% da energia primária consumida em Portugal em 2009 proveio de fontes importadas) [5], sendo totalmente dependente das importações de fontes primárias de origem fóssil, com uma pequena contribuição das energias hídrica (fortemente dependente das disponibilidades hídricas anuais), eólica, solar e geotérmica, biogás e de lenhas e resíduos, que seria importante aumentar.

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

A Figura 1.3 mostra a evolução do consumo de energia primária em Portugal. Segundo dados da Direção Geral de Energia e Geologia [5], Portugal consumiu em 2009 cerca de 24,1 Mtep de energia primária. Seguindo a tendência mundial, também se registou um decréscimo no consumo de energia primária a partir do pico de 27,1 Mtep de 2005.



**Figura 1.3: Evolução do consumo de energia primária em Portugal [5].**

O consumo de petróleo observa uma taxa de crescimento semelhante à do consumo total de energia primária que resulta da sua elevada contribuição para o total dessa energia (Figura 1.3). Em termos relativos o petróleo mantém um papel essencial na estrutura de abastecimento (embora se note uma tendência de descida), representando 49% do consumo total de energia primária em 2009, contra 56% de 2005 e 61,5% em 2000.

Quase metade do petróleo importado é consumido no sector dos transportes, depois de refinado em gasolina, gasóleo, ou GPL. Em 2010, importaram-se 11,8 milhões de tep (equivalentes a 261 mil barris de petróleo por dia) [5]. O preço médio do barril de petróleo em 2010 foi de 77,4 US\$ [6], o que corresponde a cerca de 55,3 €/barril. Podemos então chegar a uma estimativa da fatura que o estado português despendeu com a importação de petróleo em 2010 de cerca de 5300 milhões de euros nesse ano.

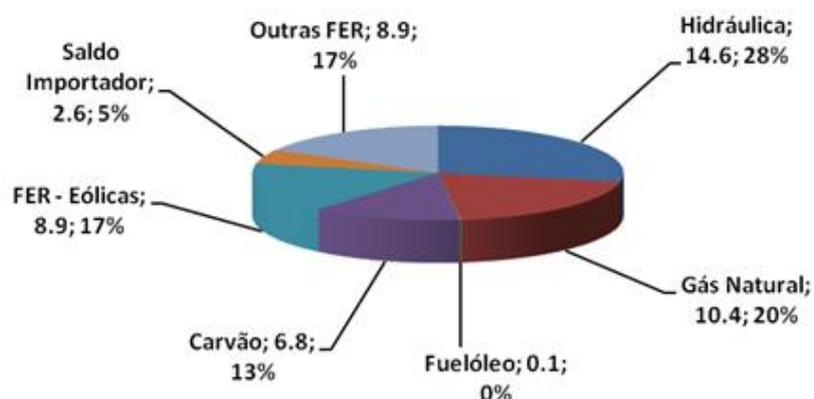
A introdução do gás natural em Portugal, em 1997, contribuiu para diversificar a estrutura da oferta de energia e reduzir a dependência exterior em relação ao petróleo. Tem-se registado uma evolução positiva da penetração do gás natural, representando este combustível, em 2009, 18% do total do consumo em energia primária.

Em 2009, Portugal consumiu cerca de 4,8 biliões de metros cúbicos de gás natural [7]. Pode fazer-se também uma estimativa da fatura que o estado português despendeu na aquisição de gás natural. O preço médio do gás natural, em 2009, foi cerca de 0,27 €/m<sup>3</sup> [8]. A despesa total associada à importação de gás natural, em 2009, foi então de cerca de 1300 milhões de euros.

O consumo de carvão representou em 2009, 12% do total do consumo de energia primária (2,8 Mtep) [5], um decréscimo face ao ano 2000 de 3% no consumo nas centrais termoelétricas. Prevê-se uma redução progressiva do peso do carvão na produção de eletricidade, devido ao seu impacto nas emissões de CO<sub>2</sub> [5]. O preço médio da tonelada de carvão na Europa, em 2009, foi de 110 US\$ [9]. Entrando em conta com o poder calorífico médio do carvão utilizado (0,61 tep/ton), as 2,8 Mtep consumidas de carvão, em 2009, equivaleram a cerca de 400 milhões de euros despendidos pelo estado português.

Somando as despesas, do petróleo, gás natural e carvão, Portugal terá gasto, em 2009, cerca de 7000 milhões de euros na importação de fontes de energia primária.

A Figura 1.4 apresenta a estrutura de produção de energia elétrica em Portugal, em 2010 [10]. As FER (Fontes de Energia Renováveis) serão discutidas no subcapítulo seguinte.



**Figura 1.4: Produção de Energia Elétrica por fonte em Portugal em 2010 [10]. Em TWh e % do total.  
Produção total: 52,2 TWh.**

### **1.3 Necessidade de novas fontes de energia**

Os desenvolvimentos nos últimos tempos no panorama do abastecimento energético global vieram levantar questões sobre a continuidade da ajustabilidade da política energética, analisada no subcapítulo anterior, isto é, sobre a manutenção da predominância dos combustíveis fósseis como fontes de energia primária.

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

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

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

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

Desde 1995, ano em que cessou a extração de carvão em Portugal, a produção de energia primária endógena é, na sua totalidade, obtida através das fontes de energia renováveis (FER). Tradicionalmente a contribuição das FER para o total do consumo de energia primária tinha origem essencialmente na energia hídrica e na biomassa, particularmente dos produtos florestais em aplicações domésticas. Contudo, a energia eólica é presentemente a forma de energia renovável que apresenta a maior taxa de crescimento médio anual (34% nos últimos 4 anos), tendo em 2010 alcançado 3700 MW de potência instalada [10].

A incorporação de FER no consumo bruto de energia elétrica foi de 52% em 2010, ultrapassando a meta estabelecida pela UE para Portugal de 39% em 2010. No entanto é preciso

salientar que o ano de 2010 foi um ano em que houve uma grande produção de energia a partir das hidroelétricas (28%) comparando por exemplo com os 14% do ano anterior [10].

Relativamente ao contributo das energias renováveis no consumo de energia primária, este representou em 2009 somente 20% do total do consumo em energia primária [5]. Contudo, tem havido um crescimento acentuado da potência instalada em FER nos últimos anos para produção de eletricidade, tendo-se atingido em 2010 6375,5 MW totais, sendo 4988 MW em hídrica, 1698 MW em biomassa, biogás e resíduos sólidos urbanos, 3705 MW em eólica, 18 MW em geotérmica e 122 MW em fotovoltaica. Em 2010 foram produzidos 17924 GWh de energia elétrica a partir de FER [10].

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

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

## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1 Resíduos Plásticos

Os plásticos são o material de eleição do século XXI, embora a sua história remonte ao século XIX. Apesar da produção de polímeros sintéticos só se ter iniciado em cerca de 1839 com a descoberta acidental do processo de vulcanização da borracha por Charles Goodyear, sempre existiram e se utilizaram polímeros naturais, como o âmbar, casca de tartaruga, cera ou chifres de animais, cujo comportamento é bastante similar [13].

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

Devido às suas características próprias, nomeadamente densidade muito baixa, grande versatilidade, podendo ser fabricados tipos de plásticos específicos para cada situação, a utilização de materiais plásticos encontra-se muito disseminada e as quantidades consumidas anualmente apresentam uma tendência crescente (ver capítulo 2.1.1).

Atualmente é utilizada comercialmente uma grande variedade de plásticos: cerca de 50 tipos diferentes [14]. Existem dois critérios principais de classificação de polímeros: comportamento térmico e mecanismo de polimerização. Estas classificações são importantes do ponto de vista da reciclagem dos polímeros porque o método de degradação (para reciclagem) mais apropriado para um determinado polímero depende muito das suas propriedades térmicas e do mecanismo utilizado na sua polimerização. Assim, de acordo com o seu comportamento térmico os polímeros dividem-se em *termoplásticos* e *termoendurecíveis*.

Um *termoplástico* é um polímero cujas moléculas se encontram ligadas por forças de ligação secundárias fracas, o que faz com que amoleçam quando expostas ao calor e que retornem à sua estrutura inicial quando arrefecem. Quando um polímero termoplástico é amolecido pelo calor pode ser moldado por extrusão, injeção e prensagem. Este processo pode ser repetido diversas vezes. Deste modo, os termoplásticos têm como principais vantagens a sua versatilidade e consequente larga gama de aplicações. São, por exemplo, os principais polímeros utilizados em embalagem porque podem ser rápida e economicamente moldados em qualquer forma necessária [14].

Um plástico *termoendurecível* é um polímero reticulado, sendo formado por estruturas tridimensionais de cadeias ligadas entre si covalentemente. Ao ser aquecido até à “fusão” sofre a perda da reticulação, degradando, não recuperando as propriedades iniciais ao voltar à temperatura ambiente. São valorizados pela sua durabilidade e resistência mecânica e são usados maioritariamente na indústria automóvel e de construção, com alguma aplicação também como adesivos, tintas e revestimentos. Como exemplo existem os poliuretanos (usados em isolamento, brinquedos, botas de ski, etc.), os poliésteres insaturados (utilizados em vernizes, mobiliário, etc.) e as resinas epoxídicas (usadas em colas, revestimentos de circuitos elétricos, etc.).

No que respeita ao reaproveitamento dos plásticos, apenas os termoplásticos são recicláveis por meios físicos uma vez que a sua estrutura permite que quando voltam ao estado sólido após a sua fusão, mantenham as suas propriedades. Isto é, durante a fusão de um termoplástico não ocorre nenhuma reação química e logo a sua estrutura não sofre alterações irreversíveis. O aquecimento de um termoendurecível até à fusão conduz à quebra das ligações covalentes que estabelecem a reticulação e à degradação do polímero, não voltando ao seu estado inicial após arrefecimento.

A outra classificação normalmente empregue tem a ver com o mecanismo de polimerização de materiais poliméricos. Assim, existem os *polímeros de adição* ou de *crescimento em cadeia*, em que a polimerização se dá pela incorporação de monómeros insaturados, através da reação por quebra de uma dupla ligação dos monómeros sem libertação de quaisquer moléculas (p.e. as poliolefinas – PP (Polipropileno), PE (Polietileno), PS (Poliestireno)) e os *polímeros de condensação* ou de *crescimento gradual*, em que a reação ocorre entre dois compostos com grupos funcionais complementares com libertação de pequenas moléculas, como água, ácidos ou álcoois, etc. (o Nylon-6,6 é um exemplo clássico de um polímero de condensação em que união de ácido adípico e hexametilenodiamina se processa com a libertação subsequente de duas moléculas de água, para dar origem à unidade repetitiva do polímero) [14]. Quando os dois “reagentes de partida” são polifuncionais ocorre reticulação do polímero.

### 2.1.1 Consumo dos principais tipos de plástico

O consumo de plásticos aumentou exponencialmente no último meio século. A Figura 2.1 representa este crescimento no mundo e na Europa desde 1950. De notar o decréscimo do consumo no ano de 2009, fruto da crise económica que como se referiu anteriormente também provocou uma diminuição do consumo global de energia.

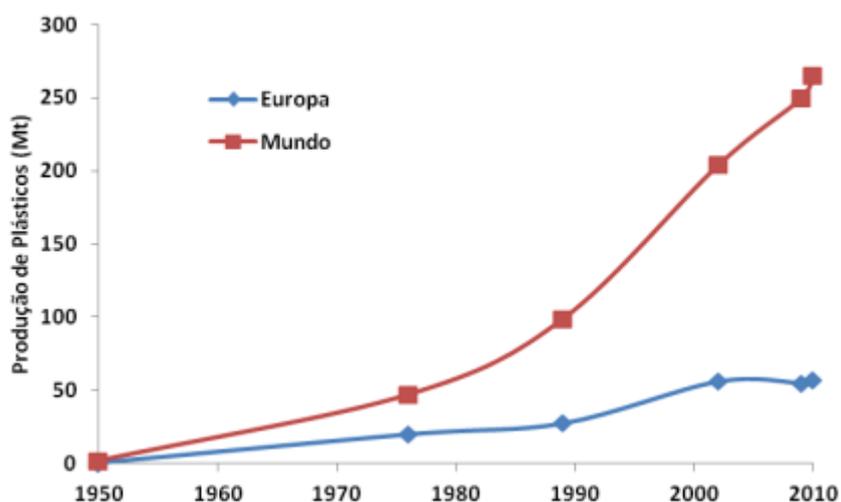


Figura 2.1: Crescimento da produção de plásticos no Mundo e na Europa [15].

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

Cerca de 75% dos materiais poliméricos produzidos na Europa em 2009 englobam os 5 polímeros de maior consumo mundial [15]: PE (13,1 Mt), PP (8,6 Mt), PS (3,6 Mt), PET (3,6 Mt), e PVC (5,0 Mt). Os valores totais de resinas não correspondem ao total de plásticos produzidos, uma vez que a formulação dos plásticos ainda engloba aditivos, plastificantes, retardantes de chama, etc., sendo por isso o total de plásticos produzidos na União Europeia maior que o total de resinas consumido na sua produção (em massa).

A principal utilização dos plásticos atualmente é na produção de embalagens [15]. Este facto deve-se às suas características próprias, como já foi referido no início do capítulo. Para além dessa aplicação, os plásticos estão presentes em quase todos os bens que se usam na sociedade moderna, seja na construção civil, na indústria automóvel ou em aplicações elétricas e eletrónicas, entre outros, e a sua ausência implicaria uma forma de vida e padrões de consumo bastante diferentes das sociedades desenvolvidas.

### 2.1.2 Quantitativos em Portugal de Resíduos Sólidos Urbanos

O termo Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) designa a mistura de resíduos de origem doméstica. Engloba ainda resíduos provenientes do sector de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde com uma natureza ou composição afim dos domésticos.

De acordo com a lei (decreto-lei n.º 239/97, de 9 de Setembro) desde que não seja ultrapassado o limiar de produção diário de 1100 litros, todos estes resíduos caem dentro dos resíduos sólidos urbanos. Em termos práticos, são objeto de recolha municipal.

Segundo dados de 2005 [16], Portugal produziu cerca de 5 milhões de toneladas de RSU nesse ano, que corresponde à soma da recolha indiferenciada com a recolha seletiva (recolha seletiva multimaterial - ecopontos, “porta a porta” e ecocentros - e recolha seletiva de Resíduos Urbanos Banais). Para uma população de 10,4 milhões de habitantes, significa que em média o português produz cerca de 1,3 kg de RSU por dia (a média europeia (UE-15) é de 1,4 kg/(pessoa.dia) [17]).

Os RSU têm uma determinada composição em termos do tipo de materiais que os compõem e do peso relativo de cada uma destas tipologias. A composição média dos RSU produzidos em Portugal, em 2005, é apresentada na Figura 2.2 [16].

Na Figura 2.3 apresenta-se a composição em termos dos plásticos presentes nos RSU [14]. Esta composição foi o ponto de partida para a identificação da mistura reacional de plásticos a utilizar na parte experimental deste trabalho (subcapítulo 3.1).

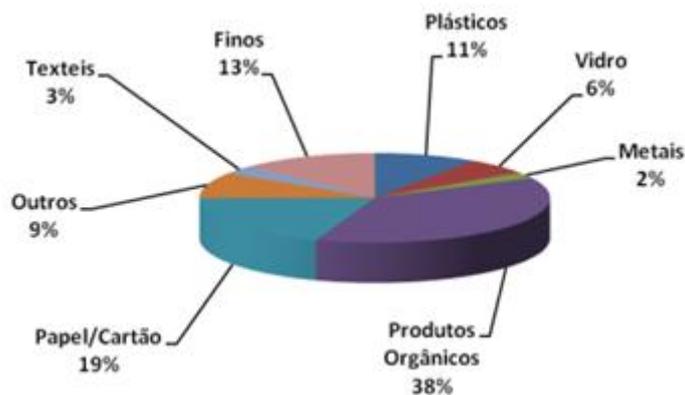


Figura 2.2: Composição média dos RSU [16].

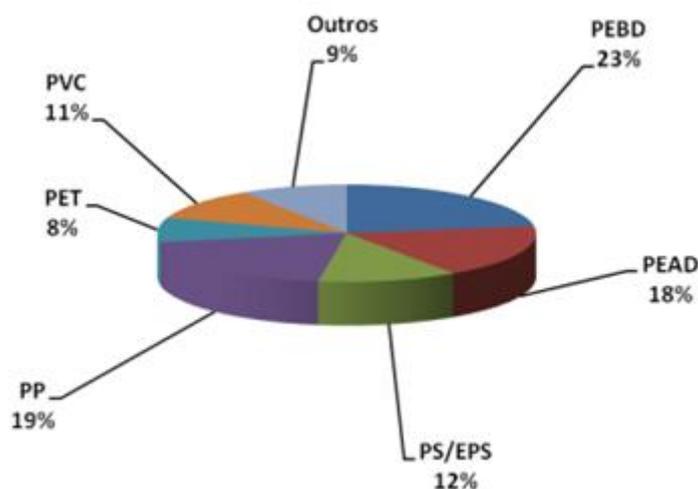


Figura 2.3: Principais polímeros presentes na fração dos plásticos dos RSU [14].

### 2.1.3 Quantitativos de resíduos plásticos

Se tomarmos em conta o valor apresentado no capítulo anterior de cerca de 5 milhões de toneladas de RSU produzidos em Portugal no ano de 2005, e se considerarmos a percentagem média de 10% de plásticos nos RSU, chegamos ao valor de 500 mil toneladas de resíduos de plásticos presentes nos RSU (valor que está de acordo com os dados do Instituto de Resíduos [18]).

Para além destas 500 mil toneladas de resíduos plásticos no fluxo dos RSU também se registam cerca de 200 mil toneladas oriundas das indústrias de produção e processamento de materiais plásticos bem como de outro tipo de indústrias que usam produtos embalados como parte do seu processo de fabrico [19].

Na Figura 2.4 apresentam-se os totais de resíduos de plástico e os seus destinos em Portugal em 2004 [20]. Como comparação, apresentam-se na Figura 2.5 os principais destinos dos resíduos plásticos nos países europeus [15], observando-se que, excetuando oito países em que a quase

totalidade dos resíduos de plásticos é valorizada, a maior parte destes resíduos ainda não é recuperada na Europa Ocidental.

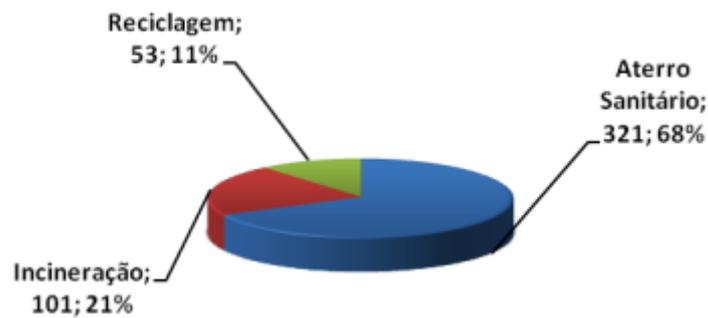


Figura 2.4: Quantidade de resíduos de plástico e principais destinos em Portugal em 2004, em kt e % do total. Total: 475 kt [20].

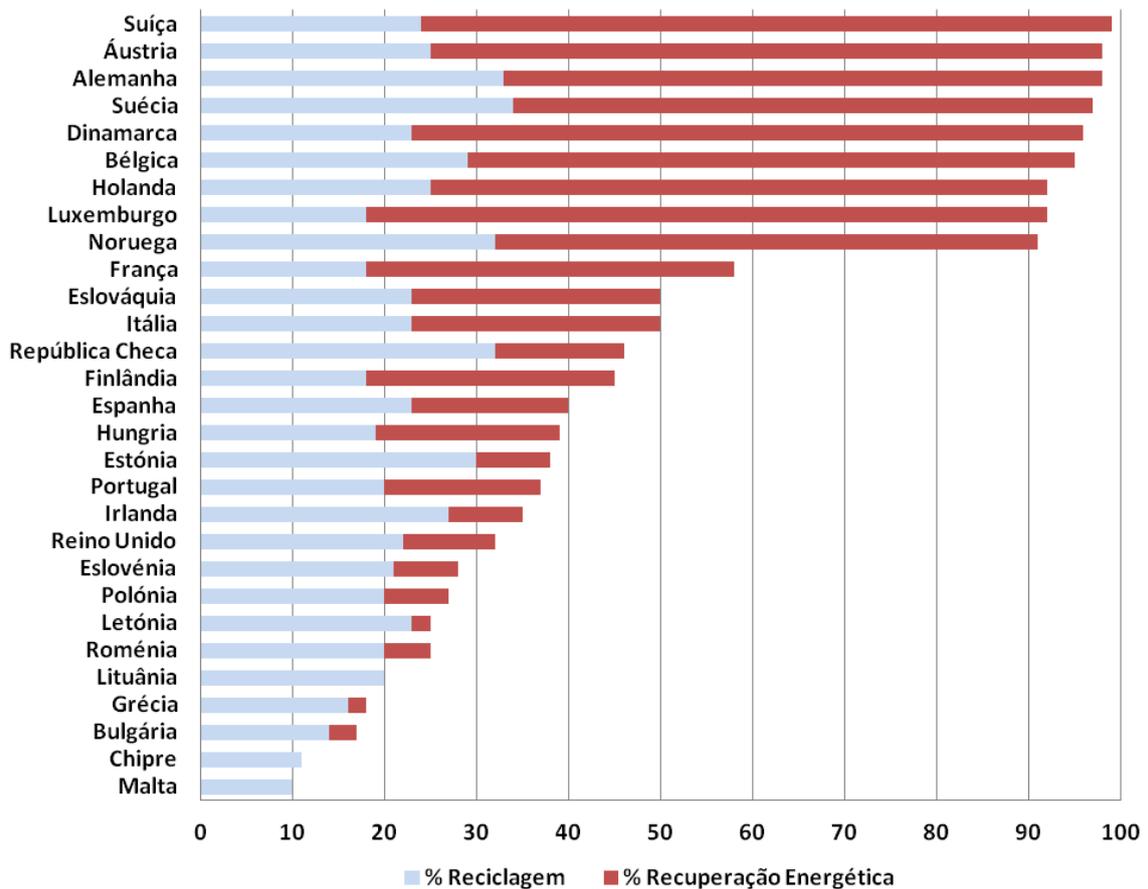
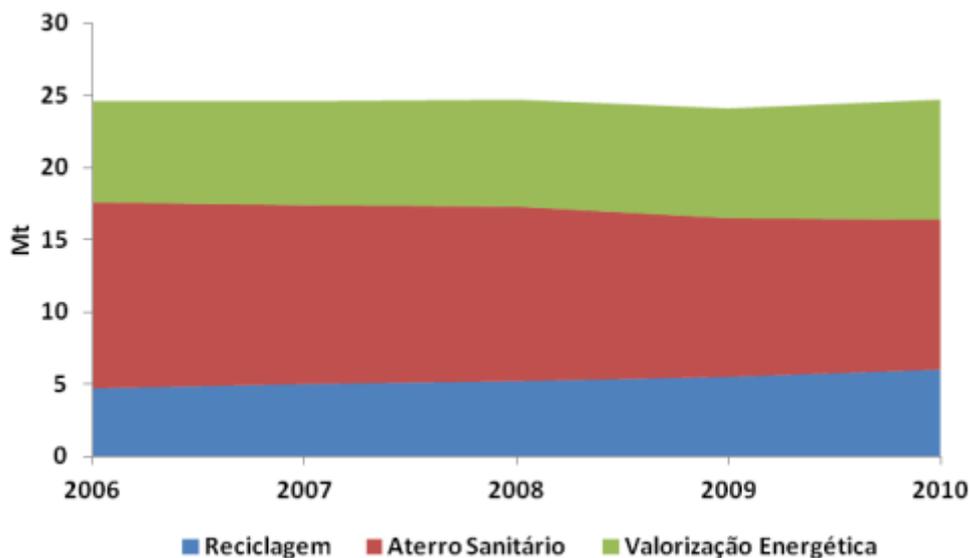


Figura 2.5: Destino dos resíduos plásticos na Europa Ocidental em 2010 [15]. % Reciclagem = (Resíduos locais reciclados + Resíduos exportados para serem reciclados)/Resíduo coletado. % Recuperação Energética = Recuperação Energética (Incineração)/Resíduo coletável. Resíduos não recuperados = Depositados em aterro.

Na Figura 2.6 está representada a evolução em termos de destino final dos resíduos de plástico produzidos na Europa Ocidental [15, 20]. Pode concluir-se que, embora continue a ser o principal destino dos resíduos, a deposição em aterro diminuiu de 70% em 1996 para 42% em 2010, devido ao aumento dos fluxos de reciclagem (10% para 24%) e de valorização energética (20% para 34%) destes resíduos. Também no caso concreto de resíduos plásticos, Portugal apresenta uma situação desfavorável em relação à média europeia, apresentando uma maior taxa de deposição em aterro (68% face a 53%), prejudicando deste modo a fração de reciclagem deste tipo de resíduos (11% face a 17%).



**Figura 2.6: Evolução dos principais destinos dos resíduos de plásticos na UE-27 + Noruega + Suíça [15, 20].**

Os principais plásticos reciclados em Portugal (reciclagem física, porque é o único tipo de reciclagem deste resíduo existente em Portugal) são filme de PE, o principal material utilizado nas embalagens, PET e PEAD [21].

A Figura 2.7 mostra como, na fase de fim de vida dos produtos plásticos, a reciclagem e a valorização dos resíduos podem ajudar a poupar recursos [15].

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

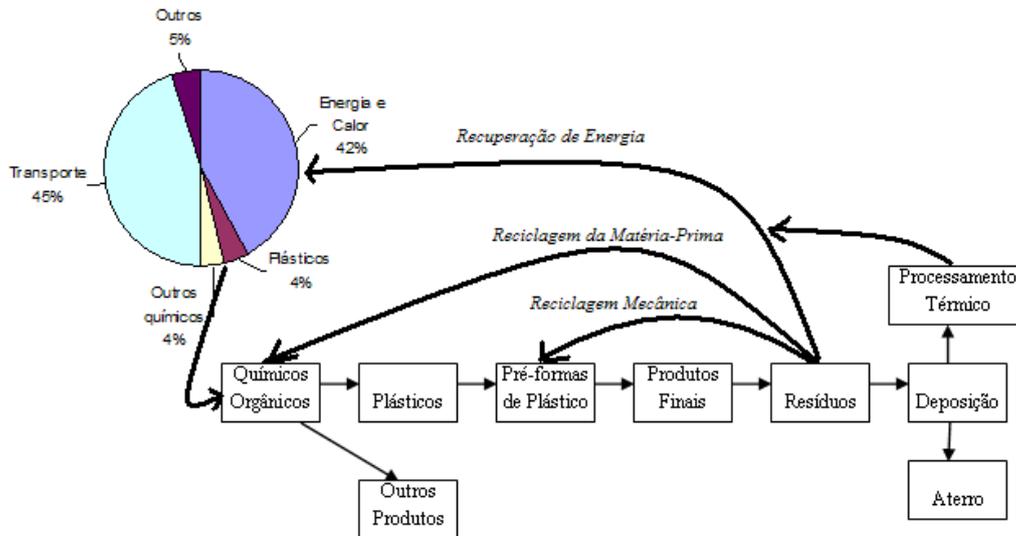


Figura 2.7: Poupar recursos (petróleo) através do tratamento de resíduos de plástico.

## 2.2 Resíduos de biomassa

Outro dos materiais utilizados no presente trabalho foi a biomassa vegetal, mais concretamente resíduos de pinho, utilizada isoladamente ou em misturas com os resíduos de plásticos e de borracha de pneus.

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

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

Celulose: é um polímero natural (polissacárido) linear formado por ligações entre monómeros de glucose. O grau de polimerização da celulose pode variar entre 1000 e 7000 monómeros repetidos. O dissacárido resultante da união de apenas duas moléculas de glucose é a celobiose. É o principal constituinte da parede celular de células vegetais.

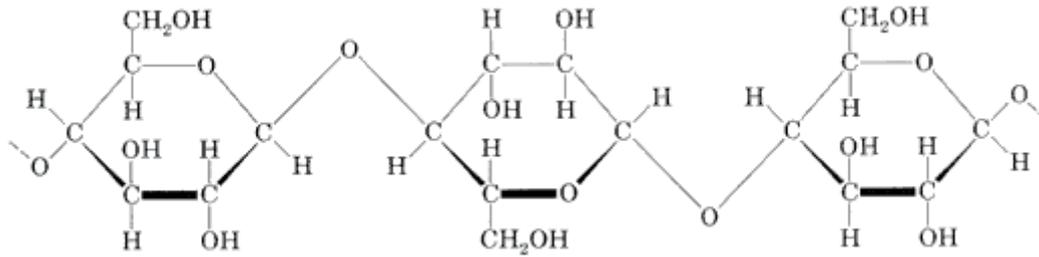


Figura 2.8: Oligômero de glucose

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

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

Exibe uma estrutura extremamente complexa (Figura 2.9), onde as várias cadeias não lineares formam ligações entre si, o que resulta numa estrutura em rede, o que é um facto extremamente incomum em polímeros. Podem-se identificar grupos metóxido, benzilo, hidroxilo na sua estrutura, entre outros e a sua massa molar pode atingir os 10000 g/mol. A biomassa vegetal com elevada percentagem de lenhina apresenta uma maior resistência mecânica.

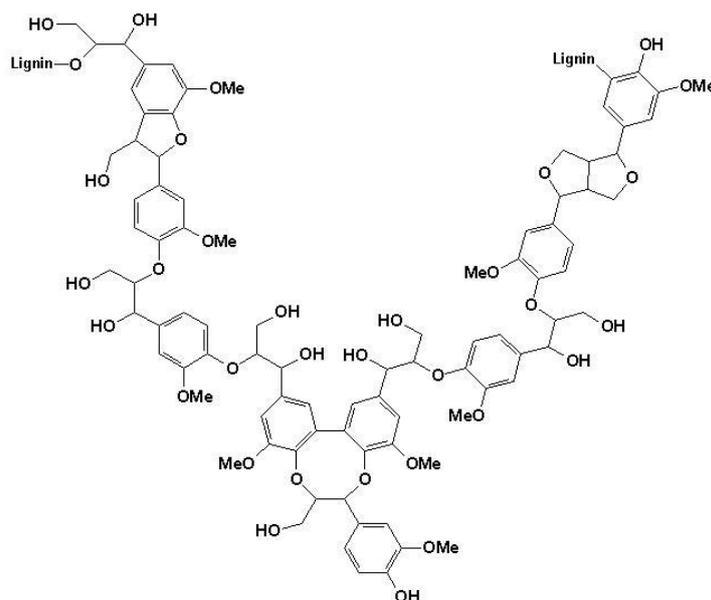


Figura 2.9: Macromolécula da lenhina

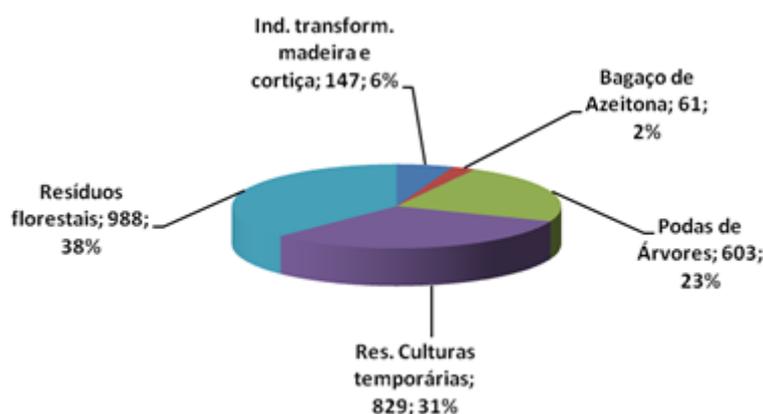
Contudo, apesar desta variação das composições destes três componentes principais, a madeira apresenta uma composição química que pouco varia com a sua origem, podendo ser representada por uma fórmula genérica ( $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$ ) [22].

No capítulo 2.5.4 apresentar-se-ão os trabalhos realizados com pirólise de biomassa vegetal e os principais produtos obtidos.

### 2.2.1 Quantitativos

Em Portugal não existem dados oficiais relativos à quantidade de resíduos de biomassa. Existem no entanto alguns estudos que procuram estimar essa quantidade, como, por exemplo, o trabalho de Dias [23], do Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas [24] e de Patrão [25].

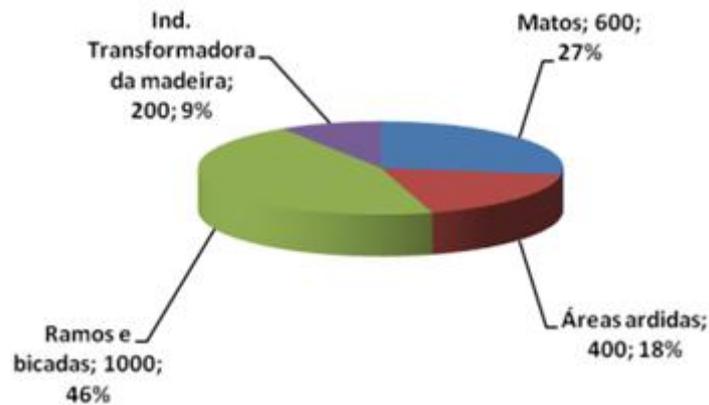
Na Figura 2.10 é apresentada a contribuição de vários sectores para o quantitativo de resíduos de biomassa ainda não aproveitados (segundo os resultados obtidos por Dias [23]).



**Figura 2.10: Disponibilidade de resíduos de biomassa ainda não aproveitados (2628 mil toneladas secas/ano) [23].**

Segundo o relatório do Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas [24], o valor estimado para as disponibilidades de resíduos de biomassa de origem florestal e da indústria transformadora da madeira foi de **2 200 kt secas/ano**. Este valor é baseado no “Fórum – Energias Renováveis em Portugal”, de 2001. A contribuição relativa dos vários sectores é apresentada na Figura 2.11.

Relativamente aos subprodutos agroindustriais de natureza lenhocelulósica, foi efetuado um inquérito postal junto das empresas agroindustriais portuguesas que processam este tipo de materiais [26]. A amostra apresenta uma boa cobertura geográfica e uma adequada representação dos diferentes subsectores agroindustriais. Contudo a taxa de resposta foi baixa, cerca de 17%. O inquérito permitiu caracterizar os subsectores, em termos da sua composição e distribuição regional e identificar os diferentes materiais produzidos, respetivas quantidades, destinos e valores económicos atuais. Os principais subprodutos identificados foram os seguintes: dreche cervejeira, bagaço de uva sem álcool, polpa de alfarroba, casca de arroz, repiso de tomate, bagaço de azeitona extractado, casca de frutos rijos, engaço, borra de vinho sem álcool e grainha de uva.



**Figura 2.11: Estimativa das disponibilidades de resíduos de biomassa de origem florestal e da indústria transformadora da madeira (2 200 mil toneladas/ano) [24].**

No seu trabalho de 2007 [25], Patrão menciona um potencial atual de produção de biomassa florestal de 3,5 Mt, das quais **2,5 Mt** serão resíduos não aproveitados. Este valor está também de acordo com os obtidos nos outros relatórios.

Os resíduos provenientes da indústria de transformação da madeira são na sua maioria aproveitados para o fabrico de contraplacados e MDF (“medium density fiberboard”), enquanto que noutros sectores grande parte dos resíduos são reutilizados dentro da própria fábrica como fonte de energia, como é o caso da indústria transformadora da cortiça e de pequenas indústrias de panificação e de cerâmica, na alimentação dos seus fornos [23].

Outro exemplo é uma instalação equipada com um gaseificador de leito fluidizado, com capacidade útil de 10,4 MW<sub>t</sub> que utiliza a casca de pinheiro resultante do processo de fabrico de pasta de papel, na empresa Portucel, em Vila Velha de Ródão [27].

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

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

No entanto existem trabalhos que estimaram a quantidade de biomassa que a União Europeia produziu em 2010, um dos quais [28] chegou a um total de 57 Mtep, das quais 27 Mtep seriam fruto de culturas energéticas e as restantes 30 Mtep derivadas de resíduos. Segundo o

mesmo trabalho, cerca de 25 Mtep deste total foram absorvidos pelo mercado no aquecimento doméstico e na produção de calor para processos industriais, e as restantes 32 Mtep utilizadas na produção de eletricidade. Destas últimas, uma fração de 6 Mtep foi usada em centrais de cocombustão com carvão, e as restantes 26 Mtep em instalações de cogeração de calor e eletricidade [28].

Na Figura 2.12 resumem-se as principais fontes e processos ligados à produção de bioenergia a partir da biomassa e na Tabela 2.1 os quantitativos estimados pela European Biomass Industry Association [29].

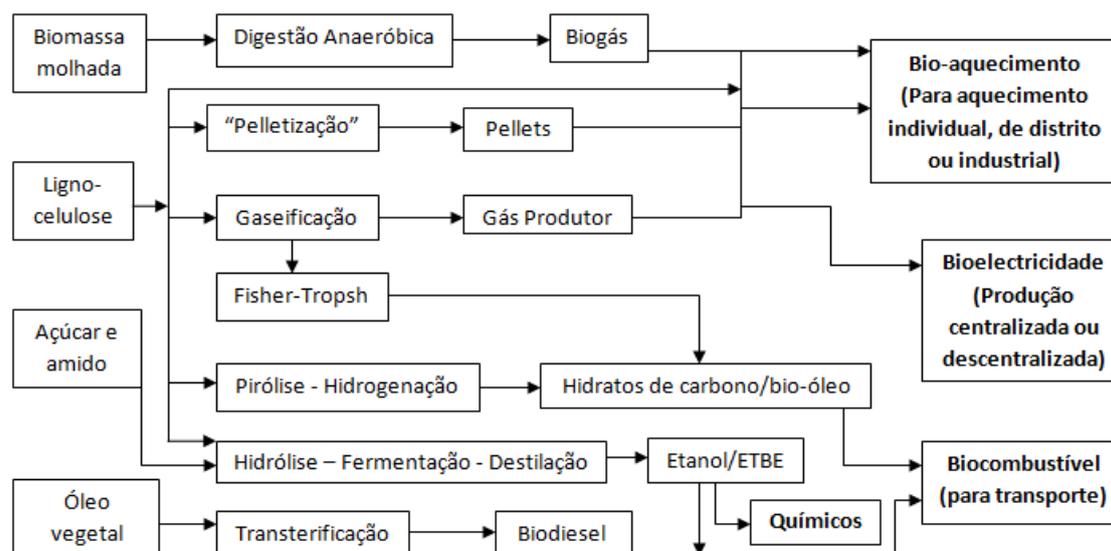


Figura 2.12: Esquematização das diversas vias de produção de bioenergia, com as suas respectivas fontes e aplicações (adaptado de [29]).

Tabela 2.1: Produção/Consumo de várias formas de biomassa, na União Europeia – 25, em 2005 e 2006 (adaptado de [29]).

UE-25 Produção/Consumo de Biomassa	2005 (ktep)	2006 (ktep)	Uso de energia
Biogás (para eletricidade ou para calor e potência combinados)	4 708	5 347	Produção
Biomassa sólida	58 678	60 000 (Estimado)	Produção
Resíduos sólidos municipais renováveis	5 300	5 500 (Estimado)	Produção
Bioetanol	557	878	Consumo
Biodiesel	2 245	3 849	Consumo
Outro biocombustível (óleo vegetal ou biogás para transporte)	190	649	Consumo
<b>Total</b>	<b>71 678</b>	<b>76 223</b>	-

### **2.3 Resíduos de borracha de pneus**

As borrachas são materiais poliméricos, flexíveis e extensíveis, pertencentes à família dos elastômeros: com a aplicação de uma força, as suas moléculas alinham-se na direção em que estão a ser puxadas e quando libertadas da extensão, elas recuperam espontaneamente o seu estado natural com arranjos aleatórios. As borrachas podem ser naturais ou sintéticas: as borrachas naturais são obtidas a partir da seiva de certas plantas tropicais (látex) enquanto que as sintéticas são obtidas artificialmente de produtos petrolíferos. Destas, as mais importantes são o poli(estireno-butadieno), polibutadieno, poliisopreno e borrachas de etileno-propileno. Atualmente os dois tipos de borracha encontram-se ao mesmo nível de preços e de mercado [30].

Atualmente, a maior produção de borracha natural (também designada de caucho, cujo principal polímero é o poliisopreno) encontra-se no sudoeste asiático (nomeadamente Tailândia, Indonésia e Malásia) com uma produção conjunta de 70% da produção global [31].

Como já mencionado anteriormente, Charles Goodyear descobriu o processo de vulcanização, permitindo a utilização da borracha em diversos produtos, incluindo os pneus. Em 1845, foi patenteado o primeiro pneu pneumático, por Robert William Thomson, um engenheiro ferroviário escocês. Em 1888, John Boyd Dunlop, um cirurgião veterinário de Belfast, patenteou um pneu pneumático para bicicletas. Os pneus pneumáticos foram aplicados a veículos motores pela primeira vez pelo fabricante de borracha francês Michelin & Cie [28, 32].

Fritz Hofmann foi o primeiro a sintetizar com sucesso uma borracha em 1909, na Alemanha, e a sua investigação desenvolveu-se bastante durante a Primeira Guerra Mundial. No mercado americano, o primeiro elastómero foi colocado em 1931 por Dupont de Nemours, sob a marca Neoprene. O desenvolvimento da borracha sintética aumentou durante a Segunda Guerra Mundial. Esta tem a sua origem em dois gases: butadieno (um subproduto da refinação de petróleo) e estireno (capturado ou no processo de coqueificação ou também como subproduto da refinação de petróleo). Quando estes dois se misturam na presença de espuma de sabão num reator obtém-se látex líquido. A borracha seca é coagulada, lavada, seca e embalada para exportação. Em 2003, a produção total de borracha sintética na UE ultrapassou os 2,8 milhões de toneladas, sendo 25% da produção mundial [28, 32].

Um pneu tem várias funções e tem que atingir um equilíbrio entre uma série de parâmetros. Estes incluem suportar o peso, resistência, aguentar e suportar velocidades grandes e pequenas, e ter uma boa adesão à superfície sem gerar um atrito demasiado elevado. A utilização da borracha nos pneus, graças às suas características, permite atingir essas especificações.

#### *2.3.1 Processo de produção*

As principais matérias-primas de um pneu são borracha natural, borracha sintética, negro de fumo (ou negro de carbono) e petróleo. A percentagem de compostos de borracha na massa total de pneu é tipicamente maior que 40%, funcionando os restantes materiais como reforço. Aproximadamente metade da borracha utilizada é de origem natural. Aproximadamente um terço dos

compostos consiste em substâncias de enchimento. O mais importante destes é o negro de fumo, que dá a cor ao pneu. O petróleo é outro enchimento importante, sendo utilizado como plastificante. Além destes, são utilizados agentes endurecedores, de vulcanização (enxofre), químicos e agentes de proteção (por exemplo, de antienvelhecimento). Apresentam-se na Tabela 2.2 as composições médias de pneus ligeiros e pesados [33].

**Tabela 2.2: Composição média de pneus ligeiros e pesados [33]**

<b>Material</b>	<b>Pneu Ligeiro</b>	<b>Pneu Pesado</b>
Borracha / Elastómeros	47%	45%
Negro de Fumo	21,5%	22%
Aço	16,5%	25%
Têxtil	5,5%	--
Óxido de Zinco	1%	2%
Enxofre	1%	1%
Aditivos	7,5%	5%

Em relação ao processo de fabrico, as matérias-primas são misturadas e aquecidas a uma temperatura de aproximadamente 120°C. A consistência da borracha varia consoante o local de aplicação no pneu, assim como a utilidade e o modelo do pneu. Por exemplo, existem poucas semelhanças entre a borracha utilizada num pneu de bicicleta e a utilizada num pneu de competição [34].

### 2.3.2 Quantitativos

A venda de pneus de automóveis no equipamento original diminuiu 18% de 2008 para 2009. A venda total (incluindo equipamento original e equipamento de reposição) foi cerca de 260 milhões em 2009 segundo dados da Associação Europeia de Produtores de Pneus e Borrachas [31].

Todos os anos na Europa, são gerados cerca de 3,4 milhões de toneladas de pneus usados, dos quais 3 milhões de toneladas são ou reciclados ou recuperados. Isto corresponde a cerca de 300 milhões de unidades.

Segundo dados da entidade responsável pela gestão dos pneus usados em Portugal, a Valorpneu, foram recolhidas 94,3 mil toneladas de pneus usados em 2010. Desta quantidade 19% foram enviadas para recauchutagem, 1% foram reutilizadas, 27% para recuperação energética e 53% enviadas para reciclagem. Segundo as suas estimativas, foram colocadas no mercado cerca de 83,3 mil toneladas de pneus novos nesse ano.

### **2.4 Alternativas de destino final de resíduos**

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

#### **2.4.1 Deposição em aterro**

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

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

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

#### **2.4.2 Valorização energética**

A valorização energética através da incineração é o principal destino dos resíduos utilizado atualmente, a seguir à deposição em aterros. É um processo que ocorre a altas temperaturas (600 a 1100°C) para recuperar o potencial energético dos resíduos e que converte resíduos combustíveis em resíduos não combustíveis e/ou cinzas, reduzindo significativamente a massa e o volume do material original (até 90%) e garantido ao mesmo tempo a destruição de todos os microorganismos patogénicos. Os principais produtos desta combustão são gases (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO) e sólidos (cinzas e escórias).

Neste processo, o potencial energético dos resíduos libertado através da sua queima é aproveitado através da produção de energia elétrica (mais usual) ou de calor. São tipicamente recuperados cerca de 15 MJ/kg de material de partida, que corresponde a uma eficiência global de 65% [22].

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

### 2.4.3 Reciclagem Física

A reciclagem mecânica ou física de um material envolve uma série de operações que não alteram a sua estrutura química. É limitada a fluxos de materiais recolhidos seletivamente ou que possam ser facilmente separados, por processos utilizando a diferença de densidades ou de magnetismo, principalmente resíduos de embalagens. Os fluxos de materiais são lavados para remoção de detritos e contaminantes, triturados, fundidos e regranulados. Contudo, por exemplo para o caso concreto dos plásticos, a reciclagem física é limitada apenas aos termoplásticos porque os termoendurecíveis não podem ser remoldados por ação do calor. Outro aspeto que limita a reciclagem física é o baixo valor comercial de alguns produtos reciclados em relação a produtos virgens, mais atrativos para o consumidor.

#### 2.4.3.1 Códigos de Identificação de Plásticos

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

O código da ASPI foi desenvolvido com o objetivo de satisfazer as necessidades dos recicladores e ao mesmo tempo fornecer às indústrias produtoras um sistema uniforme e consistente que pudesse ser usado internacionalmente. Devido ao facto dos programas municipais de reciclagem terem como principal alvo as embalagens, o sistema de códigos da ASPI oferece um meio de identificar a composição em termos dos polímeros que constituem as garrafas ou embalagens encontradas nos resíduos residenciais. As firmas recicladoras apresentam diferentes níveis de

exigência em relação à pureza do plástico recebido, dependendo do processo de reciclagem que utilizam. A maioria delas exige que os plásticos sejam separados por tipo e também de outros recicláveis, uma vez que a presença, nos plásticos reciclados, de quantidades mínimas de outros plásticos é muitas vezes suficiente para alterar as suas características e reduzir o seu valor comercial.

Outro inconveniente da reciclagem física de resíduos plásticos é a degradação dos materiais no processo, que impede o uso de plásticos reciclados, p.e. na indústria alimentar, se na sua utilização estiverem em contacto direto quer com o produto, quer com o consumidor. Um método que tem sido utilizado para incorporar plásticos reciclados fisicamente em embalagens de produtos alimentares é a utilização de embalagens de três camadas, em que a camada do meio é a mais grossa e composta por plásticos reciclados e as duas exteriores são compostas por plásticos virgens, que poderão assim estar em contacto quer com o produto embalado, quer com o consumidor [14].

Como se referiu, estes códigos são apenas usados nas embalagens. Outros sistemas estão a ser desenvolvidos para os plásticos em geral, podendo referir-se o ISO/DIS 11469, intitulado "Plastics - Generic Identification and Marking of Plastic Products" [35].

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

### 2.4.4 Reciclagem Biológica

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

#### 2.4.4.1 Compostagem

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

Este processo é caracterizado pela decomposição aeróbia dos resíduos a temperaturas na gama de 20/40°C, com crescimento de microorganismos termofílicos e libertação de energia. O produto resultante deste processo é um composto estabilizado, que pode ter aplicação direta no solo, como corretivo orgânico. Para além disso permite a redução do volume inicial dos resíduos em cerca de 50% [36]. Este processo não é aplicável aos resíduos plásticos, mas pode ser aplicado a resíduos lenhocelulósicos.

#### 2.4.4.2 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia consiste num processo em que os resíduos orgânicos sofrem um processo de degradação, por ação de microorganismos anaeróbios, na total ausência de oxigénio.

Trata-se de um processo que ocorre naturalmente quando as condições envolventes o propiciam e apresenta como principal produto o metano (gás com elevado potencial energético). Os principais resíduos tratados e/ou valorizados por esta via são aqueles com elevada carga orgânica como efluentes domésticos ou industriais e resíduos de animais. Este processo não é aplicável a nenhum dos tipos de resíduos estudados neste trabalho.

#### 2.4.5 Reciclagem Termoquímica

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

- Gasificação;
- Liquefação Direta ou Indireta;
- Pirólise.

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

##### 2.4.5.1 Gasificação

A gasificação é um processo de conversão termoquímica de materiais que tem como objetivo a produção de compostos gasosos. A gasificação ocorre em condições redutoras, conseguidas através da restrição do fornecimento de oxigénio, normalmente fornecido através da injeção de ar. Embora existam vários processos de gasificação, estes ocorrem a temperaturas que podem variar entre 750 e 900°C. O gás resultante é tipicamente uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio, vapor de água, metano, azoto e pequenas quantidades de hidrocarbonetos mais pesados. O gás tem um poder calorífico superior (PCS) relativamente baixo, normalmente entre 4 a 10 MJ/Nm<sup>3</sup>, comparativamente, p.e. ao gás natural que tem um PCS de 38 MJ/Nm<sup>3</sup> [37] (um gás com um PCS superior (10-18 MJ/m<sup>3</sup>) pode ser obtido se se utilizar oxigénio puro como oxidante, mas esta situação encarece muito o processo). Este gás pode ter várias aplicações, tais como, ser usado como combustível em caldeiras, motores de combustão interna, turbinas a gás e pilhas de combustível. O gás pode ainda ser usado em síntese orgânica para a produção de vários produtos químicos por síntese de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol. A gasificação não é uma tecnologia nova, sendo historicamente empregue na gasificação de carvão, e mais recentemente no processamento de frações pesadas do petróleo. Nas duas últimas décadas a gasificação de produtos derivados da biomassa e de resíduos sólidos orgânicos como meio de obtenção de produtos químicos tem sido alvo de interesse crescente.

Atualmente existem algumas instalações a nível mundial que utilizam o processo de gasificação para a degradação e conversão de resíduos poliméricos. Uma das suas maiores

vantagens é o facto de não ser preciso separar os diferentes polímeros presentes nos resíduos plásticos por espécie, e até em muitos casos os plásticos são gasificados conjuntamente com outros tipos de resíduos. Contudo a viabilidade de um processo de gasificação depende maioritariamente da possível aplicação do gás de síntese, quer como fonte de energia por combustão, quer como fonte para a síntese de vários químicos (metanol, amoníaco, hidrocarbonetos, ácido acético, etc.). Apenas neste último caso se pode falar de uma verdadeira reciclagem da matéria-prima de resíduos plásticos, e neste caso o gás de síntese produzido terá de sofrer etapas subsequentes de limpeza e purificação para ser usado em síntese petroquímica [14]. Também as altas temperaturas e caudais de oxigénio necessários poderão penalizar o processo em alguns casos.

No caso específico da gasificação de biomassa vegetal, a maioria das instalações existentes processam resíduos de madeira, e podem ser produzidos gases com PCS de  $17 \text{ MJ/m}^3$  [20]. Neste caso, no entanto, não se pode falar duma reciclagem da matéria-prima, pois este processo é aplicado com o objetivo de transformar um combustível sólido noutra, na forma de gás, o que trará vantagens principalmente na maior facilidade de transporte e numa queima mais limpa e mais eficiente.

### 2.4.5.2 Liquefação Direta

A liquefação direta tem por objetivo a conversão de materiais em produtos líquidos de elevado valor económico que poderão ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria. É um processo que ocorre numa única etapa, a temperatura moderada (350 a  $500^\circ\text{C}$ ) e pressão elevada (normalmente superior a 10 MPa) [37].

Ao contrário do que acontece na liquefação indireta os materiais são diretamente convertidos em produtos líquidos. Este processo é auxiliado pela presença de catalisadores e solventes. Por ação térmica e catalítica ocorre a quebra de algumas ligações existentes na estrutura inicial, originando-se espécies intermédias, que podem ser estabilizadas pela adição de hidrogénio. Este pode ser fornecido na forma gasosa ou por solventes que doam hidrogénio ao meio reacional. Formam-se então compostos com menor número de átomos de carbono, que são líquidos ou até mesmo gasosos e que podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima para diversas indústrias [37].

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

### 2.4.5.3 Liquefação Indireta

A liquefação indireta é um processo complexo que engloba várias operações. Este processo tem por objetivo a produção de líquidos que são obtidos a partir do gás de síntese. Os resíduos sofrem primeiro gasificação para produção do gás de síntese ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). As moléculas de pequenas dimensões inicialmente formadas voltam depois a ser associadas para originarem moléculas de maiores dimensões (líquidos) pelo processo de síntese de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol. Estes processos foram desenvolvidos para o carvão, mas poderão ser utilizados para os

gases provenientes da gasificação de resíduos, podendo contudo ser necessário introduzir previamente operações de limpeza ou afinação das características do gás de síntese [37].

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

Neste último processo de síntese obtém-se uma vasta gama de hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) e de produtos oxigenados (álcoois), cuja composição depende das condições de pressão e de temperatura utilizadas e do catalisador selecionado. O processo mais eficiente consiste em utilizar zeólitos mais seletivos que permitam melhorar a qualidade dos produtos e reduzir os complexos processos de purificação.

#### 2.4.5.4 Pirólise

Devido a ser o processo de conversão termoquímica estudado neste trabalho o processo de pirólise será descrito mais aprofundadamente no subcapítulo seguinte.

## 2.5 Pirólise de resíduos

### 2.5.1 Introdução

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

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

A pirólise aplicada à matéria orgânica (i.e., composta principalmente por hidrocarbonetos) promove o “cracking” (quebra) das moléculas mais pesadas e a sua conversão noutras de massa molecular mais baixa. São normalmente usadas temperaturas moderadas e pressões não muito superiores à pressão atmosférica. Atualmente o principal objetivo da pirólise é a obtenção de hidrocarbonetos líquidos que possam ser usados como combustíveis ou como matéria-prima para certas indústrias. Na Figura 2.13 apresenta-se um resumo esquemático de um processo de pirólise aplicado a resíduos (adaptado de [37]).

A pirólise é especialmente adequada para a reciclagem química de misturas de resíduos plásticos uma vez que, em contraponto com a reciclagem física (como se viu no capítulo 2.4.3), pois permite a presença de impurezas e de contaminantes ou mesmo de vários tipos de plástico no fluxo a reciclar.

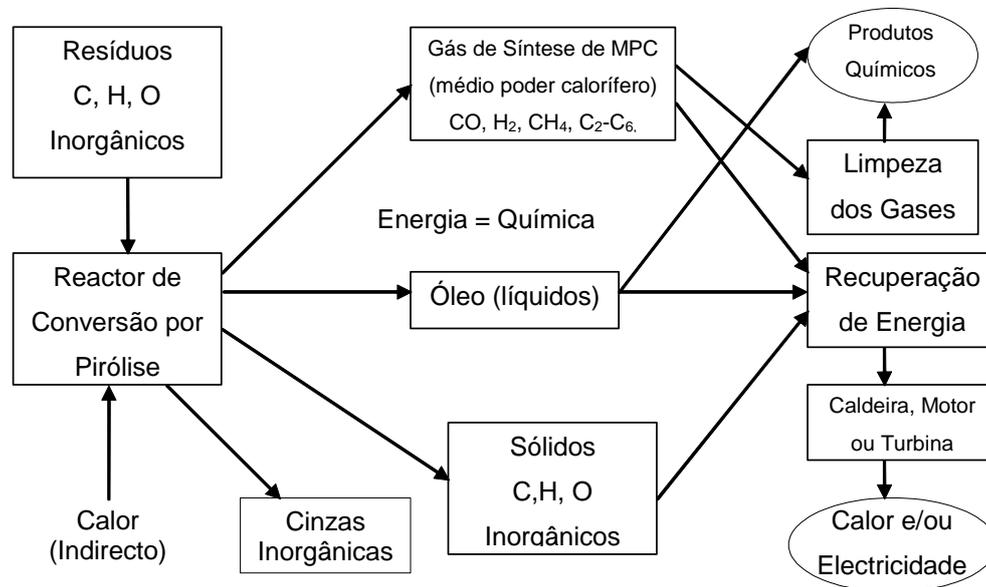


Figura 2.13: Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos.

A maioria dos primeiros estudos sobre a degradação térmica de polímeros tinha como objetivo a determinação da sua estabilidade térmica ou mesmo constituição e não o desenvolvimento de alternativas viáveis para a conversão de resíduos poliméricos. Como exemplos podem citar-se estudos sobre a formação de isopreno a partir da degradação térmica da borracha ou sobre as características de flamabilidade de isolantes. Foi na década de 1970 que a degradação térmica de plásticos e borracha começou a ser considerada como uma alternativa interessante para a reciclagem da matéria-prima (*"feedstock recycling"*) de tais resíduos.

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

O tipo e a distribuição de produtos derivados da degradação térmica de cada polímero dependem de vários fatores: o polímero em si, as condições reacionais, o tipo e o modo de operação do reator, etc. [14].

Das variáveis da reação a temperatura é a mais significativa porque influencia a conversão do polímero e a distribuição de produtos. Em termos genéricos podem recuperar-se até quatro frações

de produtos da decomposição térmica de materiais plásticos e de borracha, dependendo do seu estado físico à temperatura ambiente: gases, líquidos, ceras sólidas e resíduo sólido. À medida que aumenta a temperatura, a fração de gases aumenta e o resíduo sólido aparece como carvão sólido devido à promoção de reações de transformação de hidrocarbonetos em coque. Portanto a decomposição térmica de materiais poliméricos pode ser realizada para obter uma variedade de produtos com diferentes aplicações: gases combustíveis, gases olefínicos úteis em síntese química (petroquímica), nafta e destilados médios, frações de óleo, parafinas e olefinas de cadeia longa, coque, etc. Estes produtos podem ser diretamente usados como combustíveis ou como matéria-prima de produtos químicos, ou em alternativa, podem ser processados e melhorados em refinarias para produzir combustíveis de melhor qualidade [14, 37].

Os processos térmicos como a pirólise são mais utilizados na reciclagem da matéria-prima de polímeros de adição, enquanto os polímeros de condensação são preferencialmente despolimerizados por reação com certos agentes químicos (despolimerização química) [14].

### 2.5.2 Tipos de Pirólise

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

Pirólise lenta (também designada por carbonização): Utilizam-se baixas velocidades de aquecimento (menores que 2°C/s), baixas temperaturas (menores que 500°C) e tempos de residência dos produtos elevados (gás: maiores que 5s e sólidos: podem ser minutos, horas ou até dias). Tem como objetivo a maximização do resíduo carbonoso (sólidos) como por exemplo na produção clássica de carvão vegetal a partir da biomassa vegetal, devido à lenta volatilização do combustível, bem como às reações secundárias de coqueificação e polimerização dos produtos primários mais voláteis [38].

Pirólise rápida: Utilizam-se elevadas velocidades de aquecimento (10 a 200°C/s), baixos tempos de residência (gás: entre 0,5 a 2s) e temperaturas moderadas (cerca de 600°C). Os vapores formados são rapidamente arrefecidos para condensarem, com o objetivo de maximizar a fração líquida dos produtos. É utilizada, por exemplo, na produção de bio-óleo a partir de biomassa vegetal [38].

Pirólise instantânea (pirólise de “flash”): As velocidades de aquecimento são ainda mais elevadas (maiores que 1000°C/s), e os tempos de residência ainda menores (dos sólidos, menores que 1 segundo) através da utilização de partículas muito pequenas do material a pirolar, de modo a maximizar a transferência de calor [39].

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

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

Na Tabela 2.3 apresenta-se um resumo dos efeitos que determinadas variáveis experimentais exercem nos tipos e composição dos produtos finais (adaptado de [40]).

**Tabela 2.3: Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Efeito</b>
Composição química	Os produtos primários da pirólise estão diretamente relacionados com a estrutura e composição dos reagentes, e também com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmico ou catalítico).
Temperatura de pirólise e velocidade de aquecimento	Temperaturas mais elevadas e maiores velocidades de aquecimento aumentam a quebra das ligações e favorecem a produção de pequenas moléculas.
Tempo de Pirólise	Maiores tempos de residência favorecem uma conversão secundária dos produtos primários, produzindo mais resíduo carbonoso, alcatrões, bem como produtos termicamente mais estáveis, diminuindo assim o efeito da estrutura original do polímero.
Tipo de reator	Determina principalmente a qualidade da transferência de calor, da mistura, dos tempos de residência de gases líquidos, e o grau de libertação de produtos primários.
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reativos formando mais resíduo carbonoso.
Presença de gases reativos como oxigénio (ar), e hidrogénio	Gera calor internamente através de oxidações parciais, dilui os produtos e influencia equilíbrios, cinéticas e mecanismos.
Uso de catalisador	O seu uso influencia os mecanismos e a cinética, logo, a distribuição dos produtos.
Aditivos incorporados	Geralmente evaporam ou decompõem-se. Apenas em casos pontuais poderão influenciar a cinética ou o mecanismo da reação.
Fase líquida ou gasosa	A pirólise em fase líquida retarda a libertação dos produtos de reação, favorecendo assim interações posteriores entre eles.

### 2.5.3 Mecanismo da Degradação Térmica de Polímeros de Adição

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

- (i) Cisão aleatória (“random cracking”), que ocorre em qualquer ponto da cadeia polimérica e que dá origem a fragmentos poliméricos mais pequenos como produtos primários, que por sua vez podem ser sujeitos a novas reações de cisão ao acaso.

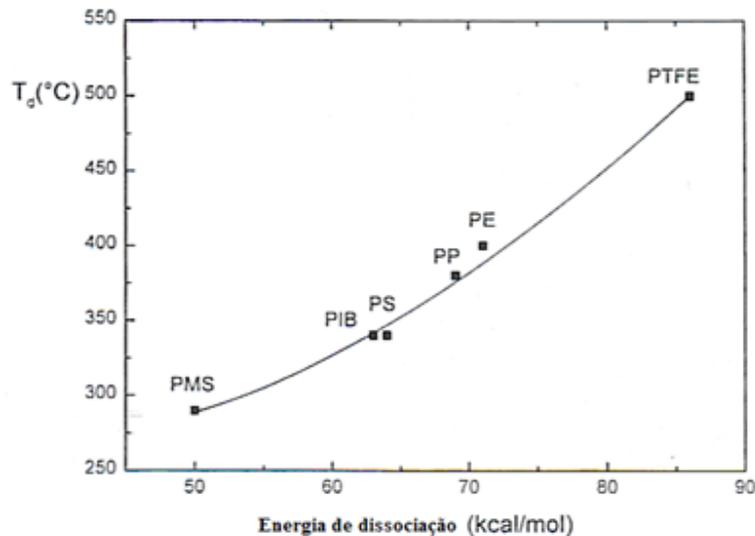
- (ii) Cisão de fim de cadeia, onde são formadas uma pequena molécula e um fragmento polimérico de cadeia longa. Se a pequena molécula libertada for o monómero de origem, a degradação térmica pode ser considerada como um processo de despolimerização efetiva.
- (iii) Libertação de substituintes funcionais levando à formação de pequenas moléculas. Neste caso a cadeia polimérica pode reter o seu comprimento ou a libertação da molécula pode ser acompanhada pela quebra da cadeia principal.

Em muitos casos ocorrem simultaneamente mais de uma destas vias. Assim a degradação térmica do PE e do PP ocorre por cisões quer de fim de cadeia quer ao acaso. Contudo, no caso do PVC, o mecanismo predominante do primeiro passo é a remoção de HCl segundo a via (iii) seguida da decomposição da restante cadeia de dienos a temperatura mais elevada, pela via (i) [14]. Durante a degradação térmica de muitos polímeros podem ocorrer outras reações secundárias como a isomerização, ciclização, aromatização, recombinação de espécies, etc. Assim, é frequentemente observado um aumento do grau de ramificação lateral das cadeias à medida que o comprimento destas vai sendo reduzido.

De acordo com as vias descritas em cima a decomposição térmica envolve frequentemente a formação de espécies voláteis numa matriz polimérica bastante viscosa. O transporte destas espécies através da massa polimérica fundida até à fase de vapor não é um processo direto, pelo que podem ocorrer limitações de transferência de massa. Vários autores têm observado que a velocidade de degradação do polímero depende de fatores como a área superficial e o diâmetro da amostra de polímero, o que mostra que a decomposição é controlada pela difusão e/ou vaporização das espécies voláteis [14].

Por outro lado a decomposição térmica de polímeros é um processo endotérmico. Tem de ser fornecida, pelo menos, a energia de dissociação da ligação C-C na cadeia para quebrá-la. É este o principal fator que determina a estabilidade do polímero. Assim, pode ser observada uma relação direta entre a energia de dissociação e a temperatura de decomposição para vários polímeros (Figura 2.14).

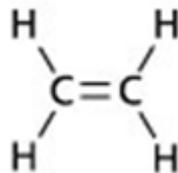
Devido ao facto dos polímeros fundidos serem líquidos muito viscosos com baixa condutividade térmica também podem ocorrer limitações à transferência de calor, levando à formação de gradientes térmicos. Contudo este efeito não é levado em conta na maioria dos estudos laboratoriais devido à pequena dimensão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



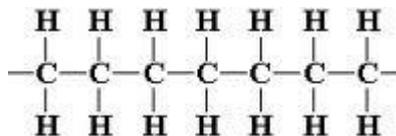
**Figura 2.14:** Relação entre a temperatura de decomposição e energia de dissociação das ligações de alguns polímeros [14].

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

### 2.5.3.1 Polietileno



**Figura 2.15:** Molécula de Etileno (IUPAC: Eteno)



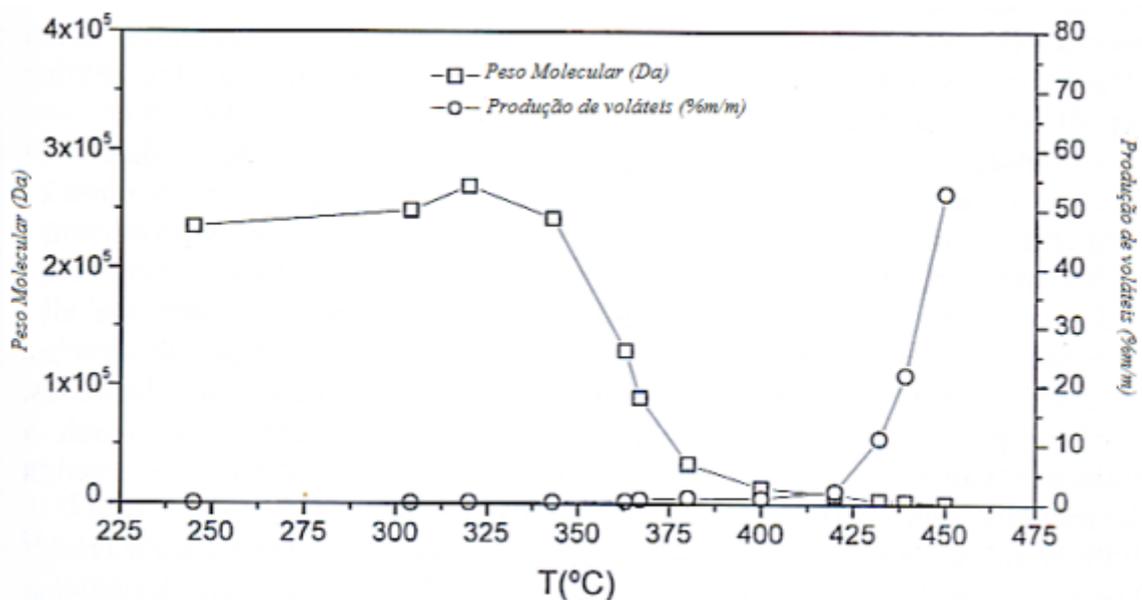
**Figura 2.16:** Cadeia de Polietileno linear

O polietileno é o polímero que aparece em maior quantidade nos resíduos plásticos, em ambas as formas: alta (PEAD, ou “HDPE”) e baixa (PEBD, ou “LDPE”) densidade. O PEAD é um polímero bastante linear enquanto que o PEBD já apresenta maior grau de ramificação. Consequentemente o PEAD tem maior cristalinidade e maior ponto de fusão que a forma PEBD devido ao melhor empacotamento das cadeias lineares em relação às ramificadas. Também se observam diferenças ao nível de comportamento e estabilidade térmica destas poliolefinas. A

degradação térmica do PEBD ocorre a temperaturas um pouco inferiores à do PEAD (417°C face a 447°C, respetivamente), contudo ambas as formas são completamente volatilizadas a temperaturas inferiores a 500°C [14].

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

A degradação de PE a baixas temperaturas favorece a produção de líquidos, enquanto que a fração gasosa é favorecida a temperaturas mais elevadas [41].



**Figura 2.17: Variação da massa molecular do polímero e da produção de voláteis durante a degradação térmica de PE. A massa molecular foi analisada por Cromatografia de Exclusão Molecular e a perda de massa por TGA [14].**

A degradação do PE principia a cerca de 350°C com a diminuição da massa molecular do polímero, devido a cisões aleatórias nas cadeias (Figura 2.17). Com o desenvolvimento da degradação formam-se produtos com maior densidade e líquidos. Numa fase mais avançada aumenta a produção de compostos insaturados nos produtos.

Darivakis et al. [42] efetuaram a pirólise de PE num forno aquecido eletricamente sob um fluxo de hélio. A perda de massa do polímero foi quase total a 700°C e foram recolhidas duas frações de produtos: gases e líquidos condensáveis, formados por alcatrões e produtos de volatilização de

elevada massa molecular. Usando uma velocidade de aquecimento muito elevada (1000 °C/s) a volatilização do PE atingiu perto de 100% em apenas 0,7-0,8 segundos.

Kaminsky [43] investigou a pirólise de PE num reator de leito fluidizado, tendo obtido curvas de distribuição dos produtos na gama de 650-810°C. Estes eram constituídos principalmente por hidrocarbonetos de baixa massa molecular, com uma elevada proporção de olefinas (etileno, propileno, ciclopentadieno, etc.) e de compostos aromáticos (benzeno e tolueno). Também foram detetados metano e hidrogénio em quantidades significativas. Quando a temperatura de reação foi aumentada, observaram-se mudanças significativas na distribuição dos produtos: o conteúdo em propileno diminui, o de etileno passa por um máximo e o de benzeno aumenta para atingir um valor máximo de cerca de 25% m/m. Também se observou um máximo na curva da produção de metano (20% m/m) a cerca de 760°C.

Scott et al. [44] também investigaram a pirólise de PE num reator de leito fluidizado. Os produtos principais foram hidrocarbonetos gasosos com rendimentos de cerca de 60% a temperaturas de 730 e 790°C, embora tenham sido também obtidos condensados em quantidades significativas (30%). A fração gasosa era rica em olefinas (resultado semelhante ao obtido por Kaminsky [43]), especialmente etileno. Assim, foi obtida uma seletividade máxima para este monómero de 31,1% m/m, a cerca de 790°C.

Conesa et al. [45] estudaram a distribuição dos produtos obtidos por pirólise de PE com diferentes graus de ramificação lateral, usando um reator de leito fluidizado, temperaturas entre 500 e 900°C e vários tempos de residência. Os principais produtos obtidos na fração gasosa foram hidrocarbonetos de 1 a 5 átomos de carbono, quer alcanos quer alcenos e mesmo alcinos, no caso do acetileno, e também benzeno, tolueno, xileno e estireno. A temperaturas de reação mais baixas, 500 e 600°C, foram detetadas também quantidades significativas de alcatrões e ceras. Foi também observado que o PE mais ramificado produzia mais compostos aromáticos. Assim, foi atingido um rendimento de 20% m/m de benzeno na pirólise do PE ramificado a 800°C. Os autores sugeriram que a formação de maiores quantidades de compostos aromáticos possa resultar da captura intramolecular de um átomo de hidrogénio para dar origem a um anel aromático mais estável.

Williams e Williams [46] estudaram a pirólise de ambas as formas de PE (alta e baixa densidade) num reator de leito fixo, em que variaram a temperatura em cada ensaio entre 25 e 700°C. Foram recolhidas duas frações principais de produtos: gases com um rendimento de 15-17% e líquidos (óleos) com rendimentos entre 80-84% (m/m). Os gases eram de novo ricos em etileno, propileno e buteno, com menores percentagens de alcanos de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Os líquidos foram analisados por FTIR (Infravermelhos com transformada de Fourier) e SEC (Cromatografia de exclusão molecular) e verificou-se que eram compostos principalmente por alifáticos (alcanos) e uma menor proporção de olefinas e apresentavam pontos de ebulição na gama de 100-500°C. Comparados com estudos prévios sobre pirólise em leito fluidizado, o alto rendimento em óleos obtido neste trabalho em leito fixo seria devido a diferenças significativas no modo de contacto entre o polímero e o azoto e consequente velocidade de transferência de calor nos dois tipos de sistemas de pirólise.

Em relação à composição da fração líquida da pirólise de PE existem alguns trabalhos na literatura, embora com condições variáveis de operação. A análise por GC dos compostos presentes

num líquido de pirólise de PE [14], realizada a 420°C e com um tempo de reação elevado, de 90 minutos, apresentou uma distribuição de compostos maioritariamente na gama de C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>, com a presença de dois picos em cada número de carbono: o respetivo alcano linear e 1-alceno. Em alguns casos foi detetado um terceiro pico, indicando a presença de dienos.

Demirbas [47, 48] estudou a pirólise de PE num reator tubular, com temperaturas de reação entre 352 e 602°C. Os produtos líquidos e gasosos foram analisados e foi verificado que, com o aumento da temperatura a percentagem de alcanos aumentou de 30,3% para 44,5% e a de compostos aromáticos de 2,8 para 5,8%. Consequentemente a proporção de alcenos diminuiu de 44,7 para 31,5% e a de naftenos de 22,4 para 17%.

McCaffery et al. [49] investigaram a termólise de PE de baixa densidade a temperaturas moderadas, semelhantes às utilizadas neste trabalho, entre 425 e 450°C, e obtiveram uma elevada percentagem de fração líquida (82% a 450°C). Esta fração era constituída principalmente por uma mistura de alcanos e alcenos lineares. Ao contrário de outros autores, verificaram uma diminuição da percentagem da fração gasosa formada com o aumento da temperatura.

Cozzani et al. [50] estudaram a pirólise de PE num reator de leito fixo, na qual variaram a temperatura entre 500 e 800°C e o tempo de residência. Em contraste com os estudos anteriormente descritos, estes autores obtiveram três frações distintas como produtos: para além dos gases e líquidos obtiveram ainda um sólido remanescente (resíduo carbonoso). A percentagem de resíduo sólido aumentou com o aumento da temperatura de reação. Assim, enquanto que à temperatura mais baixa, 500°C, a presença deste resíduo era negligível, a temperaturas entre 700 e 800°C a sua percentagem atingiu valores acima de 20% (m/m).

Mastral et al. [51, 52] estudaram a influência da temperatura e do tempo de residência na pirólise de PE utilizando um reator de leito fluidizado alimentado continuamente a uma velocidade de 3-4 g/min. Testaram cinco temperaturas entre 650° e 850°C e tempos de residência muito baixos de 0,64 e 2,6 segundos, portanto em condições de pirólise rápida. Os autores verificaram que, para temperaturas na gama de 650-730°C, independentemente do tempo de residência utilizado, os produtos obtidos dividiam-se em três frações: gases, líquido leve e líquido viscoso. A sua distribuição relativa variava com o aumento, quer da temperatura, quer do tempo de reação. Foi observado que, com o aumento da temperatura e do tempo de reação, a percentagem da fração gasosa aumentava até estabilizar a 780°C e as frações de líquidos diminuía. Também verificaram um aumento das concentrações de metano e etano nos gases, com os aumentos referidos da temperatura e tempo de reação.

Walendziewski [53] utilizou um reator tubular com alimentação em contínuo (com uma taxa de alimentação de 0,3 a 0,5 kg/h), temperaturas de reação entre 420 e 440°C, e um tempo de reação muito elevado, de 100h, para estudar a degradação de PE de alta densidade, e obteve resultados de 84,5 % de líquidos, 10,2% de gases e 5,1% de resíduo sólido. O autor estudou também a composição das frações líquidas e gasosas produzidas. A primeira era constituída por uma mistura de alcanos e alcenos com cinco a vinte átomos de carbono e a segunda também por estas duas classes de hidrocarbonetos alifáticos mas com 1 a 5 átomos de carbono.

Em relação à influência da pressão na degradação do PE, pode citar-se o trabalho de Murata et al. [54], que utilizaram um reator de fluxo contínuo com agitação e pressões entre 0,1 e 0,8 MPa. Verificaram que este parâmetro influenciava significativamente a velocidade de volatilização, a velocidade de formação de ligações duplas e conseqüentemente a distribuição dos produtos, tendo observado que estas velocidades eram diminuídas com o aumento da pressão de reação.

Jan et al. [55] estudaram a degradação térmica e catalítica ( $\text{BaCO}_3$ ) de resíduos de garrafas de PEAD num reator descontínuo de vidro Pyrex. Usando esse equipamento experimental conseguiram uma velocidade de aquecimento de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  e chegaram às condições ótimas de  $450^\circ\text{C}$ , proporção de catalisador/polímero de 0,1 e tempo de reação de 2 horas. Os autores observaram que as três frações obtidas do fracionamento do óleo apresentavam características físico-químicas bastante semelhantes às da gasolina, querosene e gasóleo.

Ueno et al. [56] realizaram uma análise quantitativa dos mecanismos de degradação de PEAD através de pirólise acoplada a GC/MS e simulação computacional. Observaram duas distribuições dos produtos de cisão a diferentes temperaturas ( $590$ ,  $700$  e  $800^\circ\text{C}$ ), determinadas pela relação entre a velocidade da reação e a taxa de volatilização. Os principais produtos obtidos foram olefinas, especialmente a  $590^\circ\text{C}$ .

### 2.5.3.2 Polipropileno

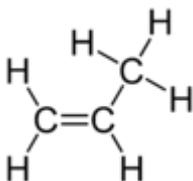


Figura 2.18: Molécula de Propileno (IUPAC: Propeno)

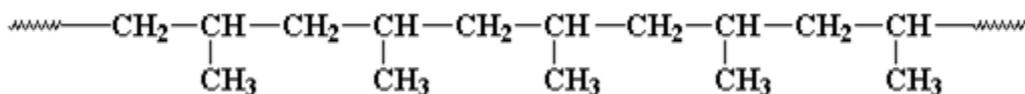


Figura 2.19: Polipropileno isotático

O polipropileno é outra poliolefina que surge em elevada percentagem nos resíduos plásticos. Em relação ao PE, a sua estrutura difere pela presença de um grupo metilo em cada segundo carbono da cadeia principal, formada pela polimerização do propileno. Este facto implica que metade dos carbonos da cadeia sejam carbonos terciários, que são menos estáveis do que os secundários, em que existem átomos de hidrogénio em vez do grupo alquila, sendo conseqüentemente mais reativos. Esta maior reatividade do PP em relação ao PE, que não apresenta carbonos terciários na sua estrutura (exceto em casos de PE de baixa densidade ramificados, mas mesmo nestes o grau de ramificação é de apenas 2% [27]), tem como conseqüência uma maior facilidade de degradação,

apresentando o PP uma maior degradação a temperaturas mais baixas que o PE. A quebra aleatória da cadeia polimérica do PP produz radicais primários e secundários e, subsequentemente, são formados radicais terciários por reações de transferência intramolecular de hidrogénio.

Segundo trabalhos descritos na literatura, podem ser obtidos produtos voláteis por degradação térmica de PP a temperaturas inferiores a 400°C. Um desses trabalhos, realizado por Tsuchiya e Sumi [57] a temperaturas na gama de 360-400°C, sob vácuo, obteve gases com elevado teor de propileno (propeno) mas também hidrocarbonetos mais pesados, sobretudo pentano.

Kiang et al. [58] estudaram a decomposição térmica de duas formas de PP: isotático e atático. Foi observado que a primeira forma degradou-se mais rapidamente que a segunda. Foram obtidas conversões do PP isotático superiores a 80% a 414°C em menos de 20 minutos, conduzindo à formação de gases e líquidos numa proporção de cerca de 30/70% (m/m). Enquanto que o gás continha uma grande concentração de propileno, a fração líquida consistia principalmente em olefinas ramificadas como 2-metil-1-penteno, 2,4-dimetil-1-hepteno e 2,4,6-trimetil-1-noneno.

A pirólise de PP a temperaturas superiores a 600°C tem sido realizada em reatores e sistemas semelhantes aos descritos anteriormente para a pirólise de PE. Kaminsky [59] estudou também a decomposição desta poliolefina num reator de leito fluidizado a 740°C, pela qual obteve um rendimento de gases de 57,3% (m/m), cuja composição apresentava principalmente metano, etileno e propileno. A fração líquida, com um rendimento de cerca de 40%, era formada por compostos alifáticos e aromáticos em proporções semelhantes. Foram obtidos rendimentos significativos de benzeno e tolueno.

Westerhout et al. [60, 61] estudaram a pirólise de PP em reatores rotativos de cone. Observaram um rendimento de 95% de gás (m/m) produzido à temperatura de 750°C composto principalmente por propileno, etileno, butadieno e metano.

Contudo, Williams e Williams [46] obtiveram resultados opostos aos de Westerhout: obtiveram um rendimento de gás de apenas 15%, a 700°C, utilizando um reator de leito fixo. Como para o caso do PE, a elevada percentagem da fração de óleos obtida neste tipo de sistema de pirólise é devida provavelmente a uma velocidade de aquecimento da massa reacional mais lenta e a um menor contacto entre esta e a fase gasosa do que em sistemas com reatores de leito fluidizado ou circulante.

Hujuri et al. [62] efetuaram uma análise cromatográfica dos produtos da pirólise de PP virgem utilizando temperaturas entre 200 e 600°C. Verificaram que o rendimento de hidrocarbonetos mais leves ( $C_5 \sim C_{10}$ ) a baixas temperaturas (200 a 300°C) era baixo, aumentando gradualmente até à temperatura de decomposição máxima (446°C) e diminuindo para temperaturas mais altas. Os autores consideraram os seguintes mecanismos de degradação: (a) clivagem da cadeia principal para formar radicais de fim de cadeia, (b) transferência intramolecular de hidrogénio produzindo radicais internos, (c) transferência intermolecular de hidrogénio formando produtos e radicais voláteis e (d) cisão- $\beta$  produzindo voláteis e cadeias poliméricas insaturadas nos seus extremos.

## 2.5.3.3 Poliestireno

O poliestireno (PS) é outro plástico que surge em quantidades apreciáveis nos resíduos domésticos e industriais. Como no caso do PP, metade dos carbonos da cadeia polimérica do PS são terciários, neste caso devido à presença de grupos benzil em cada dois carbonos. Como consequência a degradação térmica do PS também ocorre a temperaturas relativamente baixas. Estudos termogravimétricos mostram que a degradação térmica deste polímero principia a temperaturas próximas de 350°C, com a libertação de voláteis a traduzir-se na perda de massa observada [14].

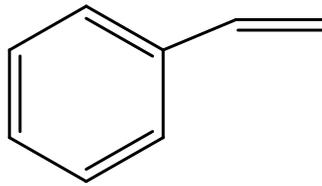


Figura 2.20: Molécula de Estireno

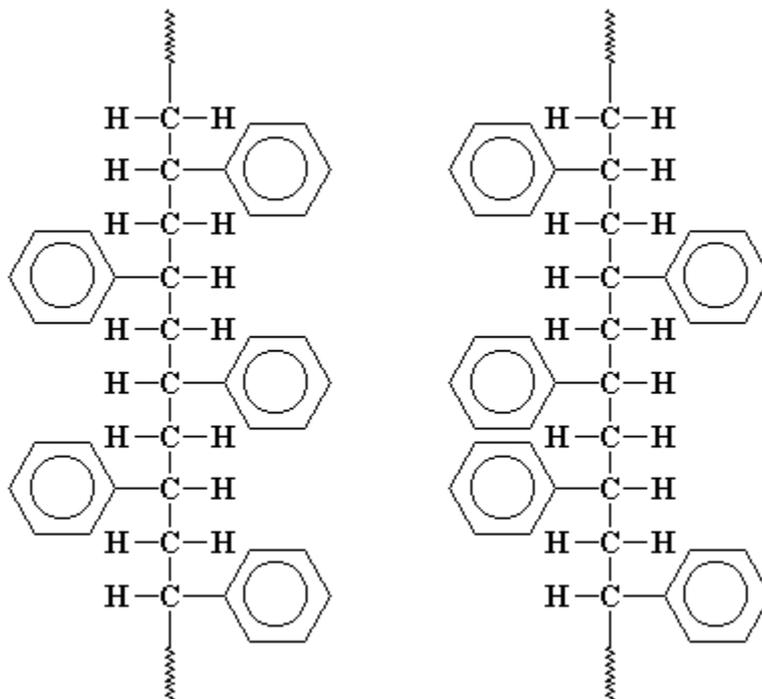


Figura 2.21: Estrutura do poliestireno sindiotático (à esquerda) e do poliestireno atático (à direita).

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

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

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

Contudo, Carniti et al. [65] chegaram a uma distribuição de produtos diferente no seu trabalho de pirólise de PS a temperaturas na gama de 360-420°C utilizando tubos de vidro selados, sob vácuo. Neste caso os principais produtos identificados foram o tolueno e o etilbenzeno, e não o estireno. A observação de que o rácio estireno/etilbenzeno diminuía com o aumento, quer da temperatura quer do tempo de reação, levou os autores a sugerirem que o estireno é formado inicialmente, e posteriormente convertido em etilbenzeno. Esta transformação secundária terá sido observada, segundo os autores, porque neste tipo de sistema, de tubos fechados, não permite que compostos voláteis como o estireno deixem a zona de reação, ao contrário do que acontece em sistemas de reação abertos.

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

Ericson [67] observou rendimentos de estireno superiores a 60% num reator de pirólise comercial. Um aumento da temperatura de reação provocou uma diminuição deste monómero. O maior rendimento em estireno (cerca de 85%) foi obtido a cerca de 600°C. Audisio e Bertini [68] obtiveram resultados semelhantes quando estudaram a pirólise de PS entre 600 e 750°C, tendo observado rendimentos na gama de 70-90%. Em contraste com a degradação de PS a baixas temperaturas, foram detetadas quantidades significativas de benzeno no produto de pirólise. O rendimento em estireno foi também correlacionado com a massa molecular do PS. Cadeias mais

longas de PS produziram maiores teores em estireno. Os autores propuseram que o estireno seria formado por reações de cisão- $\beta$ , enquanto que o tolueno, etilbenzeno e  $\alpha$ -metilestireno seriam formados essencialmente por transferência intramolecular de hidrogénio.

A elevada seletividade para o estireno não parece depender do tipo de reator utilizado. Assim, Sinn et al. [69] apresentaram rendimentos de estireno de 79,8 e 71,6% ao realizaram a pirólise num reator de leito fluidizado a 640 e 740°C respetivamente. Lovett et al. [70] apresentaram rendimentos até 92% utilizando um microreactor a elevada temperatura (965°C) e tempos de residência muito reduzidos (500ms).

Andreikov et al. [71] estudaram a pirólise de PS em misturas com subprodutos provenientes de instalações produtoras de etileno, com o objetivo de avaliar as potencialidades deste processo para melhorar a pirólise de resíduos de PS. Os principais produtos obtidos neste trabalho foram etilbenzeno, cumeno, tolueno e 1,3-difenilpropano.

### 2.5.3.4 Misturas de plásticos

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

Em alguns casos os resultados e conclusões são contraditórios. Assim, enquanto Wu et al. [72] não observaram nenhuma interação entre os componentes durante a pirólise de uma mistura de PEAD, PEBD, PP, PS, ABS e PVC, outros autores observaram resultados significativamente diferentes ao efetuarem a degradação de misturas de plásticos comparativamente à conversão dos polímeros individualmente.

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

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

Kaminsky et al. [59, 73, 74] estudaram o efeito da temperatura em três misturas, uma contendo 73% de PE/PP, 26% de PS e 1% de PVC, outra com 64% de PE/PP e 3,6% de PS e por último uma outra contendo quase na totalidade PP e PE (e menos de 1% de PS) utilizando um reator de leito fluidizado com capacidade para processar 1 a 2 kg/h de mistura. Utilizaram temperaturas de pirólise entre 545 e 750°C e tempos de residência de 2,3 a 3 segundos. A percentagem dos produtos gasosos aumentou com a temperatura desde 27% a 545°C até 73% a 750°C. A fração líquida variou inversamente, entre 44% a 545°C até 19% a 750°C. Em relação à composição da fração gasosa, os autores verificaram que era constituída maioritariamente por eteno e propeno (cerca de 60% do total de gases), 8 a 14% de metano e 7 a 9% de 1,3-butadieno. Também foi identificada a presença de butano e etano. A fração líquida consistia em alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Os compostos aromáticos que os autores identificaram foram maioritariamente benzeno, tolueno, xileno e estireno, cujo valor dependia da percentagem de PS na mistura.

Demirbas [47, 48] estudou o efeito da temperatura na pirólise de uma mistura de resíduos plásticos (PE, PP e PS) utilizando temperaturas entre 352 e 602°C. O autor analisou a composição dos produtos líquidos obtidos, observando uma diminuição na percentagem de alcanos com o aumento da temperatura de 352°C para 527°C; no entanto, quando a temperatura aumentou posteriormente de 527°C para 602°C, o autor detetou um ligeiro aumento na concentração destes compostos. A concentração de alcenos, compostos aromáticos e nafténicos aumentou sempre com o aumento de temperatura.

A influência da temperatura de reação na pirólise de uma mistura com 90% PEAD e 10% de PS também foi estudada recentemente por Miskolczi et al. [75], utilizando temperaturas de 410, 430 e 450°C. Estes autores verificaram um aumento da percentagem de compostos líquidos e gasosos com o aumento deste parâmetro. Também na sua composição observaram essa influência uma vez que, nos gases, a concentração dos produtos da degradação térmica do PEAD (hidrocarbonetos com dois e quatro átomos de carbono) aumentaram com a temperatura enquanto que a do metano diminuiu. Os autores explicaram esta observação com a diferença de energias de ativação dos dois polímeros, pois o PS apresenta uma energia de ativação menor que a do PEAD portanto a temperaturas mais baixas a quebra da cadeia de PS foi mais favorecida do que a de qualquer outro polímero existente na mistura. Com o aumento da temperatura os produtos provenientes da degradação do PEAD aumentaram enquanto que os do PS diminuíram, por isso os produtos da degradação do PS estavam presentes em maiores concentrações a baixas temperaturas e os do PEAD a temperaturas mais elevadas. Esta tendência foi verificada também na composição dos líquidos, uma vez que foi

observado um aumento na percentagem de alcanos e alcenos e uma diminuição significativa na de compostos aromáticos com o aumento da temperatura.

Wong e Broadbelt [76] compararam os resultados obtidos na pirólise de uma mistura com igual percentagem de PP e PS, com os obtidos na pirólise de cada um individualmente, utilizando um reator descontínuo e temperaturas de 350°C e 420°C. Quando foi utilizada a mistura verificaram, para ambas as temperaturas, que o valor obtido para a conversão era maior do que a média dos obtidos para cada um dos plásticos individualmente. Relativamente à concentração de compostos aromáticos nos produtos finais, verificaram que estes provinham apenas da degradação do PS, uma vez que o seu valor foi semelhante para a mistura e para o PS usado separadamente. Após a realização de um estudo da degradação térmica da mistura e dos plásticos em separado, estes autores sugeriram que a conversão total do PS não foi influenciada pela presença do PP, contudo a degradação do PP na mistura parece ter sido retardada. Este resultado estaria de acordo com o facto dos radicais terciários do PS serem mais estáveis do que os do PP e logo a reação de iniciação por remoção de hidrogénio pelos radicais do PS se tornar predominante.

Bockhorn et al. [77] observaram resultados semelhantes quando estudaram a influência da presença de PS na degradação do PE. Estes autores detetaram uma redução significativa na energia de ativação aparente quando o PE foi pirolisado na presença de PS, tendo o seu valor diminuído aproximadamente 90 kJ/mol. A ordem de reação não foi afetada pela presença de PS. Relativamente à composição dos produtos verificaram que quanto maior era a percentagem de PS na mistura, maior concentração de insaturados era detetada, sendo esta acompanhada pela formação de maiores quantidades de compostos hidrogenados a partir do PS. Com base nestes resultados os autores referiram que era provável terem ocorrido reações de transferência de hidrogénio do PE para o PS.

Costa [78] estudou o efeito das condições experimentais na pirólise de PE, PS e PP individualmente, e posteriormente em misturas destes plásticos. As reações de pirólise realizaram-se no mesmo equipamento que as deste trabalho e uma das misturas de plásticos testadas foi 60% PE, 20% PS e 20% PP, composição muito semelhante à da mistura de plásticos utilizada no presente trabalho, que como já se referiu procura simular a constituição dos resíduos plásticos presentes nos RSU: 56% de PE, 27% de PP e 17% de PS. As condições experimentais utilizadas pela autora também foram semelhantes às deste trabalho: temperatura de reação de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reação de 30 minutos, tendo obtido rendimentos de produtos de cerca de 75% de líquidos, 8% de gases e 7% de sólidos (m/m). Em relação à composição das frações, a autora observou que a fração gasosa era constituída por cerca de 83% de alcanos e 17% de alcenos (v/v), com o metano a ser o constituinte principal com 35%, seguido do etano com 28% e do propano com 16% (v/v). Em relação à composição da fração líquida, obteve resultados de 60% (v/v) de alcanos (de C<sub>5</sub> a C<sub>16</sub> com a concentração a diminuir com o número de carbonos), 27% de compostos aromáticos (maioritariamente tolueno e etilbenzeno, produtos da degradação do PS) e 13% de alcenos (também de C<sub>5</sub> a C<sub>16</sub> com a concentração a diminuir com o número de carbonos). Não foram detetados alcanos cíclicos nem ramificados em quantidades significativas (menos de 1% do total).

Bajus et al. [79] estudaram a pirólise de uma mistura de sete plásticos (PEAD/PEBD /PELBD/PP/PS/PET/PVC: 34,6/17,3/17,3/9,6/9,6/10,6/1,1 %m/m) num reator descontínuo à pressão

atmosférica, utilizando temperaturas entre 350 e 500°C. Os autores observaram que a presença de PS, PET e PVC aumentava a produção de CO e CO<sub>2</sub> nos produtos gasosos e de estireno, benzeno, tolueno e xilenos nos líquidos/ceras.

Lee et al. [80] efetuaram testes de pirólise a misturas de plásticos (PEAD/PEBD/PP/PS = 3:2:3:1) num reator semicontínuo com agitação, a 350 e 400°C. À temperatura mais baixa, formaram-se primeiro compostos aromáticos e posteriormente alcenos, ao utilizar tempos de reação mais longos; à temperatura mais elevada, a ordem de produção foi primeiro aromáticos, de seguida alcenos e finalmente alcanos. Os autores observaram também que os alcenos produzidos apresentavam massa molecular bastante menos que os outros compostos, o que levou os autores a sugerirem que estes seriam produzidos por mecanismos de cisão de fim de cadeia para além da cisão aleatória, mecanismo predominante para os outros produtos. Estes alcenos leves e naftenos com massa molecular de cerca de 120g/mol atingiram um máximo de produção aos 343 minutos a 350°C e aos 83 minutos a 400°C.

#### 2.5.4 *Pirólise de biomassa vegetal*

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

A biomassa vegetal é tradicionalmente mais valorizada mais por processos de combustão, com tecnologias já bem implementadas comercialmente, mas que apresentam rendimentos de obtenção de calor e/ou energia (através da utilização imediata dos gases de combustão em turbinas ou caldeiras) tipicamente baixos (cerca de 30% de rendimento global de produção de energia elétrica). Também existem já algumas instalações de gasificação da biomassa, processo que tem a vantagem de produzir um gás combustível que, embora tenha um PCS inferior ao gás natural, é mais fácil de manusear que a biomassa sólida de origem, tem uma combustão mais completa e por isso mais limpa e apresenta rendimentos de transformação em eletricidade bastante mais elevados que a combustão direta de biomassa (podendo atingir rendimentos de 80%) [40].

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

O presente trabalho trata de um terceiro processo de conversão da biomassa, que é também importante nos dois processos descritos acima, já que a pirólise é sempre a primeira etapa que toma lugar quer na combustão, quer na gasificação embora nestes casos seja seguida de uma oxidação dos seus produtos primários, total ou parcial (limitando a quantidade de oxigénio disponibilizado na gasificação), respetivamente [20].

Na Tabela 2.4 encontram-se os rendimentos tipicamente atingidos por diferentes métodos de pirólise da madeira [40].

**Tabela 2.4: Rendimentos de produtos típicos obtidos por diferentes métodos de pirólise de madeira [40].**

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

Nos estudos desenvolvidos sobre a pirólise de biomassa vegetal, e dos seus componentes individualmente, em condições de pirólise rápida [40], foram obtidos produtos líquidos de valor acrescentado, que podem ser utilizados em variadas aplicações industriais. O líquido resultante, designado por bio-óleo, é uma mistura extremamente complexa de compostos, que podem chegar aos 200. Devido a ser constituído predominantemente por compostos polares ele é miscível com álcoois como o metanol e o etanol mas imiscível em hidrocarbonetos.

No entanto são conhecidos os principais produtos da decomposição termoquímica na ausência de oxigénio das principais estruturas constituintes da biomassa [81]. A hemicelulose (que é o primeiro componente a se decompor entre 200°C e 260°C) produz principalmente ácido acético, furfural e furano; a celulose (cuja degradação ocorre entre 240°C e 350°C), principalmente formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, 5 – hidroximetilfurfural; e a lenhina, devido à sua complexidade estrutural, forma um enorme leque de produtos (pequenas quantidades de fenóis monoméricos, mas sobretudo fragmentos oligoméricos) e forma a fração mais pesada do bio-óleo (é o último componente a degradar-se, entre 280°C e 500°C), constituída principalmente por: fenol e seus derivados (catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, baunilha, eugenol, siringol, cresol, dimetil fenol e trimetil fenol) e produtos oligoméricos, principalmente em que o anel benzénico se polimeriza (naftaleno, antraceno e bifenilo). As estruturas e aplicações de cada um destes produtos são apresentadas no Anexo III.

A composição de um bio-óleo (Figura 2.22, produzido por pirólise rápida de biomassa celulósica) comercializado por uma empresa canadiana (Dynamotive) [82] é apresentada na Tabela 2.5. Para além dos produtos mencionados, com valor comercial também é formada água em proporções variáveis, devido quer à humidade residual da biomassa, quer à hidrogenação dos grupos hidroxílicos na estrutura da lenhina [83].

Na Tabela 2.6 compara-se a composição química de três tipos de óleo de pirólise com a de um gasóleo típico para aquecimento.

O principal problema referido na literatura acerca da utilização deste bio-óleo como combustível é o seu elevado teor em oxigénio. De facto, apesar das vantagens que apresenta a nível de maior facilidade de manuseamento e densidade energética (comparado com o resíduo sólido de partida), para além de ser um aproveitamento de um resíduo, a alta concentração de oxigénio e de água implica um menor poder calorífico do que o gasóleo. Para além disso, muitas vezes o óleo

resultante da pirólise vem contaminado com partículas sólidas devidas à areia usada no leito fluidizado ou ao resíduo carbonoso.

**Tabela 2.5: Composição do bio-óleo produzido pela Dynamotive.**

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

**Tabela 2.6: Composição química de três tipos de óleo de pirólise de biomassa e de um gasóleo de aquecimento.**

<b>% (m/m)</b>	<b>Gasóleo de aquecimento</b>	<b>Bio-óleo da Universidade de Waterloo [84]</b>	<b>Bio-óleo Dynamotive [78]</b>	<b>Bio-óleo da Universidade de Raiano [84]</b>
<b>C</b>	87,3	52,6	45	66
<b>H</b>	12,6	6,5	6	7,2
<b>O</b>	0,04	40,8	46	26
<b>N</b>	-	Nd	<0,3	0,8
<b>S</b>	0,22	Nd	<0,06	<0,1
<b>Proporção H/C</b>	1,73	1,48	1,6	1,31
<b>PCS (MJ/kg)</b>	45	-	19	-
<b>Densidade (kg/l)</b>	0,87	Nd	1,25	1,2

nd: não determinado

Também o alto conteúdo em ácidos carboxílicos faz com que este produto apresente um pH da ordem dos 2-3, o que pode provocar problemas de corrosão. A água presente também faz com

que os bio-óleos sejam imiscíveis com os combustíveis tradicionais, compostos por hidrocarbonetos apolares.

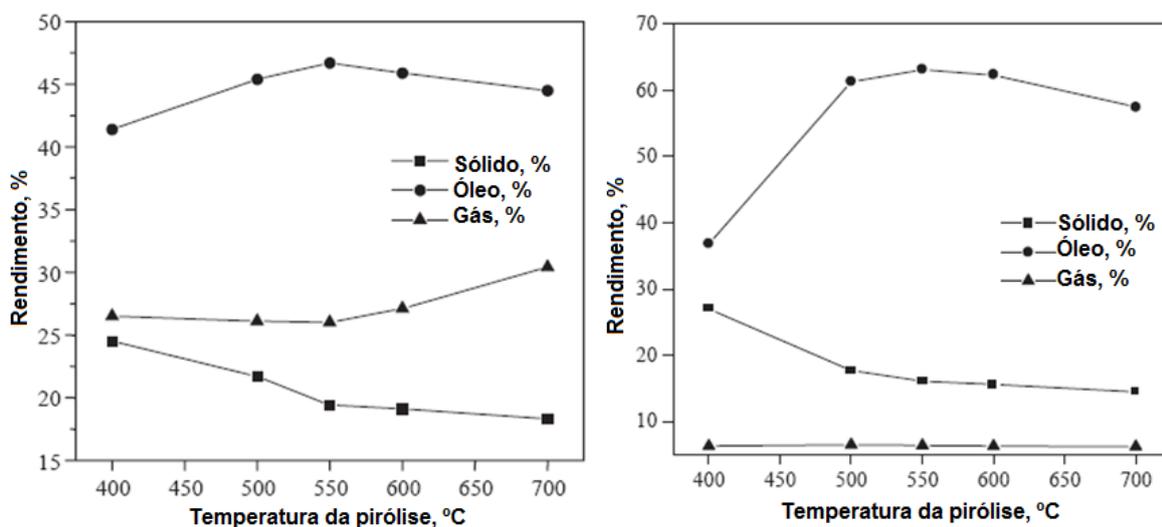


**Figura 2.22: Exemplo da fração líquida dos produtos da pirólise rápida de biomassa (bio-óleo).**

Assim, um dos principais objetos de investigação atual sobre estes produtos é o seu melhoramento, através de processos catalíticos, físicos ou químicos, de modo a permitir a sua utilização não só como combustível de aquecimento em caldeiras, substituindo o fuelóleo, mas também em aplicações mais exigentes como combustível automóvel [40, 85, 86].

Atualmente, a pirólise da biomassa é uma área alvo de grande investigação, com artigos publicados todos os anos a nível mundial. De seguida enumeram-se apenas alguns exemplos dado o grande número de publicações:

Onay e Koçkar [38] compararam a pirólise lenta e rápida da colza em reatores de leito fixo (Figura 2.23). Obtiveram um rendimento máximo de óleo por volta dos 550°C utilizando condições de pirólise rápida (velocidade de aquecimento de 300°C/min).



**Figura 2.23:** Rendimentos dos produtos da pirólise de colza em função da temperatura. À direita a velocidade de aquecimento é de 30°C/min (pirólise lenta), à esquerda é de 300°C/min (pirólise rápida). Em ambos os casos as partículas apresentam um tamanho entre 0,425 a 0,85mm (adaptado de [38]).

Uma das áreas de investigação mais importantes é a utilização de catalisadores para aumentar o rendimento do bio-óleo e a produção de biogás na pirólise de biomassa. Ates et al. [87] comparam os resultados dos rendimentos dos produtos de pirólise usando os catalisadores DHC-32 e HC-K1.3Q com resultados sem catalisador. Os autores utilizaram um reator de leito fixo e constataram que o rendimento em bio-óleo aumentou na presença dos catalisadores, a 500°C. A 750°C, a produção de gás aumentou com o conseqüente decréscimo de compostos líquidos. Também Wang et al. [88] analisaram a catálise em leito fluidizado para a produção de compostos aromáticos. Com o catalisador CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conseguiram um rendimento de 6,3% em aromáticos e com o NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conseguiram um rendimento de 99,5% de metano.

Bajus [89] estudou a recuperação de madeira de faia por pirólise utilizando um reator descontínuo, temperaturas na gama de 350/450°C e um tempo de reação de 95 minutos. O principal objetivo do trabalho foi a identificação das espécies oxigenadas e carbonáceas produzidas no processo. O autor chegou aos seguintes rendimentos mássicos de produtos: 25% de gás, 44% de líquidos e 31% de resíduo sólido mas observou que existiam evidências experimentais que sugeriam a existência de competição na formação das três frações, dependendo das condições de aquecimento.

### 2.5.5 Pirólise de borracha de pneus

Devido às elevadas necessidade energética do processo de pirólise, os gases formados durante este processo são geralmente consumidos para fornecer a energia necessária ao sistema, sobrando os outros produtos: óleos, sólidos carbonosos e fio de aço. Visto ser um processo térmico em descontínuo, este processo apresenta custos operacionais elevados, o que o torna atualmente

economicamente pouco atrativo [90]. Os preços de produção para os produtos obtidos não justificam os custos operatórios, e a sua qualidade fica aquém das matérias-primas virgens.

Até recentemente, os principais responsáveis pela investigação nesta área eram as próprias corporações industriais, onde os métodos científicos e a idoneidade dos resultados nem sempre são respeitados. Por exemplo, as amostras de pneus utilizadas nem sempre incluíam todos os componentes de um pneu, como os fios de metal e fibras, o que pode afetar os resultados experimentais obtidos. Também o facto de os reatores não se encontrarem muitas vezes em estado estacionário na altura da recolha das amostras de produtos pode introduzir desvios nos resultados [91].

As temperaturas utilizadas são normalmente da ordem dos 250 a 500°C, embora haja referência de trabalhos a temperaturas tão altas como 950°C. A temperaturas superiores a 250°C, os pneus originam uma quantidade muito grande de óleos líquidos e gases. Acima de 400°C, dependendo do processo empregue, o rendimento dos óleos e sólidos pode decrescer em relação à produção de gás.

Investigação laboratorial demonstrou que um pneu sujeito a pirólise tem o potencial para produzir aproximadamente 4 litros de óleo, 3 kg de sólido carbonoso, 1,5 kg de gás e 1 kg de aço e cinzas. Como as reações de pirólise decorrem na ausência de oxigénio, as emissões de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> são menores do que as que resultam na incineração. Além do mais, a pirólise decorre em recipientes fechados, pelo que as emissões associadas ao incinerador não ocorrem. O gás gerado é queimado como combustível para o processo [92].

De seguida descrevem-se alguns exemplos de trabalhos realizados na área da pirólise da borracha de pneus.

Benallal et al. [93] utilizaram a pirólise sob vácuo a 510°C e pressão entre 2 e 20kPa. O processo apresentou resultados em massa de 50% em óleo, 25% em negro de carbono, 9% em fibras e 11% de gás. A destilação do óleo pirolítico originou 20% de nafta leve, 6,8% de nafta pesada, 30,7% de destilado intermédio e 42,5% de resíduo. O D,L-limoneno foi um dos compostos identificados em maior quantidade na fração da nafta, com uma concentração de aproximadamente 7% em massa. A nafta apresentava um conteúdo elevado em compostos aromáticos, alcenos e isoalcanos (45, 22 e 15% em volume, respetivamente). A presença elevada de enxofre, azoto e compostos olefínicos e diolefínicos tornam a nafta imprópria para misturar na gasolina, sem preparação prévia. No entanto, 2% do volume da nafta pode ser misturado na alimentação da hidrofinaria sem afetar os requerimentos do processo.

Nos estudos de Cunliffe et al. [94], tiras de pneus usados foram submetidas a pirólise a temperaturas entre os 450 e 600°C, num reator descontínuo de leito fixo. Verificou-se que a quantidade de óleo diminuía com o aumento da temperatura, ao passo que a produção de gases aumentava. Os resultados mostraram que o óleo produzido apresentava propriedades semelhantes às de um gasóleo leve. O conteúdo em compostos aromáticos aumentava com o aumento da temperatura, com um conseqüente decréscimo em compostos alifáticos. Com o aumento de temperatura, aumentou igualmente o conteúdo em HAP de 1,5 para 3,5% em massa. Foram

identificados compostos como metilfluorenos, tri- e tetra-metilfenantrenos e criseno em concentrações significativas. Os resultados da análise dos gases confirmaram que a desidrogenação dos alcanos a alcenos se dava por um mecanismo de Diels-Alder, seguido por uma ciclização e aromatização. O limoneno foi identificado nos óleos, em 3,1% da massa total, a 450°C, decaindo para 2,5% aos 600°C. Foram igualmente identificados compostos aromáticos leves como o benzeno, tolueno, xileno e estireno.

Rodriguez et al. [91] caracterizaram os produtos da pirólise de pneus, a pressão atmosférica, numa autoclave de 3,5 dm<sup>3</sup> e a várias temperaturas (Tabela 2.7 e Tabela 2.8). De notar a elevada concentração de buteno nos gases formados, que pode ser formado diretamente dos monómeros de butadieno integrados no polímero.

**Tabela 2.7: Produtos da pirólise de pneus a temperaturas entre 300 e 700°C (adaptado de [91]).**

<b>Temperatura da pirólise (°C)</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>	<b>700</b>
<b>Sólido</b>	87,6	55,9	44,8	44,2	43,7
<b>Líquido</b>	4,8	24,8	38,0	38,2	38,5
<b>Gás</b>	7,7	19,3	17,2	17,5	17,8

**Tabela 2.8: Produtos da pirólise de pneus: identificação dos gases e respetivo poder calorífico, para temperaturas entre 400 e 700°C (% volúmica) [91].**

<b>Temperatura da pirólise (°C)</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>	<b>700</b>
Metano	4,4	19,8	20,0	20,6
Eteno	4,3	9,4	9,7	8,9
Etano	4,5	9,1	9,0	8,1
Propeno	4,1	6,4	6,5	4,5
Propano	4,4	4,4	4,1	3,2
Buteno	30,8	17,5	17,9	16,0
Butano	6,1	3,8	4,0	3,8
Penteno	3,7	2,8	3,6	2,1
Pentano	12,8	4,8	3,8	4,6
Hexeno	2,2	1,1	0,9	0,9
Hexano	5,1	1,7	1,6	1,6
CO	4,2	4,8	6,5	10,4
CO <sub>2</sub>	10,7	9,4	8,8	11,4
SH <sub>2</sub>	2,6	5,1	3,6	3,9
<b>PC (MJ.m-3)</b>	<b>84,0</b>	<b>75,5</b>	<b>75,3</b>	<b>68,5</b>
<b>PC (MJ.kg-3)</b>	<b>41,7</b>	<b>42,1</b>	<b>42,2</b>	<b>39,4</b>

Em 2002, Williams et al. [95] estudaram a pirólise catalítica, de modo a maximizar a formação de compostos aromáticos com um anel, comercialmente valiosos, como o benzeno, tolueno, m-, p- e o-xileno. O sistema incluía dois reatores de leito fixo em série, em que o último continha o catalisador (zeólito). As temperaturas variavam entre 430 e 600°C. O tamanho dos poros e a razão sílica/alumínio no catalisador foram parâmetros que influenciaram o rendimento dos compostos aromáticos. Os zeólitos de tipo Y e ZMS-5 foram igualmente testados para aumentar o rendimento dos gases e diminuir a formação de coque nos catalisadores. Consequentemente o rendimento dos compostos aromáticos nos óleos aumentava [95, 96].

Já em 2010, foi estudada em Espanha por Lopez et al. [97] a pirólise de pneus em contínuo, num reator de leito de jorro cónico, comparando os resultados com os obtidos previamente num reator descontínuo. A operação em contínuo a 425-600°C apresentou rendimentos de 1,8-6,8% em massa de gases, 44,5-55,0% de líquidos (hidrocarbonetos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, com um máximo de 19,3% de limoneno a 425°C), 9,2-11,5% de alcatrão (C<sub>11+</sub>) e 33,9-35,8% de sólido carbonoso. As principais diferenças entre os dois processos incidiram no rendimento de compostos aromáticos, que foi superior no processo contínuo, enquanto que o rendimento da fração líquida pesada (alcatrão) foi maior no descontínuo. Os autores notaram que para a fração líquida resultante do processo contínuo ser utilizada como combustível, é necessário proceder à sua hidrogenação. O alto rendimento em limoneno, a flexibilidade nas condições de operação e a capacidade para remover continuamente o negro de carbono residual, são as vantagens do reator de leito de jorro cónico. O bom desempenho deste reator deve-se ao movimento cíclico, o bom contacto entre as fases, a alta velocidade de aquecimento e o tempo de residência reduzido dos produtos voláteis.

Roy et al. [98] utilizaram pirólise de vácuo para transformar a porção de borracha de pneus usados em óleo e gás e recuperaram o resíduo na forma de negro de fumo. Investigaram também diferentes aplicações comerciais para os produtos obtidos.

Bajus e Olahová [99] efetuaram ensaios de pirólise lenta de pneus num reator descontínuo, utilizando temperaturas na gama de 400-570°C, e obtiveram rendimentos de 1,4 a 11,1% de gases, 6,4 a 50,0% de líquidos (com um rendimento máximo de limoneno de 9% a 450°C) e 6,1 a 46,3% de resíduo sólido. A concentração de isopreno e benzeno, bem como da fração de compostos aromáticos C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> diminuiu com o aumento da temperatura. A presença de compostos de enxofre no líquido de pirólise também diminuiu com a temperatura, tendo sido identificados compostos como sulfureto de hidrogénio, dissulfureto de carbono, tiofeno e seus derivados alquílicos.

Islam et al. [100] estudaram a pirólise de pneus usados de bicicletas e riquesós no Bangladesh num reator de leito fixo com serpentinas internas de aquecimento, com o objetivo de determinar a influência da temperatura final, do caudal do gás de arraste e do tamanho da partícula nos rendimentos dos produtos e na composição do líquido. A gama de temperaturas estudada foi entre 375 e 575°C, tendo sido obtido um rendimento máximo em líquidos a 475°C. Os líquidos obtidos eram comparáveis a combustíveis derivados do petróleo e também matérias-primas químicas valiosas. Os principais compostos identificados foram tolueno, xilenos, limoneno e alcenos.

Kaminsky e Mennerich [101] estudaram a distribuição dos produtos da pirólise de BEB (Borracha de Estireno-Butadieno) em leito fluidizado à escala laboratorial. Estes autores observaram

o aumento da produção de gases e das frações líquidas com o aumento da temperatura de 500 para 600°C. A fração líquida mais pesada representou 40% do total de produtos a 500°C e os compostos obtidos em maior quantidade foram o estireno (10%), tolueno e etilbenzeno. O principal composto presente na fase gasosa foi o monómero 1,3-butadieno, cuja concentração atingiu 30% a 500°C.

Ucara et al. [102] estudaram o efeito da utilização de dois tipos de pneus (de veículos ligeiros e de camiões) como matéria-prima no processo de pirólise. Usaram um reator de leito fixo e temperaturas de 550°C, 650°C e 800°C. Estes autores concluíram que os produtos gasosos eram semelhantes nos dois casos, compostos maioritariamente por hidrocarbonetos na gama C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, enquanto que os óleos formados eram mais leves que o diesel e mais pesados que a nafta. Os líquidos obtidos com os dois tipos de pneus, à mesma temperatura, apresentaram propriedades físicas semelhantes mas os pneus de camiões produziram líquidos com maior concentração de compostos aromáticos e de enxofre do que os pneus de veículos ligeiros. Também o negro de fumo obtido a partir destes últimos apresentou maior potencialidade para ser utilizado como carvão ativado devido ao seu baixo teor de cinzas.

#### 2.5.6 *Pirólise de misturas de resíduos*

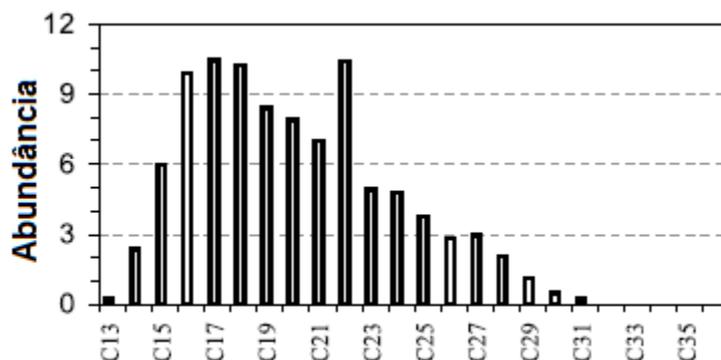
O estudo da pirólise de misturas de resíduos é mais recente, encontrando-se trabalhos que procuram estudar os resíduos municipais para uma reciclagem mais direta e abrangente. Não existem tantos trabalhos na literatura referentes à copirólise de resíduos, nomeadamente de sistemas binários (plásticos+biomassa, plásticos+pneus, pneus+biomassa) ou ternários (plásticos+pneus+biomassa) como os referentes à pirólise de resíduos isolados. Apresentam-se a seguir descrições resumidas dos trabalhos mais importantes encontrados na literatura.

Sivakumar et al. [103] estudaram a copirólise de resíduos de papel e outros resíduos lenhocelulósicos com resíduos de plástico, mas usando condições diferentes das utilizadas neste trabalho: utilizaram um catalisador aquoso alcalino e monóxido de carbono como gás, para além de utilizarem altas pressões e o seu objetivo ser a integração desta mistura no processamento (liquefação) do carvão.

Outro trabalho referido é o de Blasi [104], mas este autor apenas faz uma modelação de parâmetros cinéticos da pirólise de misturas destes dois tipos de resíduos, sem apresentar valores experimentais.

Sharypov et al [105, 106, 107] estudaram a pirólise de misturas de biomassa, PE e PP, numa autoclave rotativa, concluindo que a biomassa se degrada termicamente primeiro que as poliolefinas. A 400°C, o sólido formado da biomassa atua como um doador de radicais. Numa mistura de 1:1 de madeira de faia e PP, utilizando uma pressão de 3MPa, constataram que com o aumento da temperatura de 360 até 450°C, diminuiu a concentração de CO<sub>2</sub>, aumentando a concentração de CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e a soma dos compostos com 4 átomos de carbono. Ao aumentar a pressão para 5MPa, a quantidade de gases aumentou ligeiramente, assim como a fração de líquidos leves. A 3MPa e a 400°C, com o aumento da concentração de madeira na mistura, aumentou a concentração de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, diminuindo a porção dos restantes gases. Na relação de 1:1 a

400°C, mais que 50% (em massa) dos produtos finais encontrava-se na fase líquida. Estes foram separados em líquidos destiláveis e líquidos extraídos. Na primeira fração, os principais compostos obtidos foram o 2,4-dimetil-1-heptano e o 4,6-dimetil-2-heptano, independentemente do tipo de biomassa utilizado. Os picos mais altos no espectro de massa foram observados para o octano e o nonano [106]. A composição da fração dos líquidos pesados na mistura de pinho com PE encontra-se representada na Figura 2.24 [107].



**Figura 2.24: Distribuição das parafinas e olefinas na fração de líquidos pesados obtida na pirólise da mistura de pinho e PE por Sharypov et al. [107]**

Bajus [108] estudou o craqueamento térmico de misturas de resíduos de plásticos e de material lenhoso com o objetivo de melhorar a pirólise lenta da biomassa através da presença dos plásticos. A melhoria observada pode ser o resultado de maiores taxas de transferência de massa e calor, devida à fase líquida que é formada mais rapidamente na degradação dos plásticos. O autor observou que o aumento do tempo de reação de 22 para 116 minutos aumentou o teor de alcanos e alcenos dos gases, reduzindo o de monóxido e dióxido de carbono. O aumento da temperatura de reação de 450°C para 500°C conduziu a uma diminuição da fração líquida e do resíduo sólido e a um correspondente aumento dos produtos gasosos e de carvão vegetal. A temperaturas mais baixas a formação dos óxidos de carbono foi favorecida, enquanto que as temperaturas mais altas favoreciam a formação de alcanos e alcenos, que seriam então os responsáveis pelo aumento da formação da fase gasosa com a temperatura.

A pirólise de misturas de plásticos com pinho foi estudada por Bhattacharya et al. [109], utilizando temperaturas de 450 e 525°C e pressão atmosférica. Uma mistura contendo igual quantidade de PS e de pinho, produziu quase 100% de um sólido carbonoso “meio líquido” a 450°C. A 525°C obtiveram 64,9% de líquidos, 12,1% de sólido e 23% de gás. A mistura de 50% de PEAD e 50% de pinho deu origem, a 450°C, a 38,9% de líquidos, 25,9% de sólido carbonoso e 35,2% de gás. Ao aumentar a temperatura de reação para 525°C a produção de líquidos caiu para 9,1%, a de sólidos para 11,9% e o rendimento de gases aumentou para 79%. Uma terceira mistura continha PP e pinho em partes iguais: na temperatura mais baixa esta mistura produziu 46% de líquidos, 32% de sólidos e 22% de gases, enquanto que o aumento da temperatura conduziu de novo a um decréscimo

da produção de líquidos (27%) e de sólidos (24%) e a um aumento dos gases (49%). Os gases detetados foram sobretudo monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano.

Misturas de pinhas e plásticos foram submetidas a pirólise a 500°C num reator semicontínuo por Brebu et al. [110]. Os autores prepararam também uma mistura com celulose, para analisarem a influência da composição da biomassa. Os resultados obtidos estão sintetizados na Tabela 2.9.

**Tabela 2.9: Produtos da pirólise de misturas de plásticos, biomassa e celulose, a 500°C. Percentagens mássicas (adaptado de [110]).**

<b>Alimentação</b>	<b>Gás</b>	<b>Fase Aquosa</b>	<b>Óleos</b>	<b>Sólido</b>
Pinha	15,9	38,6	8,9	36,6
Pinha/PE (1/1)	16,5	18,9	45	19,6
Pinha/PP (1/1)	16,8	18,4	45,7	19,1
Pinha/PS (1/1)	8,8	17,4	52,3	21,5
Pinha/PE/PP/PS (3/4/2/1)	11,3	11,9	64,1	12,7
Celulose/PE/PP/PS (3/4/2/1)	21,5	14	54,9	9,6

Cao et al. [111] estudaram a pirólise de misturas de pneus e biomassa (serradura) num reator de leito fixo, e verificaram em especial a formação de HAPs no processo. Chegaram à conclusão que a presença da biomassa inibia a formação de HAPs normalmente formados pela pirólise de pneus, conseguindo-se reduzir bastante a produção destes compostos. A quantidade de HAPs no óleo foi menor quando utilizaram 60% de biomassa na mistura (o máximo testado). Os autores formularam a hipótese de que ocorre uma transferência de hidrogénio entre os vapores da pirólise de pneus e biomassa. A utilização de catalisadores melhorou a qualidade do óleo produzido (a nível de poder calorífico, viscosidade e outras propriedades importantes para o uso como combustível) sendo o SBA-15 o que apresentou melhores resultados.

Num trabalho anterior do grupo de investigação a que pertença [112] foi estudada a pirólise de uma mistura de resíduos de plásticos e de pinho, na mesma instalação experimental usada no presente trabalho. Constatou-se que a presença de plásticos aumentava o rendimento dos líquidos, originando compostos típicos da pirólise rápida da biomassa mesmo utilizando condições de pirólise lenta. Foi posta a hipótese que esta situação se devia ao aumento da transferência de calor e de massa, devido à fase líquida que se formava na pirólise dos plásticos. Verificou-se ainda que com o acréscimo do tempo de reação, aumentou a concentração de alcanos nos gases (diminuindo a concentração de CO e CO<sub>2</sub>), assim como a concentração de compostos aromáticos nos líquidos; com o aumento da temperatura de reação, diminuiu a fração líquida, aumentando a porção de sólidos e de gases (nestes últimos, devido à formação de alcanos); o aumento da pressão inicial diminuiu a concentração de alcanos líquidos, elevando a quantidade de compostos aromáticos; o aumento da concentração de pinho foi o parâmetro que mais influenciou o rendimento e composição dos produtos: maiores teores de pinho favoreceram a produção de gases (sobretudo CO e CO<sub>2</sub>), de

sólidos e de uma fase aquosa nos líquidos, reduzindo a produção de alcanos e alcenos. Posteriormente, Bernardo et al. estudaram a toxicidade dos produtos sólidos resultantes deste trabalho [113]. Amostras do sólido produzido ante e após extração foram submetidas a ensaios de lixiviação (ISO/TS 21268-2) e os resultados químicos e ecotoxicológicos foram analisados de acordo com a proposta francesa dos critérios sobre os métodos de avaliação da ecotoxicidade de resíduos (CEMWE - *Criteria on the Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity*). O extrato não foi considerado como ecotóxico pelo critério ecotoxicológico ( $EC_{50} (30\text{min}) \geq 10\%$ ), mas foi considerado ecotóxico pelo critério químico ( $Ni \geq 0.5 \text{ mg/L}$ ). O resíduo não extraído foi considerado ecotóxico pelo critério ecotoxicológico e perigoso pela legislação europeia (concentração de compostos aromáticos superior a 100 ppb), concluindo que a extração com diclorometano consegue retirar uma boa quantidade de contaminantes orgânicos mais leves. No ano seguinte, foram publicados resultados pelos mesmos autores com um trabalho semelhante aplicado a uma mistura de plásticos, pinho e pneus usados [114]. Os resultados permitiram chegar à mesma conclusão de que a extração reduz o potencial tóxico do sólido. No entanto, os elementos inorgânicos permanecem após a extração, concluindo-se que o sólido com ou sem extração é considerado como perigoso e ecotóxico.

O trabalho levado a cabo por Miranda et al. [115] revelou que a produção e composição dos líquidos da pirólise de pneus e plásticos (PS, PP e PE), num reator descontínuo de  $1 \text{ dm}^3$ , eram fortemente dependentes da temperatura e do tempo de reação. Os autores utilizaram a metodologia da superfície de resposta dos planos fatoriais de ensaios para maximizar o rendimento de líquidos: temperatura de ensaio a  $370^\circ\text{C}$ , pressão inicial de 0,48 MPa e tempo de reação de 15 min. A melhor composição de mistura para maximizar a formação de compostos líquidos foi: 30% (m/m) de resíduos de borracha de pneu, 20% de PE, 30% de PP e 20% de PS. No ensaio com estas condições experimentais obtiveram um rendimento de gás de 4,9%, 81,3% de líquidos e 12,7% de sólidos. A fração líquida obtida era maioritariamente composta por alcanos (47% m/m), dos quais se destacaram o hexadecano (9% v/v) e o heptadecano (7% v/v), seguidos pelos compostos aromáticos (39%), sendo o tolueno (16% v/v) e o etilbenzeno (17% v/v) os compostos mais comuns. Os alcenos atingiram os 14%, predominando o noneno (4% v/v) [115].

Ohmukai et al. [116] estudaram a utilização de um forno vertical na pirólise de resíduos municipais. Contudo, as temperaturas utilizadas ( $700\text{-}900^\circ\text{C}$ ) foram muito superiores às do presente trabalho.

Alias et al. [117] investigaram a copirólise de uma mistura com teores iguais de resíduos de pneus e de palmeira num reator de leito fixo a  $500^\circ\text{C}$ , utilizando uma velocidade de aquecimento de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  e 2 horas de tempo de reação. A utilização de 10% do catalisador  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  resultou num aumento do rendimento de líquidos de 42,8% para 50,1% sem provocar um aumento no rendimento de resíduo. Os autores concluíram que os resíduos de palmeira apresentam boas características para poderem ser usados como suporte do catalisador na copirólise destes resíduos.

### 2.5.7 *Processos utilizados comercialmente*

Atualmente existem já algumas empresas a utilizar o processo de pirólise com o objetivo de transformar resíduos em produtos de valor acrescentado.

As companhias Synpro Industries Group, Jentan Resources, Lda., RMAC International, Wayne Technology Corporation e Worthing Industries, Inc. são exemplos de empresas que empregam esta tecnologia para processar resíduos de pneus [118].

A companhia norte-americana Conrad Industries [37] opera uma instalação de demonstração de pirólise (com a capacidade de 24 tpd, utilizando o processo Kleenair), maioritariamente aplicada a pneus, mas que também já fez estudos com plásticos puros. Na Tabela 2.10 apresentam-se os valores energéticos das frações obtidas pela recuperação de diferentes tipos de resíduos, entre eles os utilizados neste trabalho.

**Tabela 2.10: PCS de produtos recuperados pelo processo de Conrad [37].**

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

A companhia Ande Scientific [37] encontra-se a desenvolver um “Sistema Contínuo de Pirólise de Pneus” através do qual pretende produzir (em %m/m) 35% de resíduo carbonoso, 12% de aço (presente na malha do pneu), 36% de líquido e 17% de gás.

No que respeita a instalações utilizando a pirólise de plásticos os primeiros pilotos foram executados por empresas como BASF, Mobil, BP, Mazda, ou por instituições académicas como a Universidade de Hamburgo [41]. Exemplos de empresas que atualmente se encontram a produzir com comercialização do produto são a Envion [119], empresa americana que utiliza um processo de infravermelhos patenteado que, segundo a empresa, lhes permite processar todos os tipos de plástico; da inglesa CynarPlc [120], da canadiana JIB – Plastics2Oil [121], da polaca T-Technology [122] (representante da Polymerenergy da Índia [123]) e da americana Agilyx [124].

Empresas que utilizam como matéria-prima do processo de pirólise diferentes tipos de biomassa são: a anteriormente citada (capítulo 2.5.4) empresa canadiana Dynamotive que utiliza uma tecnologia de leito fluidizado em duas instalações de 400 e 2000 kg/h. A empresa australiana Renewable Oil Corporation utiliza tecnologia licenciada pela Dynamotive para produzir combustíveis renováveis, carvão vegetal e produtos químicos através de processos modulares capazes de

processar 65 kt de biomassa seca por ano (resíduos florestais, do cultivo da cana de açúcar e provenientes de RSU) [125]. Outras empresas que utilizam leito fluidizado são a americana Ensyn que tem a maior capacidade instalada (2 instalações de 1500 kg/h) [126], a inglesa Wellman (250 kg/h) [127], a finlandesa VTT (20 kg/h) [128] e a italiana ENEL (650 kg/h) [129]. Utilizando o processo de pirólise sob vácuo, a canadiana Pyrovac produz 3500 kg/h [130]. A holandesa BTG utiliza um reator de cone rotativo para produzir 80 a 250 kg/h [131]. O reator Auger é utilizado pela Renewable Oil International (200 kg/h) [132]. Outras tecnologias ainda estão em fase de demonstração, como o reator de leito circulante (utilizado no Centre for Renewable Energy Sources and Saving, na Grécia, produzindo 10 kg/h [133]) ou a pirólise ablativa (desenvolvida no National Renewable Energy Laboratory dos EUA [134], produzindo 20 kg/h e na Universidade de Aston, Inglaterra, com um reator com a mesma capacidade [135]). A finlandesa Fortum não especifica o tipo de tecnologia que utiliza na produção de 250 kg/h de bio-óleo. Esta empresa divulgou que vai investir 20 milhões de euros numa unidade industrial de pirólise e produção de energia elétrica, que será a primeira do género, com capacidade para produzir até 5700 kg/h de bio-óleo [136].

A empresa canadiana KleanIndustries oferece uma vasta gama de soluções de tratamento de resíduos (entre eles pneus, plásticos e biomassa) através de processos como a pirólise, gasificação e liquefação [137].

## 2.6 Desenho de Experiências (PFE)

Durante este estudo foram efetuados ensaios de pirólise de misturas de resíduos de plásticos, borracha de pneu e pinho. Com os objetivos de racionalizar o número de ensaios experimentais e de otimizar as condições experimentais do processo, nomeadamente pressão inicial, temperatura e tempo de reação, tendo em vista a maximização dos líquidos produzidos, recorreu-se ao desenho de experiências pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) de Plano Fatorial de Ensaios.

A escolha de um determinado desenho experimental depende dos objetivos da experiência e do número de fatores a investigar. A MSR apresenta vantagens ao ser aplicada ao presente trabalho, pois permite:

- estimar interações e efeitos quadráticos entre os fatores e portanto dar uma ideia da forma (local) da superfície de resposta do processo;
- melhorar ou otimizar condições do processo;
- identificar problemas e fraquezas do processo;
- tornar um processo mais robusto (menos sensível a influências externas não controláveis);

Procurou-se também ajustar modelos de regressão aos resultados experimentais gerados nesta planificação e analisar a respetiva significância estatística.

### 2.6.1 Conceitos e metodologia

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas que são aplicáveis na modelação e análise de problemas em que a resposta de interesse é influenciada por várias variáveis, sendo o seu objetivo a otimização da resposta [115, 138]. A designação “experiência”, ou “ensaio”, refere-se a um teste no qual se modificam propositadamente certas variáveis ou parâmetros do processo (os fatores), de modo a verificar-se as alterações consequentes numa ou mais características do procedimento experimental, identificando-se assim as respetivas causas. Os valores que os fatores adotam denominam-se por “níveis”, e a transição entre um valor e outro produz um efeito observado na resposta. A resposta é a característica da experiência a otimizar [139].

Na aplicação do Método Cartesiano, ou Método Clássico de Experimentação, quando estamos perante de fatores dependentes, o efeito produzido por diferentes variáveis independentes varia consoante a combinação específica dos restantes fatores, resultando num conjunto desconexo de informação e de interpretação problemática. Na presença de várias variáveis independentes, o respetivo método mostra-se apropriado no tratamento da informação, sendo possível a interpretação dos resultados. No entanto, este modelo não prevê o seu efeito com as restantes combinações possíveis. Tendo isto em conta, no presente estudo julgou-se adequado a utilização da MSR com o plano fatorial, em detrimento de outros modelos, considerando ainda:

- O desconhecimento do comportamento termoquímico das várias misturas dos resíduos em objeto de estudo, não tendo sido encontradas referências na literatura sobre o tema;
- A redução do esforço experimental e analítico;
- A análise e otimização da resposta do sistema para todas as combinações dos fatores (efeitos principais e interações) [115].

A metodologia do plano fatorial completo traduz-se nos seguintes benefícios [30]:

- Experimentação simultânea de diversos fatores com eficiência máxima;
- Determinação das estimativas dos efeitos de cada um dos fatores, assim como das suas interações;
- Determinação de uma estimativa do erro experimental;
- Verificação dos fatores que afetam a resposta de modo significativo;
- Verificação da existência de interações significativas dos fatores;
- Averiguação da melhor combinação de níveis dos fatores que permita a otimização da resposta;
- Determinação da melhor combinação de níveis dos fatores que reduza as variações na resposta;
- Ajuste de um modelo empírico que permita prever o valor da resposta dentro da região experimental.

### 2.6.2 Função e superfícies de resposta

No desenho fatorial, em cada ensaio ou replicação são estudadas todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores em estudo. Esta metodologia permite estimar a resposta dos fatores com exatidão semelhante ao do caso da variação singular de cada variável separadamente, numa zona perfeitamente definida por intervalos previamente estabelecidos [140].

Este método permite definir um modelo arbitrário, que possibilita o estabelecimento de relações entre um dado conjunto de fatores  $x_i$  (variáveis independentes) com a variável resposta  $Y$  (variável dependente). A variável resposta  $Y$  pode ser expressa por uma função matemática como a equação (2.1):

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (2.1)$$

onde  $\varepsilon$  representa o erro associado à função  $Y$  e  $k$  o número de fatores envolvidos (variáveis experimentais no presente caso). Os vários valores de  $Y$  para diferentes condições experimentais designam-se por respostas  $Y_m$  observadas nas condições  $m$ . A resposta esperada é dada pela equação:

$$E(Y) = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) = \eta \quad (2.2)$$

A superfície representada pela equação (3.2) designa-se por *superfície de resposta* [141].

A superfície de resposta pode ser uma representação gráfica num espaço tridimensional. A função pode também ser aproximada a um modelo de primeira ordem, no caso de a resposta ser descrita de modo fidedigno por um modelo de regressão linear de variáveis independentes:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \beta_{12} x_1 x_2 + \dots + \varepsilon = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j \quad (i < j) \quad (2.3)$$

Se a superfície de resposta do sistema apresentar curvatura, a função é aproximada com mais rigor por um modelo de segunda ordem, dado pela equação (2.4).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (i < j) \quad (2.4)$$

sendo  $\beta_0$  o termo independente, seguido pelo efeito linear, pelo efeito quadrático e pelo efeito das interações [115, 139].

### 2.6.2.1 Níveis de fatores e normalização

A existência de vários níveis pode exigir um trabalho extensivo, na medida que um fatorial completo, no qual são testados os fatores A, B, ..., K a IA, IB, ..., IK níveis, implica a execução de IA x IB x ... x IK ensaios. O fatorial com dois níveis em estudo é o mais simples, ou seja, IA = IB = ... = IK = 2. Este tipo é genericamente representado por  $2^k$ , sendo 2 o número de níveis de cada fator e k o número de fatores a analisar [142].

Nos métodos clássicos de desenho de experiências, os dois níveis dos fatores são representados por -1 (nível baixo) e +1 (nível alto), ou, de uma forma mais simples, por - e +. O efeito médio de um fator resulta da alteração do nível, manifestando-se na resposta. Usualmente, o efeito representa-se por uma letra maiúscula (A, B, ...) ou por um conjunto de letras, quando se tratam das interações. Quando se tem em consideração apenas dois níveis no caso em estudo, assume-se que os efeitos são lineares [139]. As variáveis  $x_i$  são normalizadas em +1 e -1 de acordo com os dois níveis utilizados. O total de combinações possíveis dos k fatores que variam entre os dois níveis é dado pela expressão (2.5):

$$p = 2^k \quad (2.5)$$

Através da normalização das variáveis independentes  $x_i$  calculam-se os fatores  $z_i$ , por meio da expressão (2.6):

$$z_i = \frac{x_i - \frac{x_i^+ + x_i^-}{2}}{\frac{x_i^+ - x_i^-}{2}} \quad (2.6)$$

onde  $x_i^+$  corresponde ao nível alto e  $x_i^-$  ao nível baixo da variável independente  $x_i$ . O ponto central corresponde à média entre os níveis alto e baixo, equação (2.7), tendo como coordenadas normalizadas  $z_1^0, z_2^0, z_3^0 = (0,0,0)$ . As repetições de ensaios com as condições do ponto central permitem estimar o erro experimental, assim como ajustar um modelo adequado de primeira ordem que reflete as condições reais do processo.

$$x_i^0 = \frac{x_i^+ + x_i^-}{2} \quad (2.7)$$

Poder-se-ia também efetuar réplicas para cada diferente condição experimental para uma melhor estimativa do erro experimental, no entanto este procedimento seria exaustivo, devido ao esforço adicional subjacente ao número de ensaios a realizar, resultando frequentemente num aumento significativo dos custos associados, pelo que não foi utilizado. De entre algumas alternativas para a estimativa do erro experimental referidas na literatura [115, 142, 143, 144] optou-se pela execução de réplicas unicamente no ponto central do plano de ensaios, que será a base para a estimativa da dispersão do processo observado quando os valores dos fatores se mantêm constantes.

O ponto estacionário do sistema pode corresponder tanto ao valor da resposta máxima como a um ponto de sela, sendo atingido quando as derivadas parciais das diversas respostas  $Y_{mi}$ , em ordem a  $z_i$ , se anulam. Assim, o ótimo é alcançado através da expressão (2.8).

$$\frac{\partial Y_{mi}}{\partial z_1} = \frac{\partial Y_{mi}}{\partial z_2} = \frac{\partial Y_{mi}}{\partial z_3} = \dots = \frac{\partial Y_{mi}}{\partial z_k} = 0 \quad (2.8)$$

A solução  $z_{1s}, z_{2s}, \dots, z_{ks}$ , corresponde ao ponto estacionário do sistema em estudo.

#### 2.6.2.2 Plano fatorial de ensaios para o caso em estudo

Com o objetivo de organizar devidamente o planeamento das experiências correspondentes a um fatorial  $2^k$ , principalmente quando o número de fatores aumenta, foi desenvolvido um algoritmo que se baseia numa ordem padrão que rege as combinações de níveis a introduzir. Cada experiência tem uma determinada combinação de níveis de fatores representada por letras minúsculas correspondentes aos fatores no nível alto, omitindo-se as letras dos fatores no nível baixo [30].

No presente estudo, os fatores (variáveis experimentais) em análise são a temperatura, tempo de reação e pressão inicial, ou seja,  $k = 3$ . Os ensaios a realizar podem ser consultados na respetiva matriz de planeamento (Tabela 2.11). No primeiro ensaio, todos os fatores se encontram no

nível baixo, pelo que a combinação é representada por (1). No segundo ensaio, o fator A encontra-se no nível alto e os outros dois no nível baixo, pelo que a designação é a. Segue-se o mesmo raciocínio para as combinações seguintes, de modo a obterem-se todas as combinações possíveis. O número de ensaios a realizar resulta da equação (2.5), sendo neste caso 8.

As colunas das interações dos fatores resultam da multiplicação dos sinais nas colunas de cada fator, em cada ensaio. É de notar desde já que, num fatorial  $2^k$ , o número total de efeitos principais e respetivas interações pode ser dado por  $(2k - 1)$ . Como cada fator tem dois níveis, cada efeito tem um grau de liberdade (número de níveis menos um) [115].

**Tabela 2.11: Matriz de planeamento do fatorial  $2^3$  (fatores A, B e C) [139].**

Ensaio	Ordem padrão	$z_1$ (A)	$z_2$ (B)	$z_3$ (C)	$Y_m$ (resposta)	AB	AC	BC	ABC
1	(1)	-	-	-	$Y_1$	+	+	+	-
2	a	+	-	-	$Y_2$	-	-	+	+
3	b	-	+	-	$Y_3$	-	+	-	+
4	ab	+	+	-	$Y_4$	+	-	-	-
5	c	-	-	+	$Y_5$	+	-	-	+
6	ac	+	-	+	$Y_6$	-	+	-	-
7	bc	-	+	+	$Y_7$	-	-	+	-
8	abc	+	+	+	$Y_8$	+	+	+	+

### 2.6.2.3 Efeito dos fatores

O efeito principal de cada fator  $E(z_i)$  consiste na diferença entre a média das respostas  $Y_m$ , do nível mais alto de  $z_i$ , e a média das respostas  $Y_m$ , do nível mais baixo de  $z_i$ , como apresentado na equação (2.9). Sempre que a média das respostas do nível alto é superior à média das respostas obtidas no nível baixo, o efeito apresenta-se positivo.

$$E(z_i) = \frac{2}{p} \sum_{m=1}^n Y_{m(z_i=+1)} - \frac{2}{p} \sum_{m=1}^n Y_{m(z_i=-1)} \quad (2.9)$$

No caso do plano fatorial  $2^3$ , a equação (2.9) origina as equações (2.10) a (2.12):

$$E(z_1) = \frac{1}{4}(Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7) \quad (2.10)$$

$$E(z_2) = \frac{1}{4}(Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6) \quad (2.11)$$

$$E(z_3) = \frac{1}{4}(Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4}(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4) \quad (2.12)$$

Para avaliar os efeitos cruzados dos fatores, recorre-se a um raciocínio semelhante. Sejam A, B e C três fatores correspondentes a  $z_1$ ,  $z_2$  e  $z_3$ . O efeito da interação de AB é dado pela diferença média entre o efeito de A, quando B está no nível alto, e o efeito de A, quando B está no nível baixo. Isto equivale a calcular a diferença média do efeito de B, quando A está no nível alto, e o efeito de B, quando A está no nível baixo. Podemos transpor isto para uma expressão de cálculo da diferença média de  $z_1 = z_2$  e  $z_1 \neq z_2$ . A mesma lógica se aplica para o efeito das interações AC, BC e ABC (equações (2.13) a (2.17)).

$$E(z_i z_j) = \frac{2}{p} \sum_{m=1}^n Y_{m(z_i=z_j)} - \frac{2}{p} \sum_{m=1}^n Y_{m(z_i \neq z_j)} \quad (2.13)$$

$$E(z_1 z_2) = \frac{1}{4} (Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7) \quad (2.14)$$

$$E(z_1 z_3) = \frac{1}{4} (Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7) \quad (2.15)$$

$$E(z_2 z_3) = \frac{1}{4} (Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6) \quad (2.16)$$

$$E(z_1 z_2 z_3) = \frac{1}{4} (Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_8) - \frac{1}{4} (Y_1 + Y_4 + Y_6 + Y_7) \quad (2.17)$$

A interação de fatores pode ser demonstrada graficamente. A Figura 2.25 apresenta um exemplo ilustrativo da interação de dois fatores A e B. A resposta é dada consoante o valor de A afetado por  $B^+$  e  $B^-$ . No primeiro caso, as linhas do fator B estão paralelas, revelando que não há interação significativa entre os dois fatores, enquanto no segundo há um cruzamento claro entre as linhas, mostrando uma interação significativa.

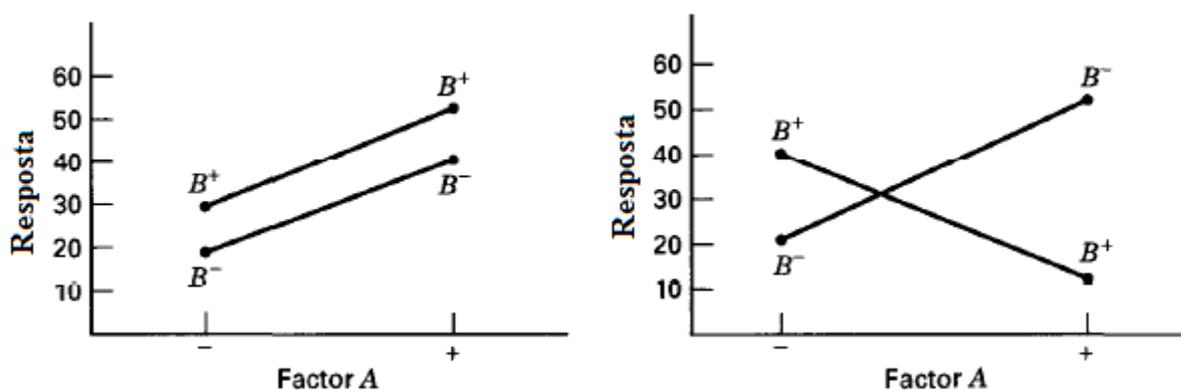


Figura 2.25: Interação entre dois fatores A e B. As linhas paralelas indicam que não existe interação (à esquerda), ao passo que as linhas cruzadas indicam que a interação existe (à direita) [139].

### 2.6.3 *Análise da variância*

A análise da variância dos resultados permite avaliar a significância dos efeitos dos fatores. A variância no plano fatorial de três fatores com dois níveis é a dispersão entre as respostas médias do nível alto e baixo de um fator  $z_i$  e o valor médio total das respostas obtidas  $Y$  (um conjunto de quatro observações de nível alto e um conjunto de quatro observações de nível baixo) [115].

A soma de quadrados  $SQ(z_i)$  de ajuste ao modelo estatístico utilizado pode ser calculada pela expressão (2.18), que pode ser manipulada e simplificada na equação (2.19).

$$SQ(z_i) = 4 \times \left[ \left( \frac{\sum_{m=1}^n Y_{m(z_i=+1)}}{4} - \bar{Y} \right)^2 + \left( \frac{\sum_{m=1}^n Y_{m(z_i=-1)}}{4} - \bar{Y} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

$$SQ(z_i) = \frac{1}{8} \times [4E(z_i)]^2 = 2E(z_i)^2 \quad (2.19)$$

A equação (2.19) é válida para todos os fatores e interações em estudo e traduz a relação entre a influência dos fatores na resposta (efeito produzido) e a soma dos quadrados de cada fator.

A variância, ou média quadrática MQ, é dada pela expressão (2.20), em que  $N$  representa o número de graus de liberdade. Como mencionado anteriormente, o número de graus de liberdade no presente caso é  $2 - 1 = 1$ , pelo que a expressão (2.20) toma a forma da expressão (2.21).

$$MQ(z_i) = \frac{SQ(z_i)}{N} \quad (2.20)$$

$$MQ(z_i) = SQ(z_i) \quad (2.21)$$

Para a estimativa do erro experimental, são efetuadas replicações de ensaios com as condições do ponto central. No entanto, este método assume que o erro verificado nas réplicas no ponto central é o mesmo para toda a gama das variáveis em estudo, pelo que pode não ser ajustável na sua totalidade. O cálculo do erro experimental resultante do grupo de observações realizadas no ponto central baseia-se nas equações (2.22), (2.23) e (2.24), onde  $SQ_E$  é a soma dos quadrados do erro experimental,  $MQ_E$  é a variância do erro experimental e  $N_{VE}$  corresponde ao número de graus de liberdade associados à variância do erro.

$$SQ_E = \sum_{j=1}^n (Y_{0,j} - \bar{Y}_0)^2 \quad (2.22)$$

$$\bar{Y}_0 = \sum_{j=1}^n \frac{Y_{0,j}}{N} \quad (2.23)$$

$$MQ_E = \frac{SS_Q}{N_{VE}} = \frac{SQ_E}{N - 1} \quad (2.24)$$

A variância do erro experimental é comparada com a variância de cada fator, permitindo assim verificar se ambas pertencem ou não à mesma população. Esta comparação dá-nos a indicação se as variâncias associadas aos diferentes fatores são ou não significativas. A distribuição de probabilidades mais adequada para esta análise de variâncias é a de *Fisher-Snedecor*. O teste F compara a razão das variâncias obtida pelos dados experimentais, equação (2.25), com o valor crítico da distribuição de Fisher,  $F_\alpha(N_1, N_2)$ , para um dado nível de significância  $\alpha$ , sendo  $N_1$  e  $N_2$  os graus de liberdade da variância  $MQ(z_i)$  e da variância do erro experimental  $MQ_E$ , respetivamente.

$$F_{exp}(z_i) = \frac{MQ(z_i)}{MQ_E} \quad (2.25)$$

$$F_{exp} < F_\alpha(N_1, N_2) \quad (2.26)$$

### 3.1.3. Modelo de regressão multivariável

Além de ser possível identificar, de entre os níveis em estudo, quais os que conduzem a um melhor valor de resposta, o plano fatorial visa definir um modelo que permita estimar a resposta para outros valores dos níveis dentro da região experimental. Este método é habitualmente utilizado quando a relação entre a resposta (variável dependente) e os fatores (variáveis independentes) não é conhecida.

Neste caso, os fatores em estudo ( $x_i$ ) são variáveis contínuas e quantitativas: temperatura de reação ( $x_1$ ), pressão inicial ( $x_2$ ) e tempo de reação ( $x_3$ ). O modelo geral normalizado de regressão multivariável foi definido pela equação (2.27):

$$Y = f(z_1, z_2, z_3) = \beta_0 + \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \beta_3 z_3 + \beta_{12} z_1 z_2 + \beta_{13} z_1 z_3 + \beta_{23} z_2 z_3 + \beta_{123} z_1 z_2 z_3 \quad (2.27)$$

Este modelo, porém, adequa-se apenas ao intervalo experimental previamente estabelecido, não devendo ser extrapolado para valores fora deste intervalo sem verificação experimental.

A equação (2.27) define um modelo designado por modelo linear ou por modelo de primeira ordem. Esta designação referencia que cada variável aparece individualmente na equação com o expoente 1, apesar dos termos das interações terem uma ordem superior.

Geralmente quando os fatores apresentam efeitos individuais e interações pouco significativas o ajuste do modelo a um polinómio de primeiro grau é apropriado. Em situações em que as interações dos respetivos fatores são muito significativas, em que o desvio obtido entre os resultados experimentais e o modelo são significativos e em que o valor obtido para a soma quadrática pura ou o coeficiente de correlação forem baixos, o melhor modelo de ajuste poderá ser quadrático ou de segunda ordem, em que a superfície de resposta do modelo apresenta curvatura. Contudo, deve ser feita uma avaliação do valor obtido na análise da variância global do modelo, pois é um forte indicador de ajuste (ou não) do modelo ao sistema em estudo. Apresenta-se na equação (2.28) o modelo quadrático de ajuste normalizado.

$$Y_q = \beta_0 + \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \beta_3 z_3 + \beta_{12} z_1 z_2 + \beta_{13} z_1 z_3 + \beta_{23} z_2 z_3 + \beta_{123} z_1 z_2 z_3 + \beta_{11} z_1^2 + \beta_{22} z_2^2 + \beta_{33} z_3^2 \quad (2.28)$$

Os coeficientes do modelo polinomial podem ser calculados segundo o método dos mínimos quadrados, implicando a existência de um número de dados experimentais superior ao número de incógnitas. Para a utilização do modelo quadrático como função de ajuste é necessária a realização de um número de ensaios superior aos necessários na utilização do modelo linear. Só depois é possível executar o ajuste do modelo e avaliar se existe curvatura através do recurso ao plano composto central.

O ajuste do modelo linear aos dados experimentais resulta no polinómio de primeira ordem apresentado na equação (2.29).

$$Y_e = b_0 + b_1 z_1 + b_2 z_2 + b_3 z_3 + b_{12} z_1 z_2 + b_{13} z_1 z_3 + b_{23} z_2 z_3 + b_{123} z_1 z_2 z_3 \quad (2.29)$$

sendo  $Y_e$  a resposta estimada e  $b_{ijl}$  a estimativa dos parâmetros  $\beta$  com o método dos mínimos quadrados.

Visto que os fatores têm dois níveis, as respetivas variações são apenas compostas pela componente linear, constatando-se ainda que os coeficientes de regressão  $b_{ijl}$  são iguais a metade dos efeitos dos fatores (ou das interações). Efetivamente, o coeficiente de regressão mede a alteração na resposta  $Y$  quando um fator sofre uma variação unitária no seu valor; a estimativa do efeito, por seu lado, baseia-se numa alteração de 2 unidades (de -1 para +1) e, desse modo, os coeficientes de regressão são iguais a metade dos valores dos efeitos [139].

$$b_{ijl} = \frac{E(z_i, z_j, z_l)}{2} \quad (\text{com } i < j < l \text{ e } i, j, l \neq 0) \quad (2.30)$$

O termo independente do polinómio  $b_0$  pode ser calculado pela média de todas as respostas, apresentado na equação (2.31):

$$b_0 = \sum_m \frac{Y_m}{2^k} \quad (2.31)$$

Ao denominador da expressão anterior adiciona-se o número de ensaios no ponto central,  $n$ :

$$b_0 = \sum_m \frac{Y_m}{2^k + n} \quad (2.32)$$

A elaboração do modelo matemático é a base da metodologia de superfície de resposta. Esta permite representar e interpretar graficamente os resultados obtidos, de modo a determinar-se as condições ótimas de operação. Neste estudo, a representação gráfica da superfície de resposta referente ao plano fatorial de três fatores é conseguida mantendo constante o valor de uma das

variáveis. Outro modo de apresentação do modelo consiste na utilização de um gráfico de contornos, com linhas de nível (isolinhas) que representam as respostas estimadas. Cada linha de nível corresponde a um número infinito de combinações de fatores que indicam o valor da resposta esperada.

#### 2.6.4 Análise da curvatura do modelo, ajuste ao modelo quadrático e plano composto central

No processo de análise da curvatura do modelo, examinam-se, numa primeira fase, a significância dos efeitos de interação, no entanto uma análise mais detalhada exige o teste da posição relativa da resposta obtida no ponto central previamente estabelecido. Quando a resposta obtida no ponto central se localiza aproximadamente no meio das respostas obtidas nos níveis alto e baixo, o modelo possivelmente enquadra-se num ajuste linear. Deste modo, a diferença entre a média das respostas da função Y (variável dependente) e a média das respostas no ponto central deverá ser mínima.

Caso isto não se verifique, possivelmente poderá existir então curvatura, pelo que se deve proceder à avaliação da significância estatística da diferença constatada entre a resposta obtida e a que se deveria obter no caso de um modelo linear (equação (2.33)).

$$SQ = \frac{8 \times n \times (\bar{Y} - \bar{Y}_0)^2}{8 + n} \quad (2.33)$$

A equação anterior é frequentemente designada por soma de quadrados ou soma quadrática pura, que considera o número de ensaios n e a diferença entre a média das respostas da variável dependente e a média das respostas obtidas no ponto central.

Se a superfície de resposta apresentar de facto curvatura, o ajuste é realizado com o modelo quadrático para a confirmar se os resultados obtidos correspondem (ou não) a uma melhoria da variável em estudo (resposta do sistema). É utilizada a expressão (2.34), resultante da estimativa pelo método dos mínimos quadrados, dos coeficientes da expressão (2.28):

$$Y_e = b_0 + b_1z_1 + b_2z_2 + b_3z_3 + b_{12}z_1z_2 + b_{13}z_1z_3 + b_{23}z_2z_3 + b_{123}z_1z_2z_3 + b_{11}z_1^2 + b_{22}z_2^2 + b_{33}z_3^2 \quad (2.34)$$

No entanto, a aproximação pelo modelo quadrático exige a aplicação de um novo plano fatorial, implicando a realização de um maior conjunto de observações, desta vez com o emprego de três níveis para possibilitar a estimativa dos coeficientes da regressão quadrática. Uma solução plausível e igualmente eficaz consiste em completar o plano fatorial já existente (com dois níveis) com um número adicional de ensaios (em menor número comparativamente com a aplicação do plano a três níveis), utilizando novos pontos espaciais devidamente determinados, tanto ao nível da sua distância axial ao centro, como ao nível do número de pontos que são necessários obter.

Num plano fatorial do tipo  $2^3$ , são necessários seis ensaios extra para completar a componente experimental. Os ensaios são escolhidos de acordo com a Figura 2.26 (plano composto central), localizados na direção central das faces de um cubo ao longo dos seus eixos (denominados de pontos axiais) [115].

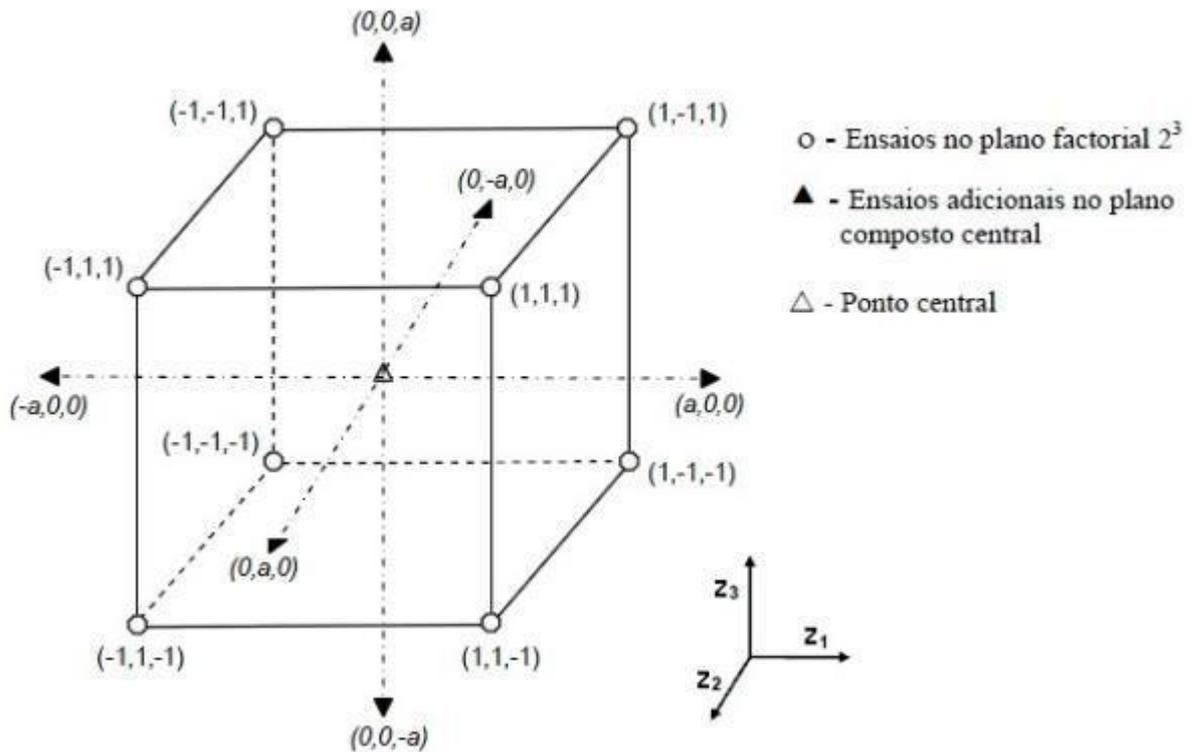


Figura 2.26: Representação dos ensaios no plano composto central [115].

O número total de ensaios de um plano composto central pode ser definido pela equação (2.35):

$$N_{total} = p + w + n \quad (2.35)$$

em que  $N_{total}$  corresponde ao número total de ensaios,  $p$  é o número total de combinações possíveis (referente aos  $k$  fatores para os dois níveis já definidos),  $w$  corresponde ao número de ensaios adicionais correspondente a cada face do cubo e  $n$  é o número de ensaios realizados com as condições do ponto central.

O valor do parâmetro  $a$  é calculado considerando o número de fatores escolhidos e o número de níveis de cada fator através da expressão (2.36), a fim de se manter a rotatividade do plano.

$$a = [2^k]^{\frac{1}{4}} \quad (2.36)$$

No caso do plano fatorial  $2^3$ ,  $a = 1,682$ .

Para a determinação dos parâmetros  $\beta_{ij}$ , recorre-se à utilização do método dos mínimos quadrados, pelo que, as expressões simplificadas (2.30) e (2.31) utilizadas na determinação dos parâmetros do modelo linear não se aplicam neste novo enquadramento estatístico [115].

### 2.6.5 Direção de pesquisa e otimização da variável resposta

A finalidade do emprego da MSR, em qualquer estudo, é a determinação das condições de operação ótimas de um sistema ou a determinação da região do espaço de fatores na qual as condições de operação são satisfeitas. Usualmente, a primeira estimativa das condições de operação ótimas encontra-se distante do ótimo verdadeiro. Nestas ocasiões, pretende-se direcionar a pesquisa rapidamente para as proximidades do ótimo, recorrendo a um procedimento simples e eficiente a nível económico.

Um método de otimização usualmente utilizado é o método do Declive Máximo Ascendente (Steepest Ascent), igualmente conhecido como método de Box-Wilson ou método do Gradiente [115, 139]. Este procedimento desloca sequencialmente o plano de ensaios na direção de uma maximização da resposta (no caso do objetivo ser a minimização da resposta, o método ganha a designação Steepest Descent).

Para a otimização da função, recorre-se ao declive máximo como direção de pesquisa a partir do modelo ajustado ao plano de ensaios já definido por  $Y_e = f(z_1, z_2, z_3)$ . Este declive, por sua vez, é conseguido através das derivadas parciais da função em relação a cada um dos fatores (equação (2.37)).

$$\nabla Y_e = \frac{\partial Y_e}{\partial z_1}, \frac{\partial Y_e}{\partial z_2}, \frac{\partial Y_e}{\partial z_3} \quad (2.37)$$

em que um vetor gradiente  $\nabla Y_e$  é definido pelos fatores  $z_i$ , por meio da expressão de vetor gradiente de norma unitária (Eq. (2.38)).

$$(\nabla Y_e)_u = \left( \frac{\nabla Y_e}{\|\nabla Y_e\|} \right) \quad (2.38)$$

A norma da equação (2.38) define-se por:

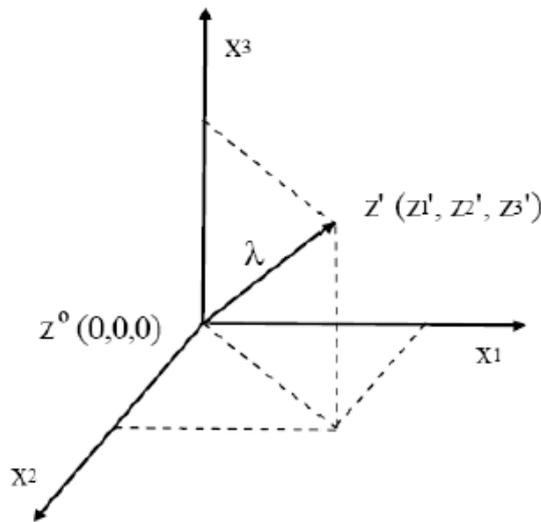
$$\|\nabla Y_e\| = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial Y_e}{\partial z_i} \right)^2} \quad (2.39)$$

Os ensaios a realizar são determinados pela direção de pesquisa definida pelo vetor gradiente de norma unitária, de acordo com os incrementos  $\lambda$ , sob a forma de variáveis normalizadas,

e tendo como origem o ponto central do plano anterior. Cada novo ponto de pesquisa é assim obtido pela equação (2.40).

$$z'_i = z_i^0 + \lambda(\nabla Y_e)_i \text{ com } i = 1, 2, 3 \quad (2.40)$$

A Figura 2.27 retrata a evolução da resposta, partindo do ponto central dos fatores  $z'$ , ao passo do incremento  $\lambda$ .



**Figura 2.27: Ótimo da função objetivo. Transição do ponto central  $z^0$  (plano anterior) para um novo ponto central  $z'$  otimizado através do incremento  $\lambda$  [115].**

Os valores dos incrementos  $\lambda$ , também conhecidos como “passo do método de Steepest Ascent”, são determinados de forma empírica, considerando a resposta do sistema. Pretende-se evitar um número excessivo de ensaios a realizar e, por outro lado, se os incrementos forem muito pequenos ou muito grandes, a resposta observada poderá não apresentar nenhuma oscilação, ou não convergir para o ótimo do sistema. Com isto em conta, estes valores devem ser sucessivamente ajustados, considerando o valor da resposta anterior, até que se atinja um valor máximo, isto é, a direção em que os valores ajustados aumentam mais rapidamente. O novo plano fatorial de ensaios pode ser assim estabelecido, tendo como centro o valor máximo de resposta obtido.

As coordenadas do vetor gradiente obtidas para o modelo ajustado (equação (2.29) considerando um plano fatorial do tipo  $2^3$ , são definidas pelas expressões (2.41) a (2.43).

$$\frac{\partial Y_e}{\partial z_1} = b_1 + b_{12}z_2 + b_{13}z_3 + b_{123}z_2z_3 \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial Y_e}{\partial z_2} = b_2 + b_{12}z_1 + b_{23}z_3 + b_{123}z_1z_3 \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial Y_e}{\partial z_3} = b_3 + b_{13}z_1 + b_{23}z_2 + b_{123}z_1z_2 \quad (2.43)$$

Como a direção de pesquisa tem como base o ponto central  $z^0$ , com coordenadas (0,0,0) por definição, os vetores diferenciais anteriores tomam a forma simplificada dos coeficientes  $b_i$ , mas na segunda iteração e seguintes, terá de se ter em conta a contribuição dos coeficientes das interações multiplicadas pelos novos  $z_i$  que são atualizados em cada passo do método pela expressão (2.40).

As coordenadas do ponto ótimo podem ser estimadas numa primeira aproximação por um modelo linear que conduzirá a um segundo plano fatorial numa região espacial mais próxima do ótimo, seguido do ajuste do modelo de regressão polinomial de segunda ordem. Estas coordenadas pertencem a um ponto que, se existir, designa-se por ponto estacionário, que pode representar um máximo. As derivadas parciais dos fatores  $z_i$  satisfazem a condição (2.44) no ponto estacionário.

$$\frac{\partial Y_e}{\partial z_i} = 0 \text{ (com } i = 1, 2, 3) \quad (2.44)$$

A expressão anterior aplicada a um polinómio quadrático, considerando um plano fatorial do tipo  $2^3$  (equação (2.34)) origina as equações parciais (2.45) a (2.47), cuja resolução indica o ponto estacionário (ótimo) do sistema.

$$\frac{\partial Y_e}{\partial z_1} = b_1 + b_{12}z_2 + b_{13}z_3 + b_{123}z_2z_3 + 2b_{11}z_1 = 0 \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial Y_e}{\partial z_2} = b_2 + b_{12}z_1 + b_{23}z_3 + b_{123}z_1z_3 + 2b_{22}z_2 = 0 \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial Y_e}{\partial z_3} = b_3 + b_{13}z_1 + b_{23}z_2 + b_{123}z_1z_2 + 2b_{33}z_3 = 0 \quad (2.47)$$

## **2.7 Justificação do trabalho realizado**

A pirólise de certos plásticos foi já demonstrada no sentido de fornecer uma abordagem alternativa para a sua reciclagem, com o objetivo de melhorar o seu destino, fornecendo produtos finais de alto valor. No entanto, existem resíduos de outros materiais que se encontram em grande quantidade e que podem também ser utilizados no processo de pirólise para uma reciclagem mais eficiente e rentável. Tais materiais podem incluir resíduos de pneus, de biomassa ou outros tipos de polímeros. A pirólise de cada tipo de material é um processo que envolve reações complexas, cujas condições operatórias têm que ser ajustadas para obter o produto final desejado, e que pode também ser melhorado utilizando catalisadores adequados para atingir a seletividade pretendida para os produtos alvo. Como a disponibilidade de resíduos diferenciados pode variar, dependendo de vários fatores, a eventual utilização de diferentes misturas poderá promover uma utilização do processo de pirólise em maior escala por um lado e por outro permitir a obtenção de uma maior gama de produtos finais.

Neste sentido foram adicionados, cada um individualmente, outros resíduos ao processo de pirólise de plásticos realizado por Costa [78], para analisar as consequências sobre os rendimentos e composição dos produtos obtidos. Em primeiro lugar, foram adicionados resíduos de pneus para investigar a sua influência sobre o processo e os níveis de conversão (efetuado por Miranda [115]), já que os pneus produzem algum resíduo sólido que é principalmente de origem carbonosa. Além disso, a partição do enxofre presente nos pneus pelos produtos sólidos, líquidos e gasosos foi também estudada. Foram deste modo estabelecidas as condições mais satisfatórias para a produção de líquidos a serem utilizados como combustíveis para aplicações industriais e de transporte.

Neste trabalho decidiu introduzir-se biomassa, na forma de pinho, à mistura de resíduos de plásticos e de pneus, devido à relativa abundância deste resíduo em Portugal, como já foi referido. A pirólise isolada de biomassa tem sido objeto de vários estudos, produzindo líquidos que são bastante oxigenados. É portanto necessário e essencial um tratamento posterior dos líquidos produzidos para poderem ser utilizados como combustível ou como matéria-prima na indústria química. A mistura de três materiais diferentes pode proporcionar condições durante a pirólise que possibilitem a modificação da natureza dos produtos finais, reduzindo o seu teor de compostos oxigenados. A presença de hidrogénio, libertado naturalmente durante a pirólise, poderá promover reações de hidrogenação, removendo alguns dos compostos oxigenados produzidos durante a pirólise do pinho. Devido à muito exigente componente analítica de identificação dos produtos e à necessidade de se ter um estudo de referência base completo, foi decidido realizar o trabalho de partida deste sistema ternário de resíduos sem a presença de qualquer catalisador. Estas condições iniciais permitem compreender o efeito de mistura, já que as reações são extremamente complexas e a variação de demasiados parâmetros dificulta a compreensão básica do processo envolvendo misturas de resíduos.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais utilizados

Foram utilizados os três tipos de resíduos de plástico (Figura 3.1), que aparecem em maior percentagem nos RSU: PS, PP e PE, adquiridos a uma fábrica de reciclagem (Ambiente – Recuperação de Materiais Plásticos, S. A.). Estes plásticos apresentavam uma granulometria entre 0,8 cm e 1 cm. Uma vez que o objetivo do presente trabalho foi o estudo do efeito das condições experimentais na pirólise de misturas de plásticos, de biomassa vegetal (pinho) e de borracha de pneus, optou-se por utilizar uma mistura destes três plásticos com as mesmas proporções com que eles surgem nos RSU (tendo em conta só estes três plásticos, numa base de 100% de plásticos, 56% de PE, 27% de PP e 17% de PS). Foi utilizado um resíduo de pinho, com granulometria de 1 a 2,5 mm obtido numa serração. Foi utilizado o resíduo de borracha de pneus triturados (fornecido pela empresa Império R. I. Pneus S. A.) na forma de tiras de cerca de 2 cm de comprimento por 5 mm de largura e 2 de espessura. Os restantes constituintes do pneu (p. e. tela e metal) não foram considerados neste estudo.



Figura 3.1: Aspecto da granulometria dos materiais utilizados.

Na Tabela 3.1 apresenta-se a análise elementar e imediata dos três tipos de resíduos utilizados no presente trabalho e na Figura 3.2 um exemplo da mistura utilizada nos ensaios.

**Tabela 3.1: Análise dos resíduos utilizados**

<b>Análise Elementar (%m/m) (ssc)</b>					
	<b>Pinho</b>	<b>PE</b>	<b>PP</b>	<b>PS</b>	<b>Pneus</b>
<b>Carbono</b>	51,6	84,8	70,5	86,1	86,1
<b>Hidrogénio</b>	4,9	14,5	11,6	7,4	7,2
<b>Azoto</b>	0,9	0,3	0,5	6,1	0,2
<b>Enxofre</b>	nd	0,3	0,1	0,1	1,5
<b>Oxigénio</b>	42,6	nd	nd	nd	0,1
<b>Análise Imediata (%m/m)</b>					
	<b>Pinho</b>	<b>PE</b>	<b>PP</b>	<b>PS</b>	<b>Pneus</b>
<b>Carbono Fixo</b>	13,6	0,1	0,1	0,2	33,5
<b>Voláteis</b>	74,5	99,8	82,6	99,5	61,6
<b>Cinzas</b>	0,3	0,1	17,2	0,0	2,9
<b>Humidade</b>	11,6	0,0	0,1	0,3	2,0
<b>PCS (MJ/kg ssc)</b>	20,19	46,4	37,6	38,9	38,5

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



**Figura 3.2: Exemplo de uma mistura utilizada nos ensaios de pirólise: 10% de pinho, 10% de pneus e 80% de plásticos (56% PE, 17% PS e 27% de PP).**

## 3.2 Ensaio de Pirólise

### 3.2.1 Autoclave de 1 Litro

Os ensaios preliminares e do plano fatorial de ensaios foram realizados numa autoclave (AC) de 1 litro, fabricada em liga Hastelloy C276, da Parr Instruments modelo 4571 (Figura 3.3). As condições máximas de temperatura e pressão que este equipamento suporta são 500°C e 34 MPa, respetivamente. A operação da autoclave é controlada por um controlador PID Parr 4843.



**Figura 3.3: Autoclave utilizada nos ensaios de pirólise.**

A Figura 3.4 apresenta o esquema da instalação experimental usada.

O procedimento experimental para cada ensaio é seguidamente descrito.

A autoclave era carregada com 100g da mistura a pirolisar e depois era fechada e o ar remanescente removido com passagem de azoto; seguidamente a autoclave era pressurizada, com azoto, à pressão inicial desejada.

Os ensaios decorreram desde o período de aquecimento até ao patamar de temperatura de pirólise desejada, que era mantida através do sistema de arrefecimento durante o tempo pretendido. Foram recolhidos os valores de temperatura e pressão de 5 em 5 minutos, na rampa, e de minuto em minuto perto e durante o patamar de temperatura. A velocidade de aquecimento, até ao patamar, variou com a composição da mistura do ensaio, tendo apresentado um valor médio de cerca de 5,5°C/min. As velocidades de aquecimento nos ensaios só com um tipo de resíduos foram: Pinho: 3,1°C/min; Pneus: 6,9°C/min; Plásticos: 6,0 °C/min.

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

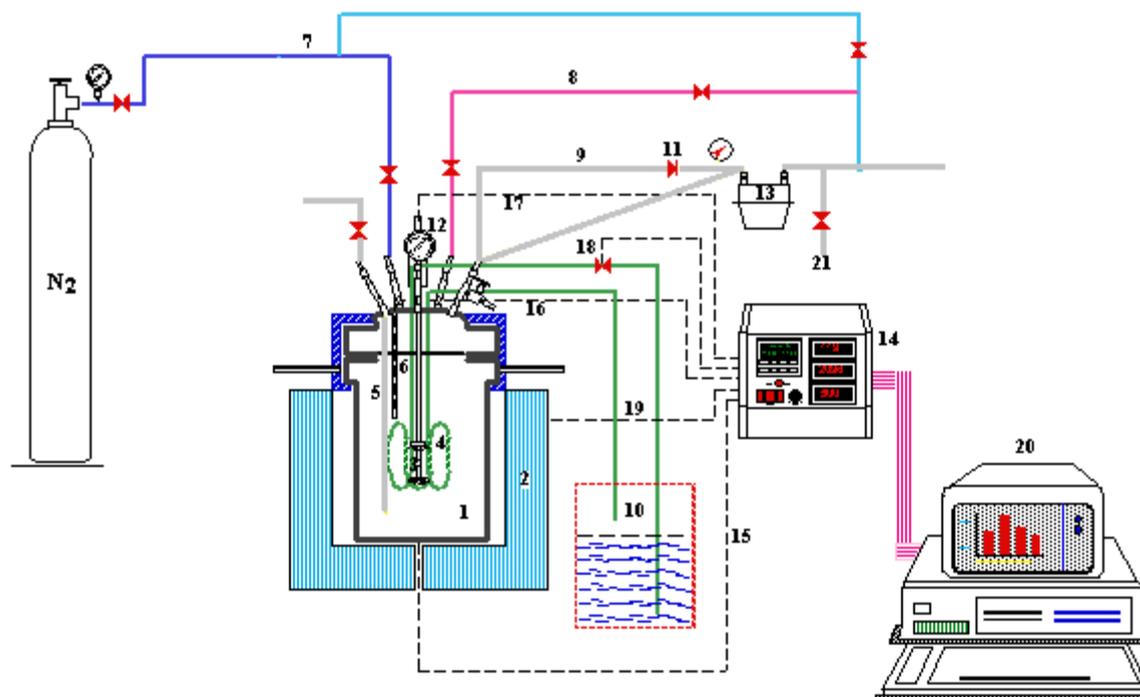


Figura 3.4: Representação esquemática da instalação de pirólise.

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

Quando os produtos da reação atingiam a temperatura ambiente os gases eram medidos através de um contador e recolhidos num saco para posterior análise por Cromatografia Gasosa e para determinação da sua densidade (métodos descritos em 3.3.1).

Por fim, abria-se a autoclave e pesava-se o seu conteúdo final. Os hidrocarbonetos líquidos foram recolhidos e pesados para posterior destilação em três frações que seriam então analisadas por cromatografia gasosa acoplada com espectrómetro de massa, para identificar os produtos principais (capítulo 3.3.2).

A fração sólida foi recolhida e pesada para posterior extração com solventes dos líquidos embebidos.

O líquido extraído foi calculado através da expressão (3.1)

---

$$\text{Líquidos extraídos (g)} = \% \text{ extracção} \times \text{massa total de sólidos (g)} \quad (3.1)$$

Em que:

$$\% \text{ extracção} = \frac{(\text{massa amostra inicial} - \text{massa amostra seca})}{\text{massa amostra inicial}} \times 100 \quad (3.2)$$

Os resultados são apresentados na forma de rendimento em líquidos totais (soma dos líquidos extraídos com os decantados diretamente da autoclave), gases e sólidos para cada ensaio, bem como a sua composição qualitativa.

### 3.2.2 Conjunto de reatores descontínuos Parr 0.16L

Nos estudos cinéticos realizados para a mistura de resíduos de borracha de pneus, resíduos de plásticos e de pinho foi utilizada a instalação apresentada na Figura 3.5. A referida instalação é composta por seis microreactores de 0,16L (construídos em Hasteloy C276 por Parr Instruments), um forno de aquecimento basculante (com controlador de temperatura e de agitação), um termopar tipo K, um transdutor de pressão Ashcroft (psicométrico), um controlador de temperatura Parr 4842 e uma linha de abastecimento de gás (N<sub>2</sub>).

A selagem da autoclave é realizada por uma junta de grafite que encaixa entre a tampa e o corpo da autoclave. Cada autoclave era preparada antecipadamente para o ensaio: registava-se a sua tara, colocavam-se 20g da mistura de resíduos, e selava-se. Purgava-se o ar no interior da autoclave com azoto. Quando o forno atingia 900°C, colocava-se a autoclave no seu interior e começava a contagem do tempo. Tiravam-se valores da temperatura e da pressão de dois em dois minutos durante o aquecimento e de meio em meio minuto no patamar. Quando a temperatura do reator atingia o valor predefinido para o ensaio, esta era mantida através de um processo manual de remoção e reintrodução da autoclave no forno. As velocidades de aquecimento nestas condições foram substancialmente maiores que as referidas nos ensaios na autoclave de 1 litro. Visto se ter estudado apenas uma mistura de resíduos, as oscilações das velocidades de aquecimento ficaram a dever-se às pequenas diferenças de massa entre as seis autoclaves utilizadas. Contudo, estas oscilações foram pequenas e a média da velocidade de aquecimento foi de 28°C/min, ou seja, o tempo de aquecimento da autoclave foi quase 6 vezes menor que o correspondente nos ensaios na autoclave de 1 litro. No final do tempo predefinido para o ensaio a autoclave era removida do forno e mergulhada num banho de água com gelo (Figura 3.6) para se conseguir o arrefecimento brusco do reator até a temperatura ambiente, minimizando o mais possível reações que pudessem ocorrer depois do tempo definido. O resto do procedimento foi semelhante ao da autoclave de 1 litro, com a diferença de nunca se terem obtido gases em quantidades suficientes para serem recolhidos para posterior análise cromatográfica.



Figura 3.5: Instalação utilizada nos ensaios para o estudo cinético.

a)



b)



Figura 3.6: a) Pormenor do arrefecimento da autoclave com gelo. b) Autoclave com o termopar montado e a junta de grafite e o indicador de pressão em separado.

### 3.3 Análise dos produtos obtidos

#### 3.3.1 Gases

O volume dos gases foi contabilizado através de contador e de calibração entre o volume de gases produzido versus a pressão final do reator, antes da sua despressurização. Após a análise do saco de gases recolhido através de cromatografia gasosa e da subtração do azoto final (que é igual ao volume de azoto inicialmente utilizado na pressurização da autoclave) foi contabilizado o volume efetivo de cada componente gasoso. Finalmente através da densidade de cada componente foi calculado a respetiva massa produzida.

##### 3.3.1.1 Medição da Massa Volúmica

A massa volúmica dos gases recolhidos foi determinada pela Norma IP 59 – Método C [87] utilizando o equipamento apresentado na Figura 3.7.



**Figura 3.7: Densímetro utilizado na medição da densidade dos produtos gasosos.**

O princípio em que este método se baseia é o de que o tempo que volumes iguais de gases levam a escoar através de um pequeno orifício, nas mesmas condições é proporcional à raiz quadrada das suas massas volúmicas. Como tal, se for ignorada a presença de vapor de água nos gases A e B (de referência), pode utilizar-se a equação (3.3) [145].

$$\frac{d_A}{d_B} = \frac{t_A^2}{t_B^2} \quad (3.3)$$

em que  $d_A$  e  $d_B$  são as massas volúmicas do gás a determinar  $A$  e do gás de referência  $B$  e  $t_A$  e  $t_B$  os respetivos tempos que os gases demoram a escoar no aparelho.

Mas se entrarmos em conta com o facto que os gases  $A$  e  $B$  estão saturados de vapor de água, então a equação anterior transforma-se na equação (3.4) mais rigorosa devido ao fator corretivo do vapor de água [145].

$$\frac{d_A}{d_B} = \frac{t_A^2}{t_B^2} + \left[ \frac{0,627P_v}{(P + 11 - P_v)} * \left( \frac{t_A^2}{t_B^2} - 1 \right) \right] \quad (3.4)$$

Em que:

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

$P$  – Pressão atmosférica em mmHg

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

#### 3.3.1.2 Cromatografia gasosa

Os gases foram posteriormente analisados por cromatografia em fase gasosa, para determinar o seu teor em hidrocarbonetos, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto. Para esta análise foi utilizado um cromatógrafo Hewlett-Packard 6890 (Figura 3.8), equipado com duas colunas de enchimento, uma Molecular Sieves 5 A para a determinação do azoto, hidrogénio e metano e uma Porapak Q para a determinação de hidrocarbonetos constituídos por dois a cinco átomos de carbono e para o CO e o CO<sub>2</sub>.

Este aparelho está equipado com uma válvula de amostragem de gases e com dois detetores, um DIC (Detetor de Ionização de Chama “FID”) e um DCT (Detetor de Condutividade Térmica “TCD”) montados em série. A análise quantitativa dos hidrocarbonetos gasosos foi feita por calibração externa com misturas padrão de gases, através da comparação da área do pico de cada composto (estabelecido através do tempo de retenção característico de cada um) na amostra com a área do pico desse composto nas misturas de calibração.

Para o cálculo da distribuição relativa dos compostos presentes nas amostras gasosas foi calculado o efeito da diluição em azoto (gás inerte utilizado na pressurização dos ensaios de pirólise). A distribuição relativa de cada composto na amostra foi calculada pelo quociente entre a concentração de cada composto na amostra e o valor total da concentração de todos os compostos quantificados. Estes compostos foram depois agrupados em alcanos, alcenos e produtos oxigenados (Monóxido e Dióxido de Carbono). Foi também calculada a massa de cada composto individual na amostra através da densidade tabelada ajustada à temperatura de recolha e a percentagem de cada

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



**Figura 3.8: Cromatógrafo utilizado nas análises de amostras gasosas.**

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

Também foi calculado o Índice de Wobbe (valor proporcional ao calor introduzido num queimador a uma pressão constante), a qual é uma medida padrão de comparação entre gases combustíveis. Este índice é calculado pela equação (3.5) [115]:

$$IW = \frac{PCS}{\sqrt{\text{densidade relativa ao ar}}} \quad (3.5)$$

### 3.3.2 Líquidos e sólidos

Em relação aos restantes produtos da pirólise, os líquidos foram separados dos sólidos por decantação e fracionados por destilação segundo as normas NP 1336 [146] e ASTM D86 [147].

O equipamento utilizado para esta operação é apresentado na Figura 3.9.

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



**Figura 3.9: Destilador utilizado na separação do líquido recolhido em três frações.**

Os líquidos embebidos na fração sólida da pirólise foram extraídos com solventes (segundo a norma ASTM D5369-93 (2008) [148]): primeiro com diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DCM), e numa segunda extração com tetrahidrofurano (THF). Foi utilizado o extrator automático de Soxhlet representado na Figura 3.10. O procedimento consistiu em medir a perda de massa de uma amostra de 3 g do sólido mergulhada durante 3 horas (ou 5 para o THF) em 50 ml do solvente, enquanto este entrava em refluxo e extraía os compostos solúveis. A amostra húmida era, no final, colocada na estufa a  $55^\circ\text{C}$  e pesada no dia seguinte.



**Figura 3.10: Extrator de Soxhlet automático utilizado nas extrações dos sólidos.**

As duas primeiras frações da destilação dos líquidos (os compostos mais “leves”) e os líquidos extraídos foram posteriormente analisados por cromatografia gasosa associada a

espectrometria de massa (GC/MS), para identificação de compostos. Foi utilizado um cromatógrafo HP 6890 acoplado a um espectrômetro de massa LECO Pegasus III, apresentado na Figura 3.11.



**Figura 3.11: Cromatógrafo associado a espectrômetro de massa (GC/MS) utilizado na identificação de compostos nas amostras líquidas.**

Os produtos líquidos foram analisados por cromatografia em fase gasosa de amostras líquidas para quantificação de compostos utilizando um cromatógrafo HP 6890 (Figura 3.12) equipado com duas colunas capilares, uma PONA (dimetil polisiloxano) para a fração mais leve e uma DB-5 ((5%-fenil)-metilpolisiloxano) para a segunda fração e para as frações obtidas na extração.



**Figura 3.12: Cromatógrafo utilizado na quantificação dos compostos nas amostras líquidas.**

Este aparelho estava equipado com injetor split/splitless, dois detetores DIC (um para cada coluna) e um amostrador automático. A quantificação dos compostos presentes nas amostras foi

efetuada tal como para a análise cromatográfica dos gases, através da calibração com padrões com diferentes concentrações, apresentando tempos de retenção característicos e áreas de pico proporcionais às concentrações. O aparelho de GC/MS estava equipado com uma coluna equivalente às utilizadas no GC. Os picos mais relevantes que não correspondiam a compostos inicialmente identificados no GC puderam ser identificados (no GC/MS) e posteriormente quantificados por GC.

O cálculo final em relação aos compostos líquidos envolveu a soma, para cada composto, dos seus volumes presentes em cada uma das quatro frações produzidas, entrando em conta com a quantidade total de cada uma dessas frações.

Nos líquidos extraídos, o volume produzido de cada composto  $y$  foi calculado pela equação (3.6).

$$V_y = C_y \times V_{\text{solv+extr}} \times \frac{S}{S_a} \quad (3.6)$$

Em que:

$V_y$  = Volume do composto produzido (ml)

$C_y$  = Concentração do composto dada pela análise cromatográfica (% volúmica)

$V_{\text{solv+extr}}$  = Volume do solvente e produtos extraídos final (ml)

$S$  = Massa total de sólidos recolhidos da autoclave (g)

$S_a$  = Massa da amostra de sólidos utilizada na extração (g)

Foi também calculado o PCS dos líquidos de pirólise, com base nas suas composições em termos de percentagem mássica de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio, sendo este último calculado por diferença (estas percentagens foram obtidas através da análise de CHN utilizando um detetor Leco CHN 2000 e o enxofre utilizando um equipamento Leco CS-144DR). Foi utilizada uma versão atualizada da fórmula de Dulong que foi proposta num trabalho recente de Channiwala [149], que recolheu dados experimentais do PCS de 200 espécies de biomassa e combustíveis fósseis e adaptou a fórmula de Dulong aos novos valores.

Utilizou-se a equação adaptada (3.7) para efetuar o cálculo do PCS:

$$\text{PCS (em MJ/kg)} = 0,3491 C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0211 \text{ Cinzas} + 0,1005 S - 0,0151 N \quad (3.7)$$

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

## 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 Ensaio de Pirólise

#### 4.1.1 Curvas de pressão e temperatura

Através da análise das curvas de temperatura e pressão obtidas nos ensaios de pirólise (a Figura 4.1 apresenta um exemplo), obtiveram-se os valores de velocidade de aquecimento de cada ensaio, até à temperatura de reação (patamar). A média destes valores foi de 5,5 °C/min como já foi referido. De referir que as curvas de temperatura do forno (fonte externa de aquecimento) foram sempre idênticas, variando apenas nos 5/10 primeiros minutos devido a diferenças na temperatura ambiente. Portanto a velocidade de aquecimento do meio reacional (medida no termopar incorporado na bacia da autoclave) dependeu apenas de velocidades de transferência de calor na mistura a pirólise. Assim, observou-se que os ensaios realizados apenas com borracha de pneus apresentaram a maior velocidade de aquecimento média (6,8°C/min), enquanto que nos ensaios com a mistura de plástico escolhida (56% de PE, 27% de PP e 17% de PS) a velocidade de aquecimento média foi de 5,6 °C/min e os ensaios apenas com pinho foram os que demoraram mais tempo a atingir a temperatura de reação predefinida (velocidade mais lenta de 3,1°C/min).

Assim, em termos de condições reacionais utilizadas, o tipo de pirólise utilizado neste trabalho pode ser classificado como pirólise lenta (baixa velocidade de aquecimento, temperaturas baixas (inferiores a 450°C) e tempo de residência dos produtos elevados). Contudo foram identificados certos produtos típicos da pirólise rápida de biomassa, como se discutirá adiante (capítulo 4.8).

Também se observou que havia um período durante o aquecimento (após cerca de 45 min) em que a velocidade de aquecimento diminuía, isto é, a derivada da curva da temperatura em função do tempo diminuía, após o qual voltava a aumentar rapidamente (~70 min). Simultaneamente a curva de pressão, que até a esse ponto tinha aumentado pouco, revelou um aumento abrupto, sugerindo a formação de gases. Estas variações sugerem que o meio reacional absorveria o calor do forno transmitido pelas paredes, não para aumentar a sua temperatura (calor sensível) mas para usar essa energia em reações endotérmicas com a subsequente formação de gases. O facto de este comportamento ter sido observado de um modo mais marcado em ensaios com maior percentagem de pinho (em que existiu maior formação de gás, como se verá adiante) reforça essa hipótese. As Figuras 4-1 e 4-2 exemplificam o comportamento descrito. A temperatura de ensaio neste caso foi atingida após 74 minutos.

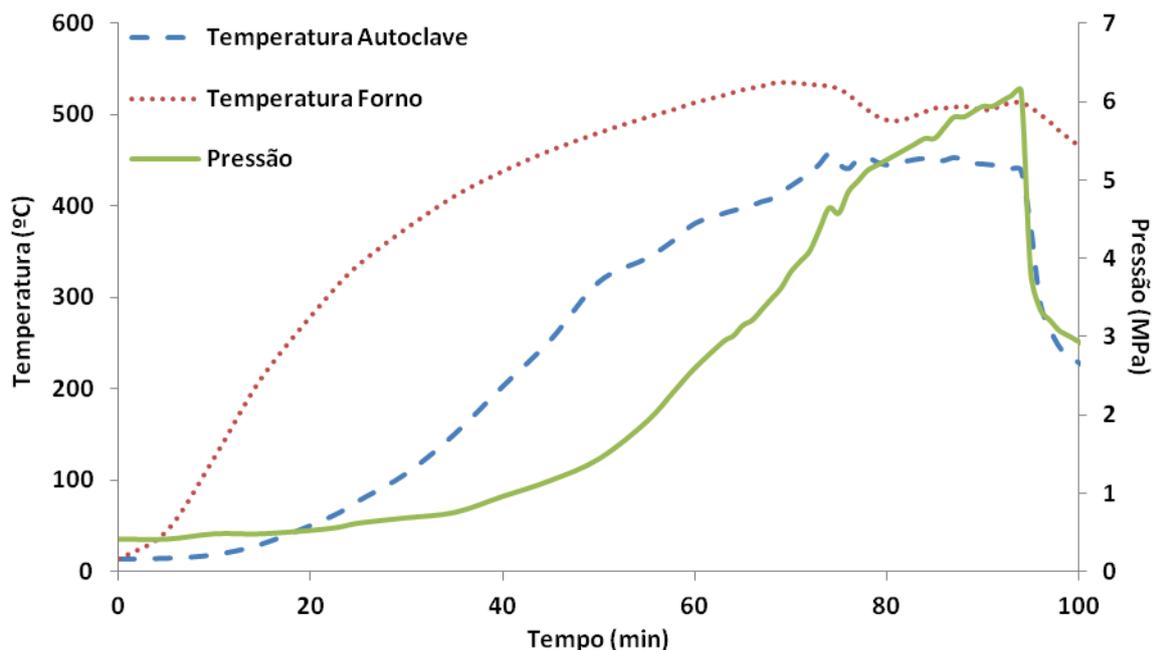


Figura 4.1: Ensaio realizado com 80% de mistura de plásticos, 10% de pinho e 10% de borracha de pneus, tempo de reação de 20 minutos, temperatura de 450°C e pressão inicial de 0,41 MPa.

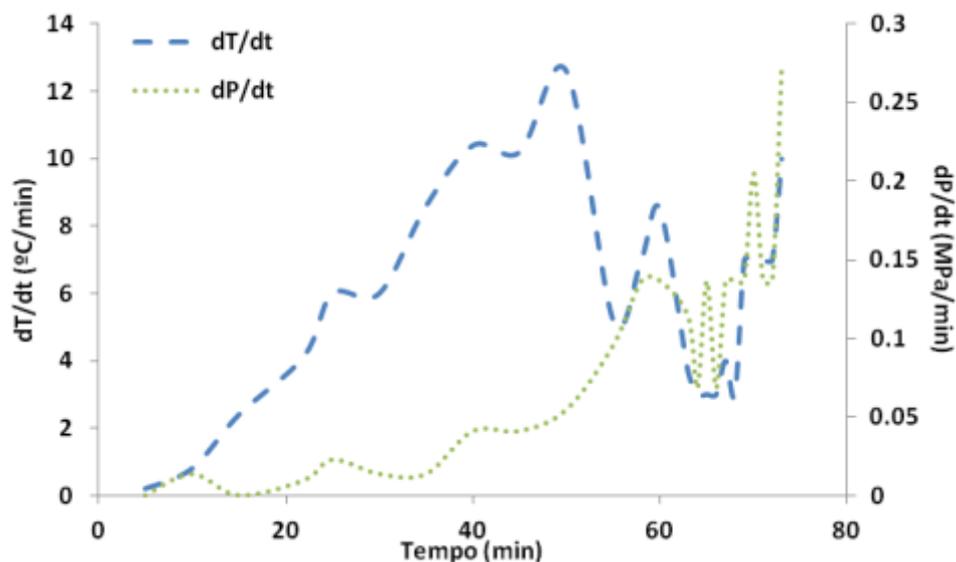


Figura 4.2: Curvas das derivadas da temperatura e da pressão, até à temperatura de reação.

Durante o tempo de ensaio predefinido a temperatura foi mantida constante, mas a pressão aumentava ainda, embora com um incremento menor que anteriormente, sinal de que ainda se formavam gases (Figura 4.3).

Após o tempo de ensaio desejado, a mistura reacional foi arrefecida repentinamente. Todas as curvas manifestaram então a seguinte tendência: a primeira reação ao arrefecimento (através da injeção de água na serpentina) era uma queda acentuada da pressão, enquanto que a temperatura não descia tanto inicialmente (Figuras 4-3 e 4-4).

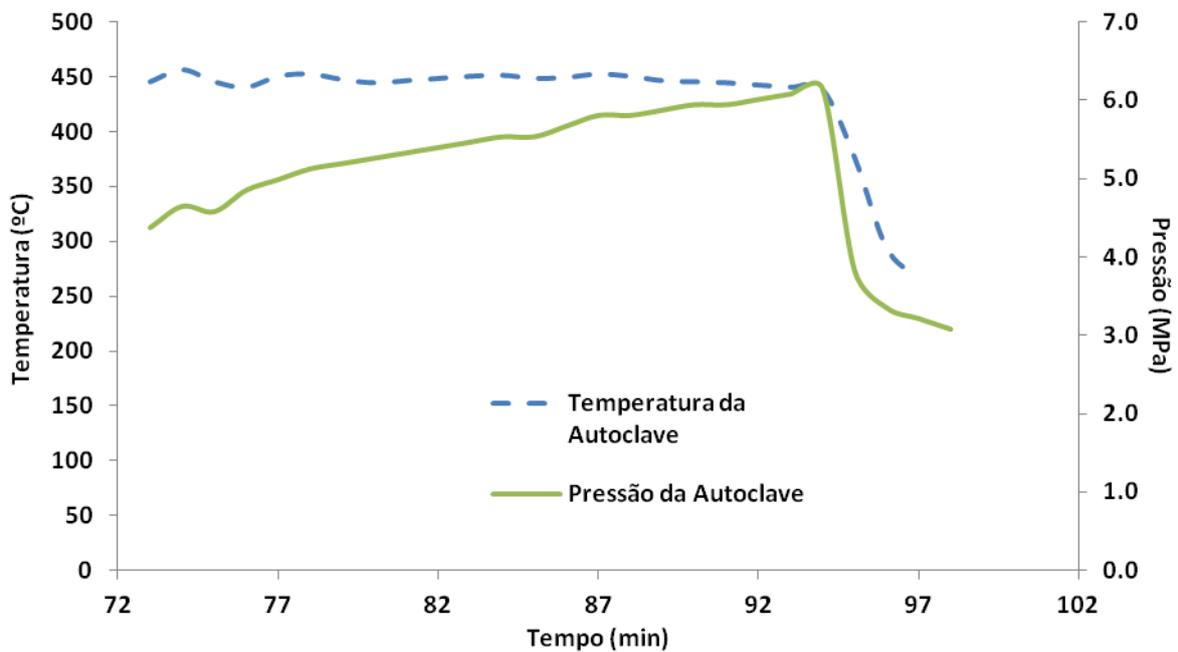


Figura 4.3: Curvas das temperaturas da autoclave e da pressão ao longo do ensaio e no fim, com a ativação do arrefecimento.

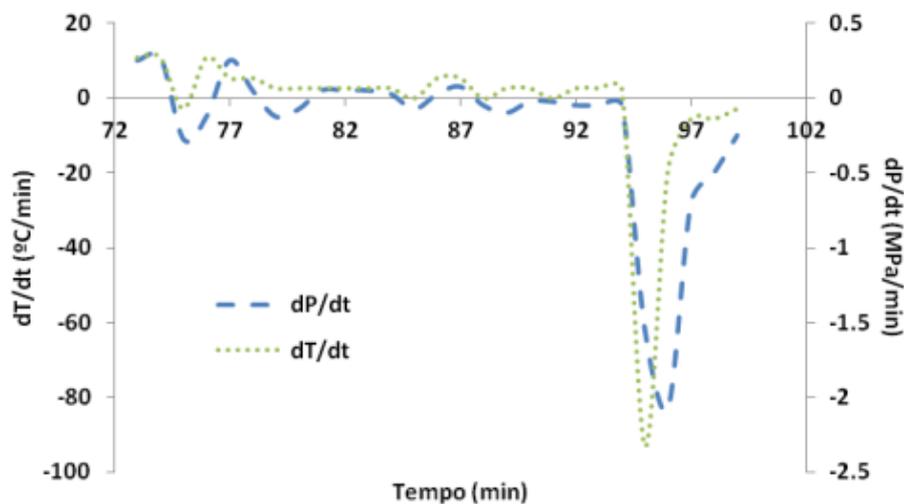


Figura 4.4: Curvas das derivadas da pressão e temperatura, ao longo do ensaio e no fim, com a ativação do arrefecimento.

Esta queda da pressão pode ser explicada pela condensação dos voláteis, que liberta ainda um pouco de energia uma vez que se trata de um processo exotérmico, o que fazia com que a temperatura não descesse imediatamente. Só no segundo minuto a seguir à ativação do arrefecimento é que se notou uma maior descida da temperatura, enquanto que por sua vez a diminuição da pressão abrandava. De este ponto em diante, até à recolha dos produtos à temperatura ambiente, a pressão seguiria a evolução da temperatura segundo a equação

$P_2/P_1=T_2/T_1$ , (embora aproximadamente, uma vez que a mistura gasosa produzida encontra-se um pouco afastada das condições de gás ideal).

#### 4.1.2 Composição dos produtos gasosos, PCS e IW

Na Figura 4.5 é apresentado um exemplo dos cromatogramas obtidos na análise das frações gasosas, mostrando os principais produtos obtidos, que são alcanos, alcenos e também monóxido e dióxido de carbono, para além do azoto que foi utilizado como gás inerte para pressurizar a autoclave. Os valores são apresentados em percentagem volumétrica de gás corrigido do azoto de pressurização.

Quando se aumentou as percentagens de pinho, os teores de CO e CO<sub>2</sub> também aumentaram, devido ao teor em oxigénio do pinho (descrito em 4.3.1). Nos gases obtidos na pirólise de apenas resíduos plásticos e de apenas pneus não foi detetada a presença de CO nem de CO<sub>2</sub>.

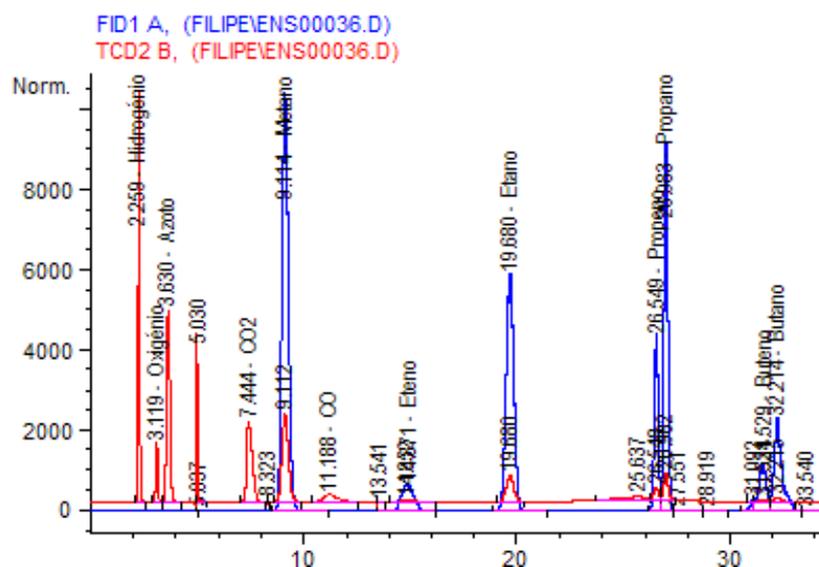


Figura 4.5: Exemplo de um cromatograma da fração dos gases.

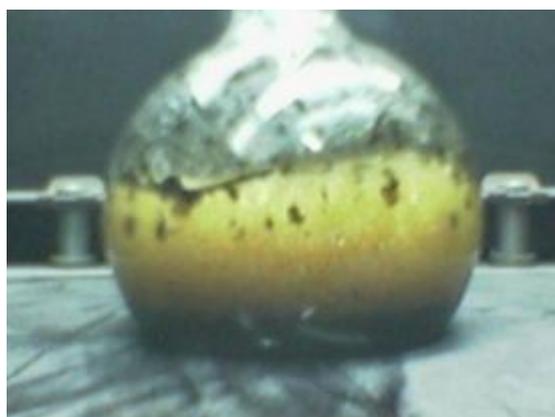
As percentagens dos compostos identificados não somam 100%, porque a percentagem de identificação de compostos da análise cromatográfica variou entre 89% e 100%, o que significa que a percentagem mássica de compostos não identificados foi cerca de 10%. Tal deve-se ao facto de não terem sido identificados todos os compostos que se formaram na pirólise do pinho ou do pneu, por se apresentarem em concentrações reduzidas e/ou por não existirem padrões para a sua identificação.

Os valores de *Índice de Wobbe* dos gases obtidos foram calculados como descrito anteriormente (3.3.1) e foram representados juntamente com os *Índices de Wobbe* médios de diferentes gases utilizados atualmente a nível comercial e industrial, para termo de comparação. Os gases de petróleo liquefeito (GPL, propano e butano), obtidos nas refinarias petrolíferas, apresentam os valores mais elevados de *Índice de Wobbe*, entre 72,9 MJ/m<sup>3</sup> e 87,3 MJ/m<sup>3</sup>. Os gases naturais

recolhidos diretamente do subsolo diferem ligeiramente na sua composição, consoante a sua origem. Geralmente o seu *Índice de Wobbe* encontra-se entre 39,1 MJ/m<sup>3</sup> e 54,7 MJ/m<sup>3</sup>. O gás de cidade, ou gás manufacturado, é produzido a partir de hidrocarbonetos e efluentes das petroquímicas, apresentando os valores de *Índice de Wobbe* mais baixos, entre 22,4 MJ/m<sup>3</sup> e 24,8 MJ/m<sup>3</sup> [27].

#### 4.1.3 Composição dos produtos líquidos

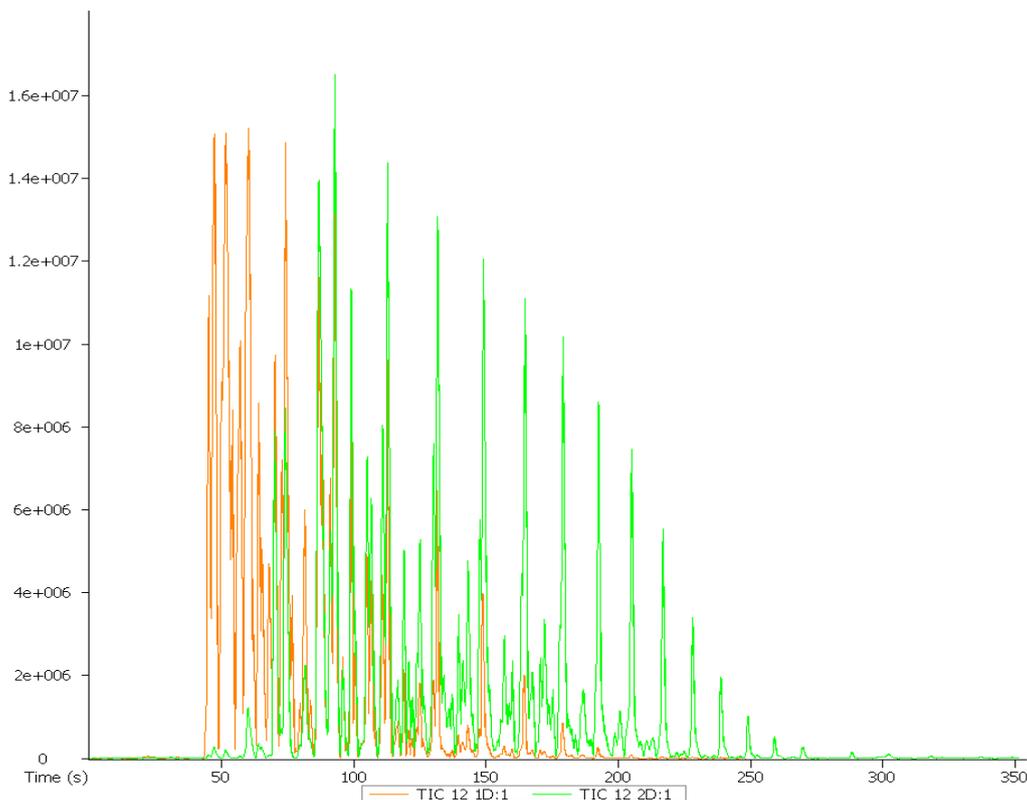
A recolha dos produtos líquidos da autoclave por decantação mostrou a existência de duas fases imiscíveis nas frações líquidas de ensaios com a presença de biomassa, uma fase orgânica e uma fase aquosa em pequena quantidade (formada maioritariamente por água, conforme verificado em análises posteriores). Em trabalhos anteriores, de pirólise de misturas de plásticos e pinho [112] verificou-se que a destilação conjunta destas duas fases era algo violenta e difícil de controlar na zona dos 80/100 °C (Figura 4.6). Neste trabalho adotou-se um novo procedimento de separação prévia das duas fases, por decantação, de modo a efetuar apenas a destilação da fase orgânica.



**Figura 4.6: Aspeto da destilação de líquidos provenientes de ensaios com biomassa.**

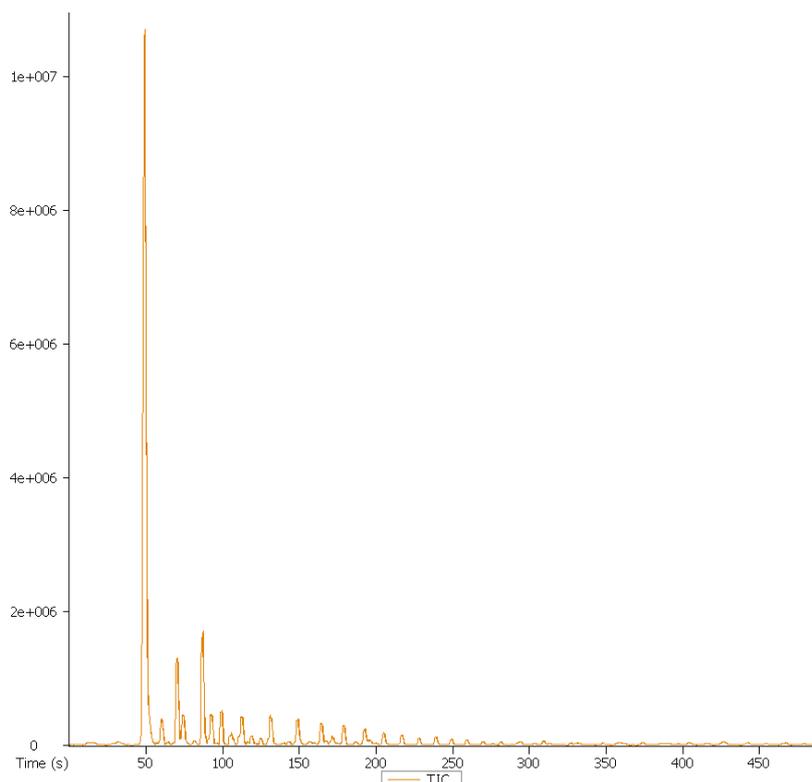
Apenas foram realizadas análises cromatográficas à fração orgânica dos líquidos, devido à inexistência de padrões para se poderem quantificar os compostos presentes na fase aquosa. Contudo, esta última foi analisada por GC/MS para identificar os principais compostos presentes. Também nos ensaios realizados com menor percentagem de plásticos (0, 20 e 40%), onde não houve produção de líquido que fosse diretamente recolhido da autoclave (portanto não se efetuaram destilações), verificou-se que a análise do líquido extraído do sólido por GC apresentava uma quantificação de compostos reduzida. Isto é, a soma das concentrações dos compostos calibrados resultava em percentagens totais baixas, e notava-se a existência de picos com áreas significativas que não eram nenhum composto calibrado e portanto não foram quantificados. Na análise em GC/MS deste líquido extraído identificaram-se também alguns compostos que apareciam nas fases aquosas. Estes compostos serão apresentados adiante (capítulo 4.8).

Na Figura 4.7 são apresentados os cromatogramas obtidos na análise do primeiro e segundo destilados dos líquidos (em sobreposição), mostrando que estes são uma mistura complexa de diversos compostos e que alguns destes compostos aparecem nestas duas frações. Os resultados obtidos mostram que a composição dos líquidos é também bastante afetada pela composição da mistura de resíduos utilizada, sendo este parâmetro o que mais afetou não só o rendimento em líquidos mas também a sua composição e propriedades, como se verá no capítulo 4.3.1.



**Figura 4.7: Exemplo de um cromatograma de um primeiro destilado (a vermelho) e de um segundo destilado (a verde).**

Na Figura 4.8 apresenta-se um cromatograma de um líquido proveniente da extração. Devido à técnica experimental utilizada (descrita em 3.3.2), os compostos extraídos aparecem em concentrações muito pequenas, totalizando menos de 7-8% da amostra analisada. O solvente utilizado representa tipicamente cerca de 90-95% da amostra.



**Figura 4.8: Exemplo de um cromatograma do líquido extraído. O pico maior é o solvente utilizado na extração.**

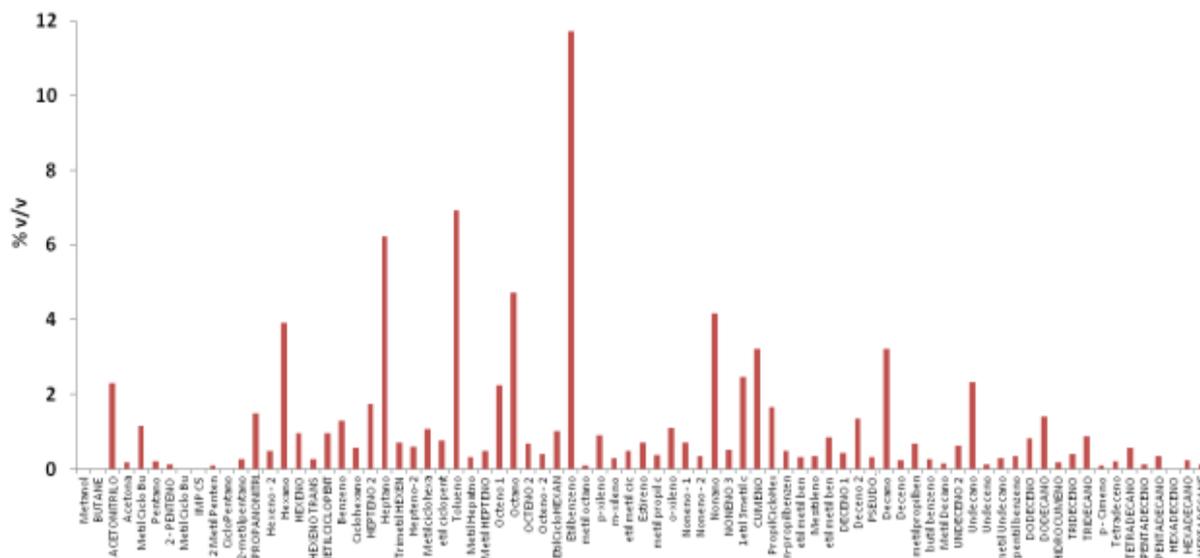
Na Figura 4.9 apresenta-se um exemplo dos resultados da quantificação de um primeiro destilado do líquido de pirólise. Foi observado que apareciam maioritariamente os mesmos compostos, que já tinham sido calibrados em GC em trabalhos anteriores [78, 112, 115] em concentrações que variaram com as condições experimentais. O mesmo aconteceu para os compostos dos segundos destilados (Figura 4.10) e dos líquidos da extração (Figura 4.11). As baixas percentagens dos compostos quantificados na Figura 4.11 devem-se ao facto de estes se encontrarem muito diluídos no líquido final da extração. Com efeito, cerca de 95% deste líquido era o solvente utilizado (DCM), enquanto que a soma das concentrações dos compostos extraídos seria apenas os restantes 5% (valores que variavam, com a percentagem de extração dos sólidos de cada ensaio, mas sempre nesta ordem de grandeza), ao contrário dos destilados, em que a soma das concentrações dos compostos quantificados era muito mais elevada, na ordem dos 90% para o primeiro e dos 60% para o segundo.

Em relação à segunda extração (com THF) dos sólidos restantes da extração com DCM, verificou-se que a percentagem de extração total só aumentava em poucos casos, contudo não foi possível identificar os compostos extraídos devido ao nível de diluição muito elevado.

Teoricamente, a destilação deveria separar os compostos cujo ponto de ebulição (p.e.) fosse menor que 150°C, dos compostos mais pesados. Assim, segundo os pontos de ebulição, a primeira fração deveria englobar os compostos até ao 1-noneno ( $C_{9,2}$ ) que tem um p.e. normal de 147°C e o nonano ( $C_9$ ), com um p.e. de 151°C deveria aparecer já no 2º destilado. Contudo, o efeito da mistura dos vários compostos pode provocar variações do ponto de ebulição e até a existência de patamares

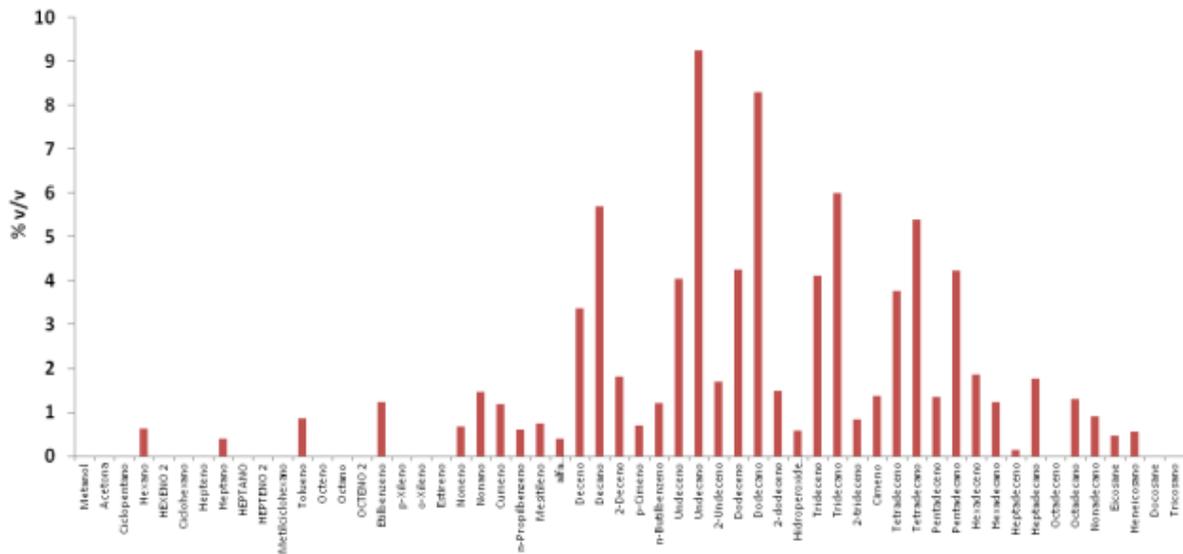
de ebulição. Alguns compostos, principalmente aqueles com p.e. na zona de transição (150°C), surgiram nos dois destilados. O tolueno (p.e. 110°C) e o etilbenzeno (p.e. 136°C) apareceram em concentrações elevadas no primeiro destilado mas também foram quantificados no 2º. Em relação ao resíduo da destilação, este deveria conter, em teoria, os compostos cujo p.e. fosse superior a 270°C, i.e., alcanos e alcenos a partir de C<sub>15</sub> (p.e. 270°C), ou seja hidrocarbonetos pesados (alcatrões), que produziam um resíduo líquido muito viscoso e muitas vezes sólido à temperatura ambiente. Os compostos que apareceram em concentrações mais elevadas em cada fração foram:

- *1º destilado*: alcanos de 6 a 14 átomos de carbono e respetivos 1-alcenos (em menor quantidade), compostos aromáticos (principalmente tolueno e etilbenzeno, mas também cumeno, xilenos, cimeno, propilbenzeno, butilbenzeno, mesitileno, estireno). De notar que a identificação e quantificação dos alcenos se revelaram mais complicadas, porque a análise por GC-MS mostrou que, por vezes, dois ou três dos picos vizinhos do pico principal (alcano linear) seriam isómeros do mesmo alceno, em que a variação da localização da ligação dupla origina diferentes tempos de retenção. Portanto a quantificação de alcenos seria a soma da concentração destes isómeros, mas por vezes estes não eram corretamente atribuídos automaticamente.



**Figura 4.9:** Exemplo de compostos presentes num primeiro destilado do líquido e respetivas concentrações. Ensaio realizado com pressão inicial: 0,41 MPa, tempo de reação: 20 minutos, temperatura de reação: 420 °C e composição: 10% pneu, 10% pinho, 80% plástico.

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



**Figura 4.10: Exemplo de compostos presentes no segundo destilado do líquido e respetivas concentrações.**

- Líquidos da Extração:* a extração permitia solubilizar os compostos que se encontravam adsorvidos no resíduo sólido da pirólise, devido ao bom efeito de extração de hidrocarbonetos pelo solvente utilizado, o DCM. A gama de compostos presentes no líquido resultante revelou-se muito extensa. Assim, foram quantificados alcanos desde o C<sub>6</sub> até C<sub>28</sub>, embora os que apresentaram concentrações mais significativas foram sempre na gama de C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, tal como os 1-alcenos correspondentes e compostos aromáticos como tolueno, etilbenzeno, estireno, viniltolueno (metilestireno), e relativamente altas concentrações de 4-etil-2-metoxifenol (ou 4-etil guaiacol, em ensaios com biomassa).

Na Figura 4.12 apresenta-se um exemplo dos vários aspetos que os líquidos da extração apresentaram.

Os compostos identificados e quantificados foram reunidos em grupos, correspondentes aos que se utilizam no designado perfil PONA de combustíveis (*Paraffins* – alcanos, *Olefins* – alcenos, *Naphthenes* – cicloalcanos e ramificados e *Aromatics* – Aromáticos). Contudo, a soma das concentrações dos cicloalcanos (ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano e etilciclohexano), em todas as frações apresentou sempre uma concentração global relativa inferior a 2%, a qual não mostrou qualquer variação apreciável com as variações das condições experimentais. Por esta razão, optou-se por omitir o grupo de cicloalcanos e compostos ramificados nas figuras relativas à composição dos líquidos.

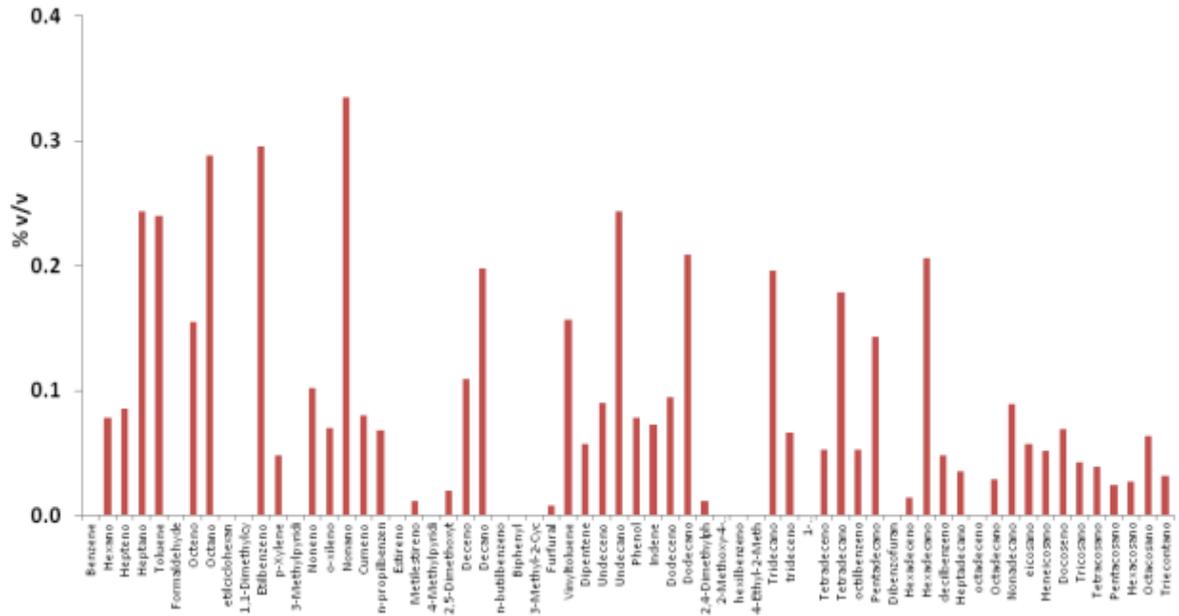


Figura 4.11: Exemplo de compostos presentes no líquido extraído do sólido e respectivas concentrações.

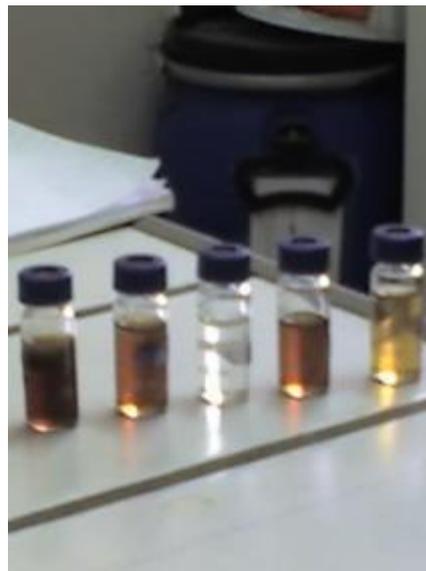


Figura 4.12: Exemplo das amostras da extração dos sólidos com DCM. Da esquerda para a direita, extrações de: ensaio só com plásticos, ensaio com 60% de plásticos, extração do pinho original, ensaio com 40% de plásticos e ensaio com 20% de plásticos.

## 4.2 Ensaio de Reprodutibilidade

No sentido de verificar a reprodutibilidade dos ensaios de pirólise, realizaram-se repetições de ensaios nas seguintes condições: composição da mistura - 80% de plásticos, 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, temperatura de reação - 420°C, tempo de reação - 20 minutos e pressão inicial - 0,62 MPa.

Devido à complexidade do processo de pirólise e da recolha e análise dos diferentes produtos não foi efetuada uma análise aos erros associados aos rendimentos e composição dos produtos. Com efeito, as maiores causas de erro seriam difíceis de contabilizar, nomeadamente a evaporação dos compostos mais voláteis, algumas perdas nos processos de destilação e extração e incertezas nas análises cromatográficas.

O desvio relativo de cada ensaio foi calculado pela expressão (4.1). Foi também calculado o desvio padrão de cada grandeza avaliada para o conjunto das quatro repetições.

$$\text{Desvio Relativo (\%)} = \frac{\text{Valor} - \text{Valor Médio}}{\text{Valor Médio}} \times 100 \quad (4.1)$$

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

Pode observar-se que os desvios obtidos foram na sua maioria inferiores a 5% da grandeza medida. As médias dos desvios mais elevadas foram obtidas para os alcenos, cuja determinação cromatográfica foi mais difícil, como referido no capítulo 4.1.3 mas também porque os valores absolutos das grandezas são mais pequenos, portanto uma pequena variação provoca um desvio maior em percentagem da grandeza. O maior desvio verificado para os gases também se pode dever à maior dificuldade em quantificar esta fração, uma vez que poderão ter existido erros no contador para medir o volume de gases e na análise cromatográfica, para além de perdas dos produtos durante a sua manipulação.

Tabela 4.1: Reprodutibilidade dos ensaios

Repetição:	1	2	3	4	Valor Médio	Desvio Padrão
<b>Gases</b> (%m/m)	6,7	6,4	7,0	7,2	6,8	0,35
(desvio relativo (%))	-1,5	-6,4	2,0	5,8	3,5	
<b>Sólidos</b> (%m/m)	15,2	14,4	14,8	14,5	14,7	0,33
(desvio relativo (%))	3,0	-1,9	0,3	-1,4	1,7	
<b>Líquidos decantados</b> (%m/m)	50,6	49,6	50,1	51,5	50,5	0,81
(desvio relativo (%))	0,3	-1,7	-0,7	2,1	1,2	
<b>Líquidos extraídos</b> (%m/m)	27,5	29,6	28,2	26,8	28,0	1,19
(desvio relativo (%))	-1,8	5,6	0,6	-4,4	3,3	
<b>Líquidos totais</b> (%m/m)	78,1	79,2	78,3	78,3	78,5	0,48
(desvio relativo (%))	-0,4	0,9	-0,2	-0,2	0,5	
<b>Alcanos Gasosos</b> (% v/v)	66,6	68,0	66,4	67,9	67,2	0,82
(desvio relativo (%))	-1,0	1,1	-1,2	1,0	1,1	
<b>Alcenos Gasosos</b> (% v/v)	10,0	9,4	8,7	8,7	9,2	0,60
(desvio relativo (%))	8,1	2,5	-5,2	-5,5	5,3	
<b>CO + CO<sub>2</sub></b> (% v/v)	17,2	16,8	18,7	16,8	17,4	0,89
(desvio relativo (%))	-1,1	-3,4	7,5	-3,1	3,8	
<b>Alcanos Líquidos</b> (Vol)	21,5	22,5	21,2	22,7	21,9	0,74
(desvio relativo (%))	-2,2	2,4	-3,5	3,4	2,9	
<b>Alcenos Líquidos</b> (Vol)	5,4	6,0	5,1	5,3	5,5	0,41
(desvio relativo (%))	-0,9	10,7	-6,2	-3,5	5,3	
<b>Aromáticos</b> (Vol)	12,4	13,0	13,0	12,8	12,8	0,28
(desvio relativo (%))	-3,1	1,6	1,5	0,0	1,5	

#### 4.2.1 Composição dos líquidos e gases

Na Figura 4.13 apresentam-se as curvas de destilação das repetições dos ensaios e na Figura 4.14 a proporção dos destilados e dos resíduos obtidos. A composição dos líquidos e dos gases das quatro repetições efetuadas são apresentadas nas Figuras 4-15 a 4-18. Pode observar-se que estes resultados apresentam um elevado grau de reprodutibilidade.

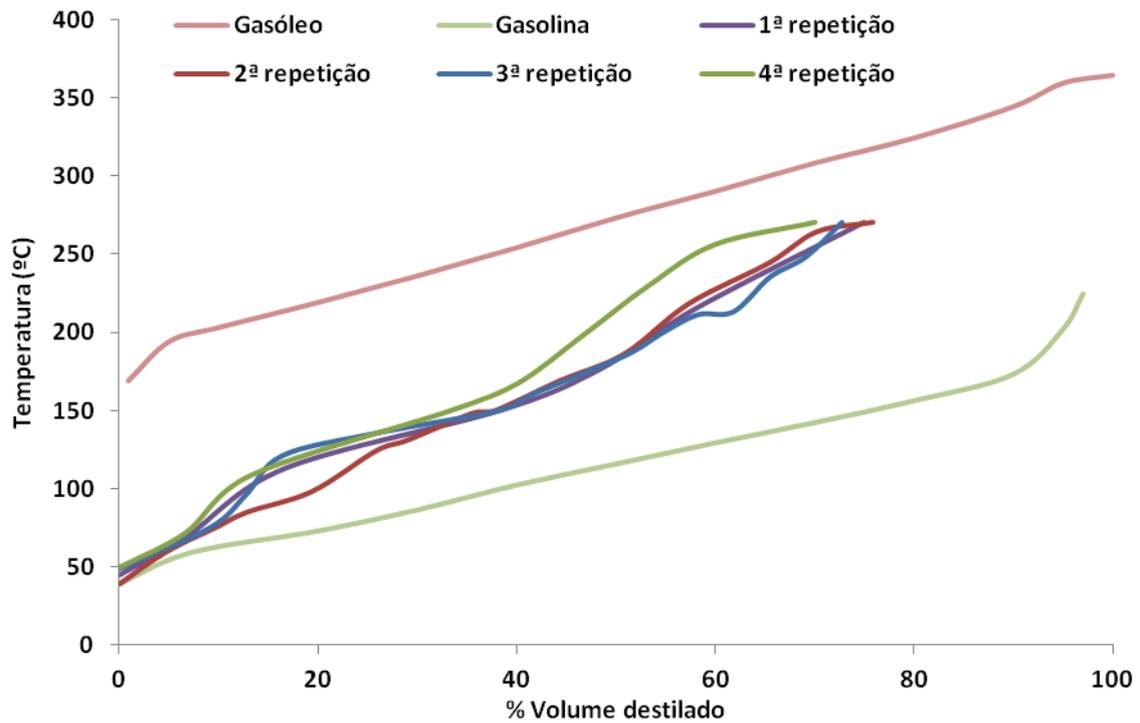


Figura 4.13: Curvas de destilação dos líquidos decantados obtidos nos ensaios de reprodutibilidade.

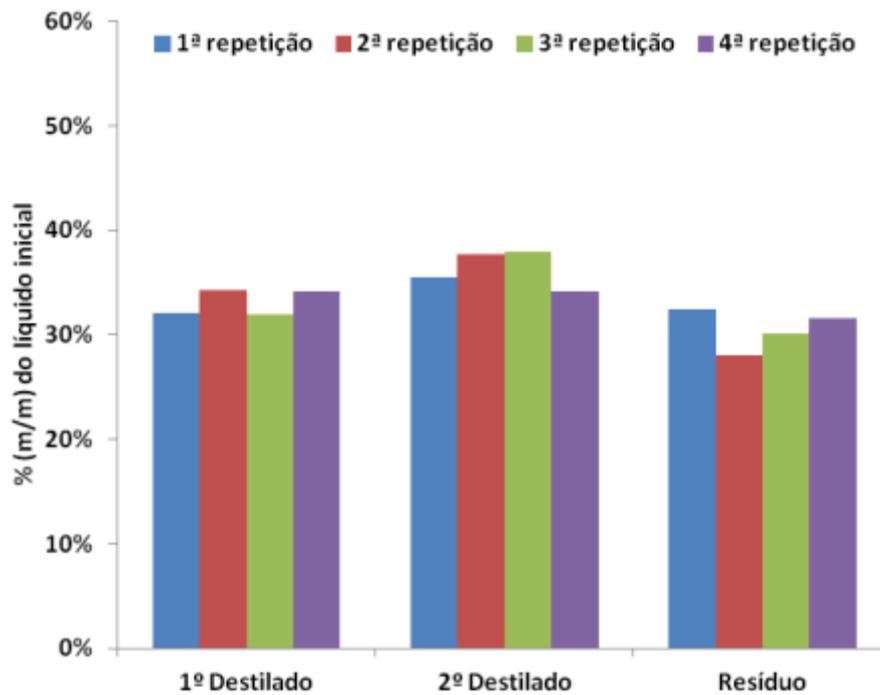


Figura 4.14: Proporções das três frações provenientes da destilação dos líquidos decantados obtidos nos ensaios de reprodutibilidade.

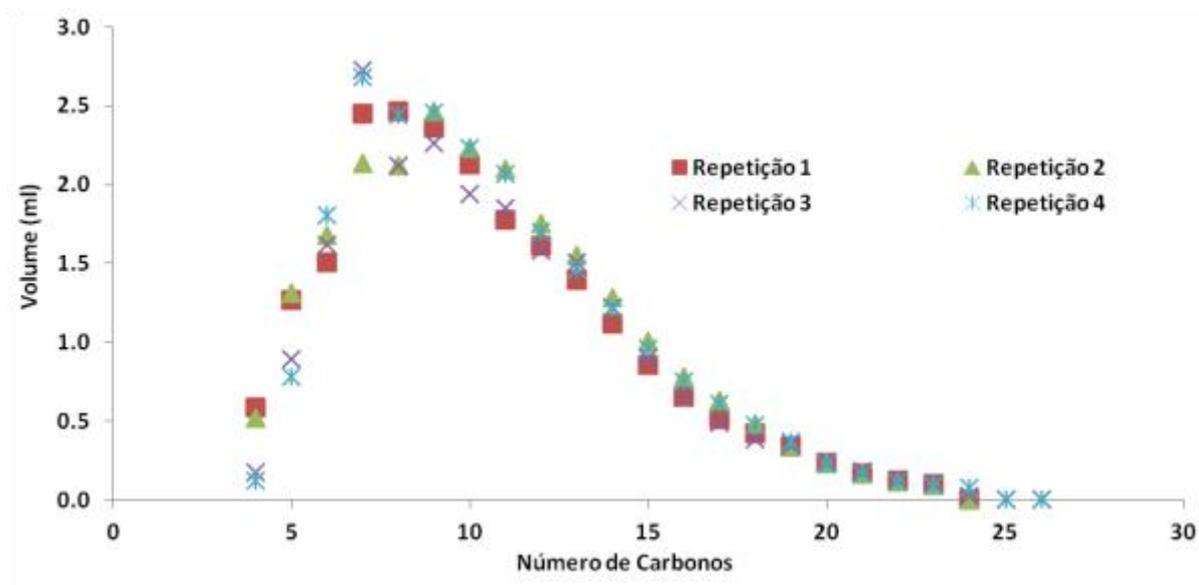


Figura 4.15: Produção de alcanos lineares.

Este tipo de distribuição dos alcanos lineares (n-alcanos) foi observado em todos os ensaios efetuados neste trabalho. Ao representar o volume total produzido de cada alcano em função do seu número de átomos de carbono da cadeia (por exemplo, heptano: 7, pentadecano: 15, eicosano: 20, etc.) obteve-se um perfil semelhante a uma distribuição de Poisson, em que existe um aumento da produção dos compostos mais leves (butano dissolvido, pentano, hexano), se atinge um máximo de produção num dado composto (variando com as condições mas na gama heptano, octano e nonano) e depois a produção diminui com o número de carbonos até aos compostos líquidos mais pesados.

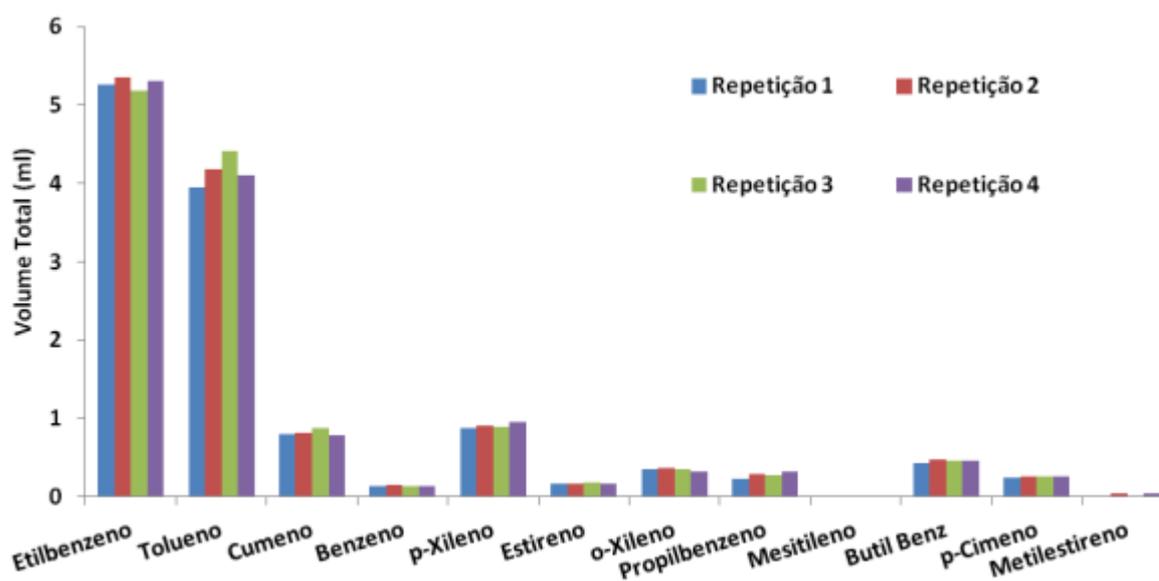


Figura 4.16: Produção de compostos aromáticos.

Este perfil de distribuição de alcanos e de alcenos foi também observado, por exemplo, por Sharapov et al. [107], por Murata et al. [54] e por Costa [78]. Este padrão de uma certa continuidade nas concentrações obtidas sugere que a quebra das ligações dos polímeros ocorre através de um mecanismo de cissão aleatória em que a probabilidade de se formarem compostos que diferem apenas em um grupo metilo (um carbono na cadeia) é semelhante.

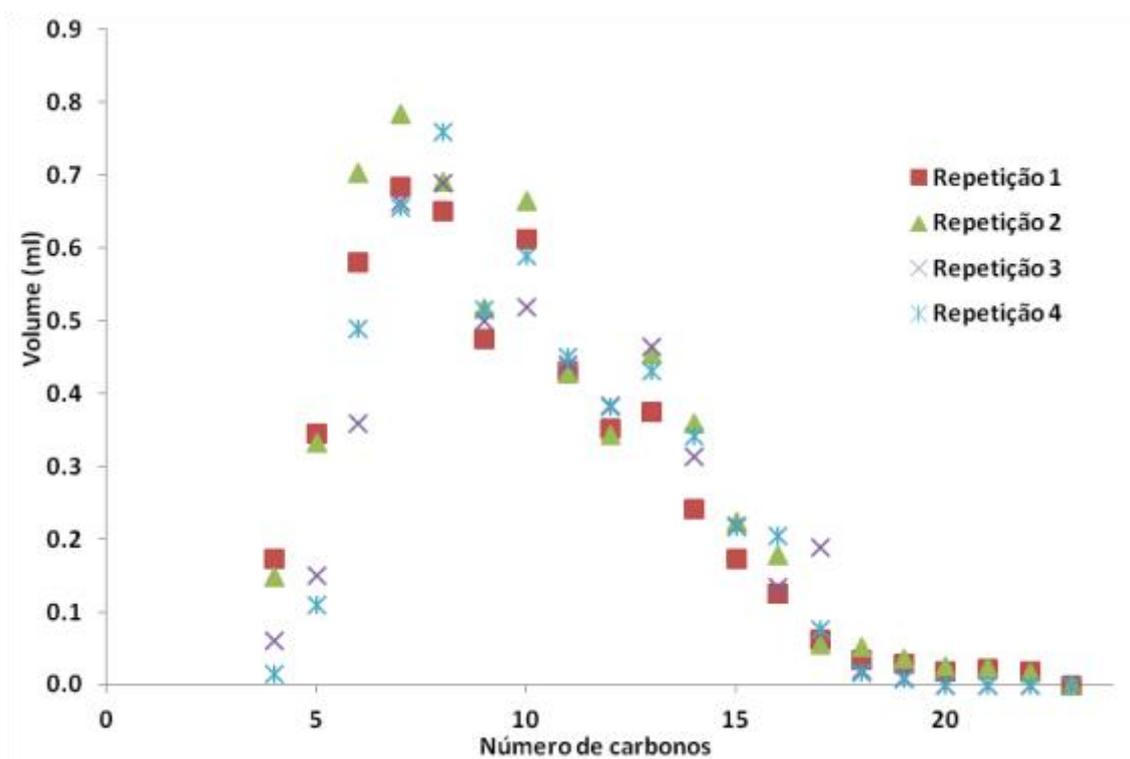


Figura 4.17: Produção de alcenos lineares.

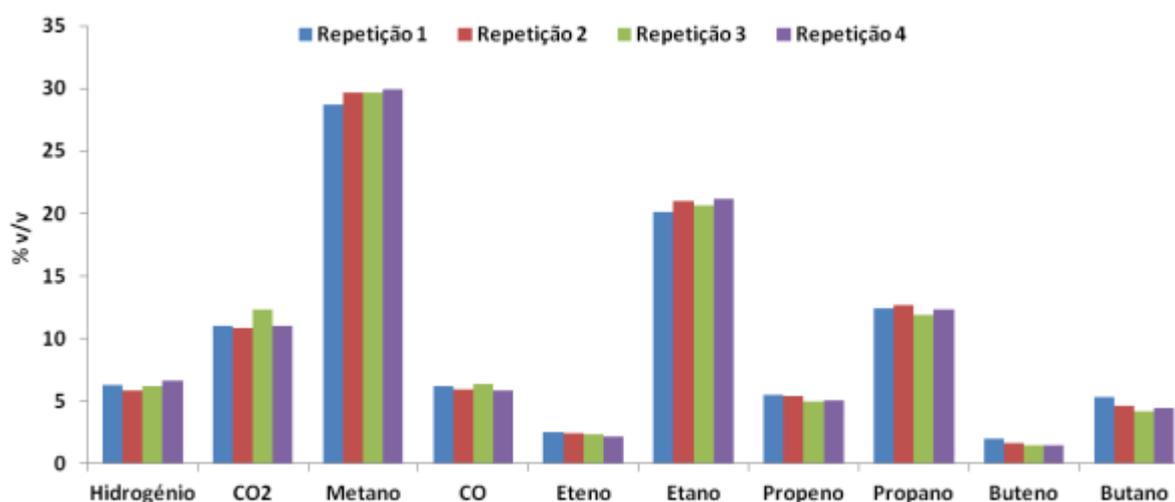


Figura 4.18: Concentrações dos compostos gasosos.

Quando diferentes ensaios são comparados, a análise quantitativa das misturas de produtos coloca uma questão crítica. Ao apresentar os resultados em percentagem volúmica, o perfil de variação pode ser diferente do perfil da distribuição dos produtos quando se consideram os valores absolutos produzidos em cada ensaio, em massa (para os gases) e em volume (para os líquidos). Esta situação deve-se a que, ao ter em conta o volume ou massa total das espécies, algumas espécies podem apresentar percentagens elevadas num ensaio e percentagens baixas noutra mas a massa produzida ser a mesma nos dois ensaios (devido ao efeito de diluição), razão pela qual se optou pela apresentação dos resultados em valores absolutos, de forma a evitar leituras erradas dos resultados experimentais obtidos. Um exemplo marcante desta situação pode ser observado nas Figuras 4-36 e 4-37.

No caso dos líquidos há ainda a acrescentar o facto de existirem compostos que não foram quantificados devido à inexistência de padrões e curvas de calibração, sendo que a produção absoluta foi escolhida para representação dos resultados em detrimento da percentagem de cada composto do total de identificados.

### **4.3 Efeito das condições experimentais**

Como foi referido anteriormente, foram encontrados poucos trabalhos sobre a pirólise de misturas similares à utilizada neste trabalho (pinho, plásticos e pneus). Discutir-se-ão, portanto, os resultados por comparação com os trabalhos referidos anteriormente sobre a pirólise de plásticos, biomassa vegetal e de borracha de pneus usados isoladamente (com as limitações decorrentes dessa comparação) e com os trabalhos existentes sobre a copirólise destes resíduos.

Numa primeira fase do trabalho experimental realizaram-se conjuntos de ensaios em que apenas se variou uma condição de cada vez mantendo as restantes variáveis constantes. Desta forma foi possível verificar o efeito de cada condição no rendimento global dos produtos e na composição dos produtos gasosos e líquidos.

#### **4.3.1 Efeito da composição da mistura**

No primeiro conjunto de ensaios fez-se variar a composição da mistura de resíduos para a sua otimização. Foi utilizada uma proporção relativa de plásticos constante de 56% de PE, 17% de PS e 27% de PP (% mássicas), enquanto se aumentava o teor de pinho e de borracha de pneus em igual proporção (0, 10, 20, 30 e 40% de ambos, bem como ensaios com 100% borracha de pneus e 100% pinho). Os resultados apresentados na Figura 4.19 foram obtidos a uma pressão inicial constante de 0,41 MPa, a uma temperatura de reação de 420°C, e usando 15 minutos como tempo de reação. Pode observar-se claramente que o teor de plásticos afetou bastante o rendimento dos produtos. O incremento da percentagem de plásticos na mistura conduziu a um aumento do rendimento em líquidos, diminuindo a produção de gases e sólidos. Enquanto que a pirólise dos

plásticos levou a um rendimento em líquidos superior a 90% (% mássica), com a fração sólida e gasosa a apresentarem rendimentos inferiores a 5% cada, pela pirólise de 100% de pinho obteve-se um rendimento em líquidos de apenas cerca de 37%, valor inferior até ao rendimento dos sólidos (44%), que foi o principal produto obtido, tendo-se obtido também uma grande percentagem de gases (20%).

Estes resultados confirmam que a pirólise lenta de biomassa vegetal lenhosa, devido à baixa velocidade de aquecimento e aos tempos de residência elevados, favorece a formação de resíduo carbonoso e de gases, em detrimento da formação de compostos líquidos (em condições normais de pressão e temperatura), que são favorecidos noutras condições de pirólise, como na pirólise rápida para a formação de bio-óleo (capítulo 2.5.4). Em relação ao ensaio realizado apenas com borracha de pneus, obtiveram-se rendimentos de 57% de líquidos, 38% de sólidos e apenas 5% de gases.

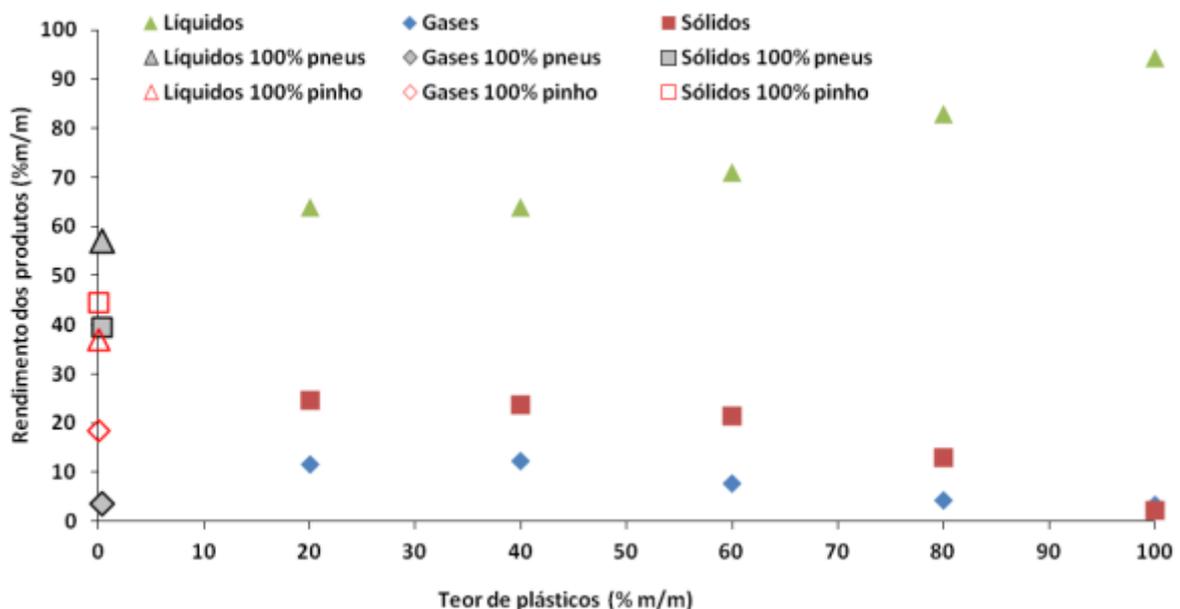


Figura 4.19: Efeito do teor de plásticos da mistura na distribuição dos produtos. Condições dos ensaios: temperatura de reação de 420°C, tempo de ensaio de 15 minutos, pressão inicial de 0,41 MPa.

Os resultados obtidos para o ensaio só com plásticos são comparáveis aos obtidos por Costa [78] em condições semelhantes (usando 60%PE, 20%PP e 20%PS, e tempo de reação maior de 30 minutos). Assim, o rendimento obtido no presente trabalho para a fração líquida, 94% é da ordem de grandeza do obtido pela autora (75%), o mesmo acontecendo com os rendimentos obtidos para os gases (3% e 8%) e sólidos 2% e 7%). As diferenças observadas poderão ser devidas ao tempo de reação utilizado neste trabalho (15 min) ser menor que o utilizado por Costa [78] (30 min) pois o aumento do tempo de reação parece favorecer uma pequena diminuição dos produtos líquidos para formar sólidos e gases (como se poderá verificar na Figura 4.34), conclusão a que a autora também chegou ao estudar o efeito do tempo de reação na pirólise dos plásticos individualmente (não estudou o efeito das condições experimentais nas misturas). Miranda [115] estudou a influência do teor de borracha de pneus na pirólise de uma mistura de plásticos (55%PE, 30%PP e 15%PS) a 420°C e

também durante 30 minutos e verificou que o aumento do teor de borracha de pneus diminuiu a produção de compostos líquidos, aumentando a produção de sólidos. Na pirólise de apenas borracha de pneus obteve rendimentos de 45% para os sólidos, 35% para os líquidos e 20% de gases e na pirólise da mistura de plásticos foram obtidos 60% de compostos líquidos, 12% de sólidos e 22% de gases. De novo, o uso de um tempo superior também no trabalho de Miranda pode ter favorecido a formação de gases e sólidos, o que pode explicar estes seus valores serem mais elevados que os resultados do presente trabalho.

A Figura 4.20 mostra que o uso de maiores teores de plásticos na mistura de resíduos também aumentou a proporção de líquidos decantados da autoclave em relação aos líquidos provenientes da extração.

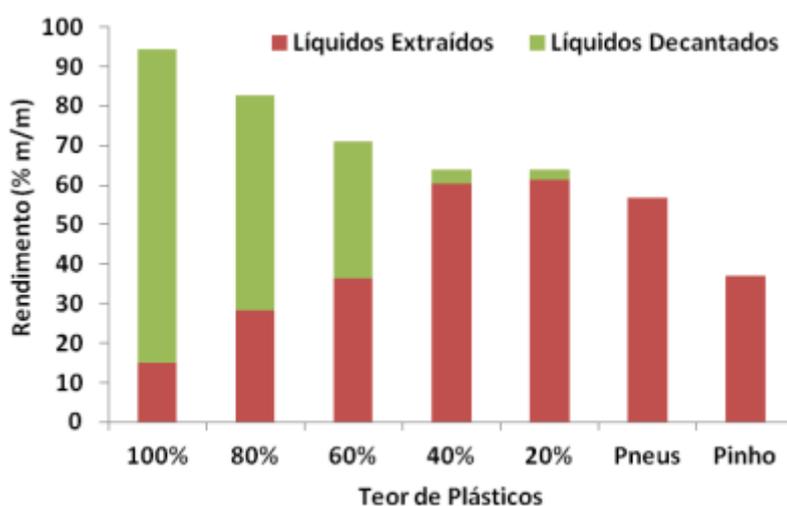


Figura 4.20: Efeito do teor de plásticos da mistura na proporção de líquidos decantados/extraídos.

Como se verifica na Figura 4.21, o aumento da percentagem de pinho na mistura inicial provocou um aumento muito pronunciado na concentração de  $\text{CO}_2$  e um ligeiro aumento na de CO (que não foram detetados nos ensaios só com plásticos e pneus). Os compostos oxigenados terão sido formados devido ao alto teor de oxigénio existente no pinho, porventura pelo rearranjo dos grupos hidróxilo com os carbonos dos anéis da estrutura da celulose e da lenhina. Trabalhos realizados anteriormente com misturas de plástico e pinho [112], bem como os desenvolvidos por Bajus [108], Sharypov [105], Bhattacharya et al. [109], também detetaram a formação destes compostos na pirólise de biomassa. Bajus observou ainda que no caso da pirólise duma mistura de resíduos poliméricos (PE, PP, PS, PVC, PET) e de serradura de faia a  $450^\circ\text{C}$ , formava-se mais CO que  $\text{CO}_2$ , num rácio  $\text{CO}_2/\text{CO}$  de 0,07, mas na pirólise de apenas madeira a proporção era inversa, de 1,5.

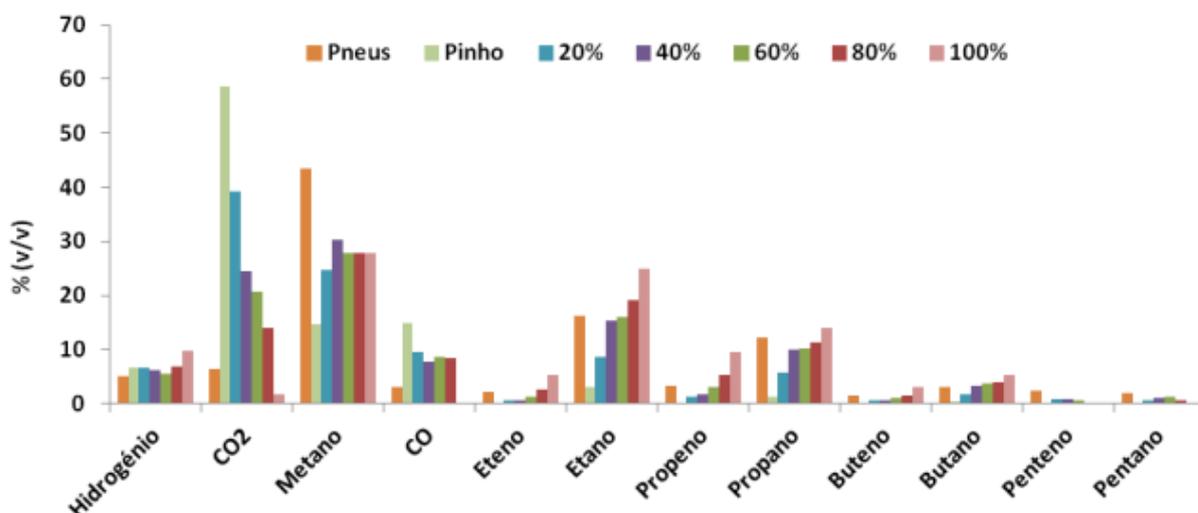


Figura 4.21: Efeito da variação da percentagem de plástico na mistura inicial na distribuição dos produtos gasosos.

De modo a ter uma ideia mais concreta da influência do teor de plástico na produção absoluta dos compostos gasosos, a Figura 4.22 apresenta as massas obtidas. Pode verificar-se nesta figura que a produção de alcanos (principalmente metano, etano e propano) pareceu atingir um máximo com a mistura de 40% de plásticos. Na pirólise do pinho verificou-se uma formação acentuada de CO<sub>2</sub> e CO, mas de notar que também se formaram pequenas concentrações de alcanos, principalmente de metano. A pirólise dos pneus produziu muito pouco gás nestas condições.

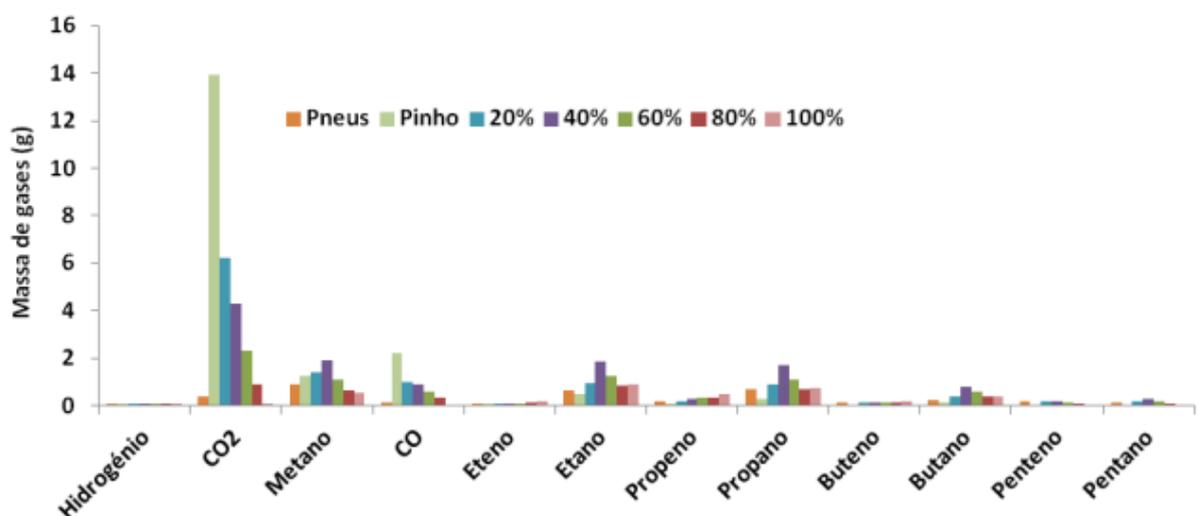


Figura 4.22: Efeito do teor de plásticos da mistura na produção dos gases, em massa.

A Figura 4.24 evidencia o efeito do aumento da percentagem de pinho na produção de maiores quantidades de CO e CO<sub>2</sub>, que são os principais responsáveis pelo aumento da produção de gases, tal como já referido, (Figura 4.19), porque embora a concentração global dos alcanos aumente

sempre com o teor de plásticos (Figura 4.23), a sua formação global (Figura 4.24) parece atingir um máximo na pirólise da mistura de 40% de plásticos e depois decrescer. O aumento global da concentração de alcanos é então devido à diminuição do volume global e não ao aumento da sua formação.

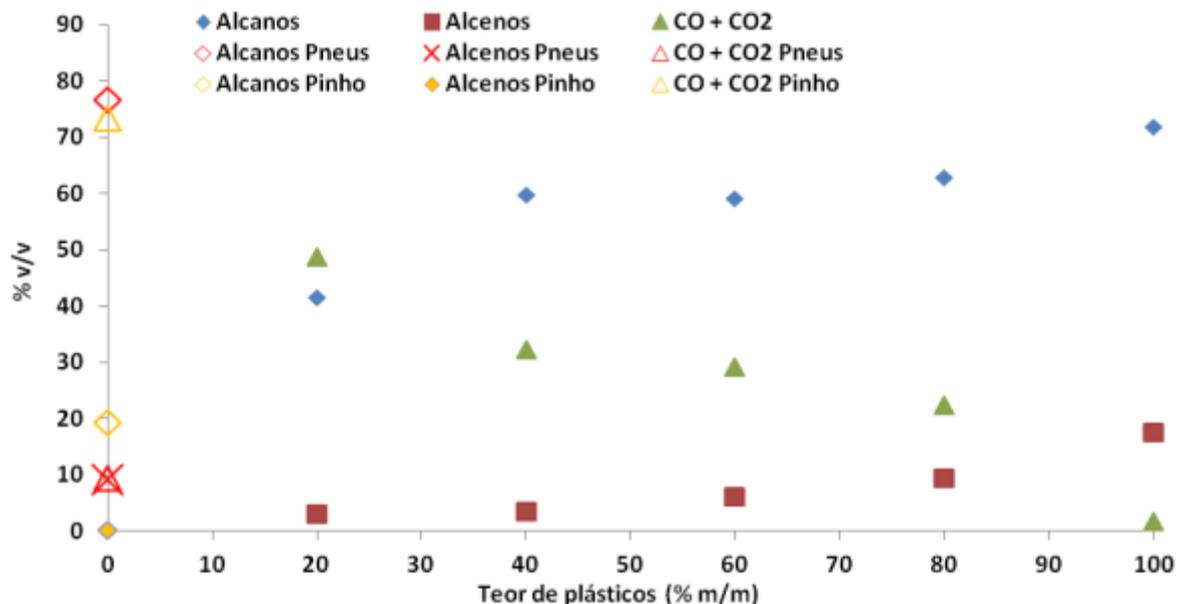


Figura 4.23: Efeito da variação da percentagem de plásticos da mistura inicial na composição dos produtos gasosos, agrupados por classes.

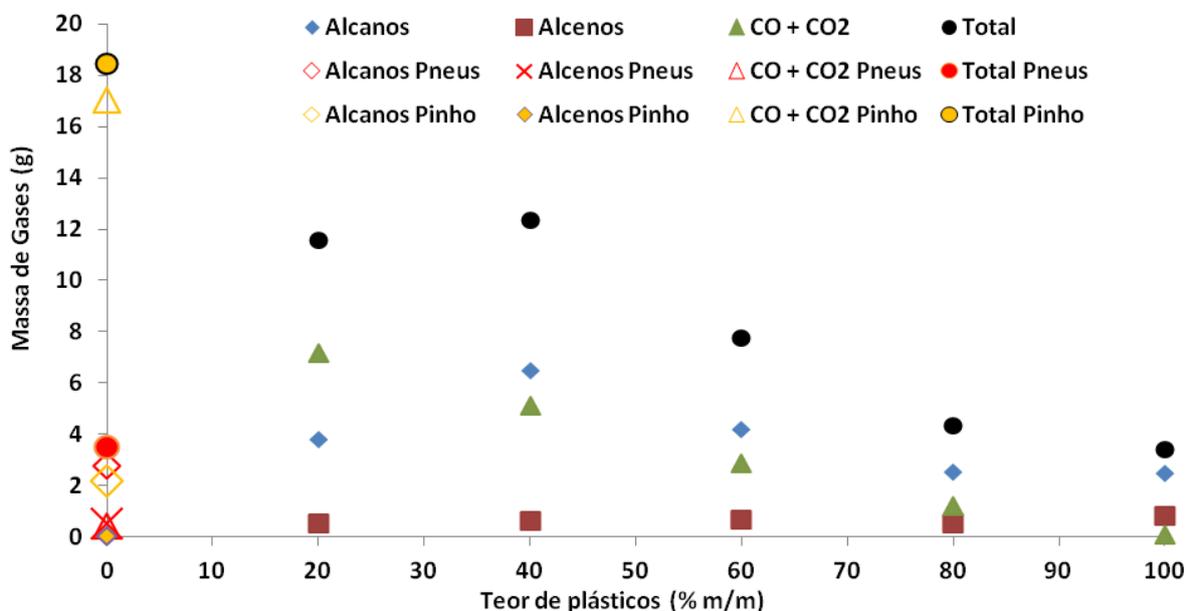
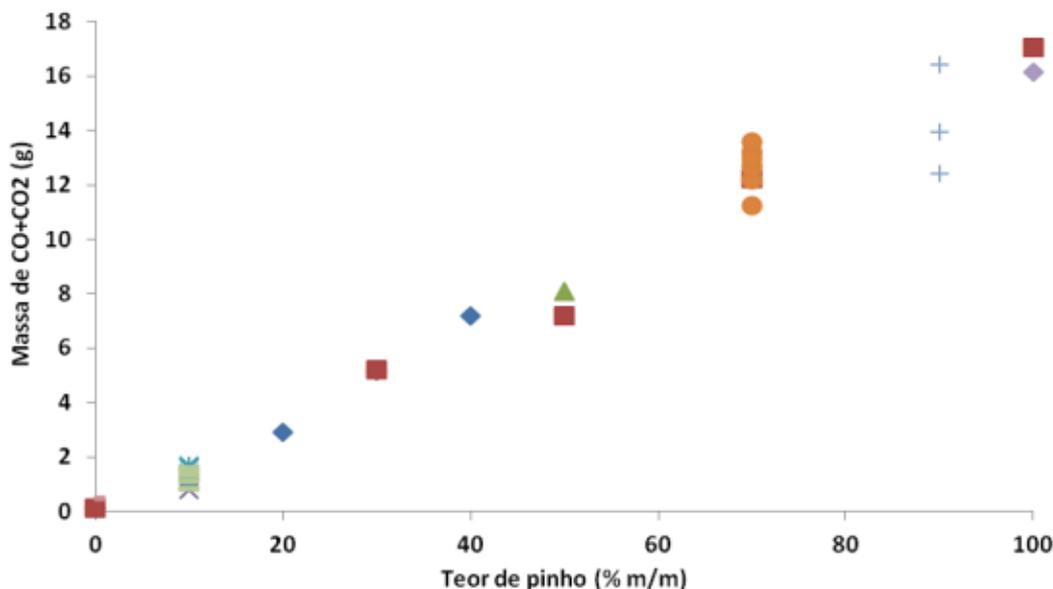


Figura 4.24: Efeito da variação da percentagem de plásticos da mistura inicial na produção de compostos gasosos, agrupados por classes.

Com o objetivo de observar o efeito do teor de pinho na produção de CO e CO<sub>2</sub>, incluíram-se na Figura 4.25 todos os ensaios contendo diferentes quantidades de pinho, quer do presente trabalho, quer de trabalhos anteriores [112]. Mesmo comparando ensaios onde as restantes condições experimentais variaram (por exemplo nos ensaios realizados com 10% de pinho), verifica-se que existe uma relação quase linear entre a soma das massas destes dois gases e a quantidade de pinho na mistura (como foi sempre usado 100g de mistura inicial, a percentagem de pinho corresponde numericamente à sua massa na mistura inicial). Cerca de 0,17g de CO+CO<sub>2</sub> foram produzidas por cada grama de pinho na mistura.



**Figura 4.25: Relação entre o teor de pinho nas misturas e a massa de CO e CO<sub>2</sub> formados**

Os resultados obtidos para a composição dos gases do ensaio realizado só com plásticos estão também de acordo com os obtidos por Costa [78], que chegou a resultados da mesma ordem de grandeza (83% de alcanos e 17% de alcenos), utilizando uma mistura de plásticos e condições experimentais semelhantes. A autora também observou que os principais compostos gasosos produzidos eram o metano e o etano, como no presente trabalho (em %v/v). Rodriguez et al. utilizaram um processo de pirólise de pneus usados em contínuo a 400°C e obtiveram gases com composição diferente do presente trabalho: os hidrocarbonetos predominantes foram buteno e pentano [91] (provavelmente os menores tempos de reação não favoreceram a conversão destes compostos noutros de menor massa molecular).

O conteúdo energético dos gases produzidos foi também influenciado pelo teor de plásticos na mistura inicial. Assim pode ser observado na Figura 4.26 que a pirólise da mistura só de plásticos produz a mistura gasosa com maior conteúdo energético, embora como se viu, em menor quantidade. À medida que diminui o teor de plásticos na mistura, diminui o PCS dos gases devido ao baixo poder calorífico do CO e da contribuição nula do CO<sub>2</sub> para o PCS, provenientes da pirólise do pinho. Os gases dos ensaios só com plásticos e só com pneus apresentam um índice de Wobbe semelhante ao do gás natural (Figura 4.27). Fruto do elevado conteúdo em buteno dos gases

produzidos por Rodriguez et al. [91], estes autores chegaram a um PCS de  $84 \text{ MJ/m}^3$ . Também de Marco et al. [181] obtiveram um valor de  $81,7 \text{ MJ/m}^3$  para o PCS do gás produzido na pirólise de uma mistura de PS/PE/PP, que também apresentou um teor mais elevado de  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  do que o presente trabalho, pelo que foi determinado um valor superior de PCS. De notar também a elevada densidade dos gases obtidos por pirólise de pinho, devido à alta densidade do dióxido de carbono.

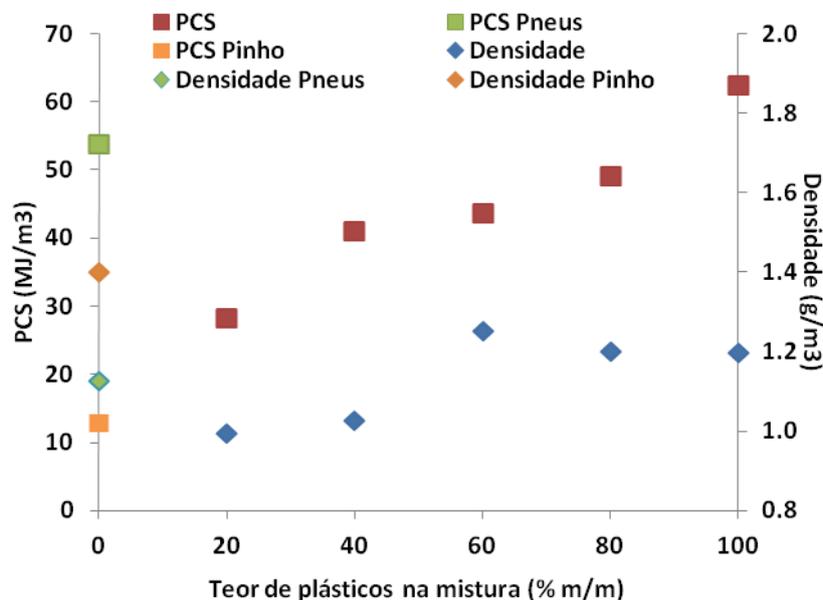


Figura 4.26: Variação do PCS e da densidade dos gases com a percentagem de plásticos na mistura inicial.

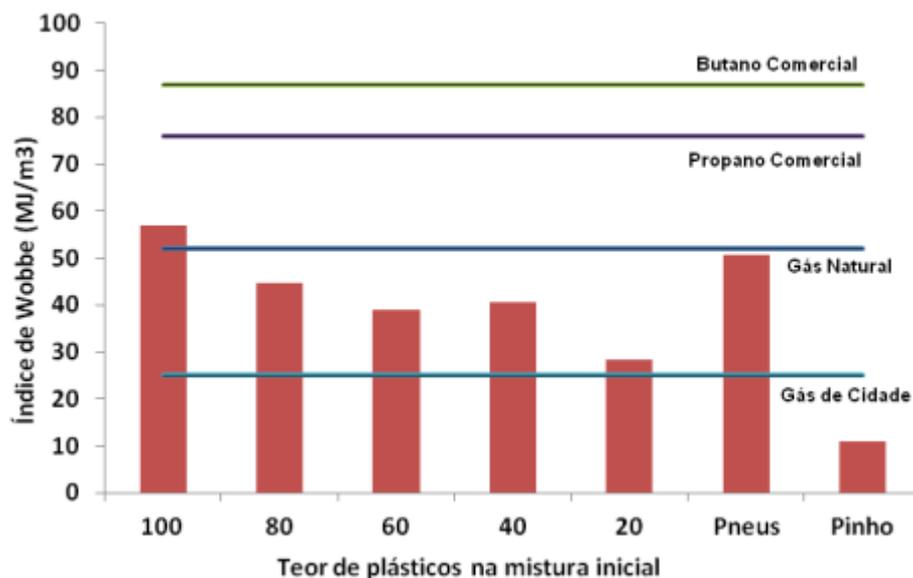


Figura 4.27: Variação do IW com a percentagem de plásticos na mistura inicial.

Nas figuras seguintes observa-se que, embora o ensaio com 100% de plásticos tenha produzido maior quantidade de líquidos decantados (Figura 4.20), o aumento dos outros dois

constituintes da mistura permitiu reduzir a quantidade de resíduo da destilação e aumentar a proporção dos dois destilados (Figura 4.29).

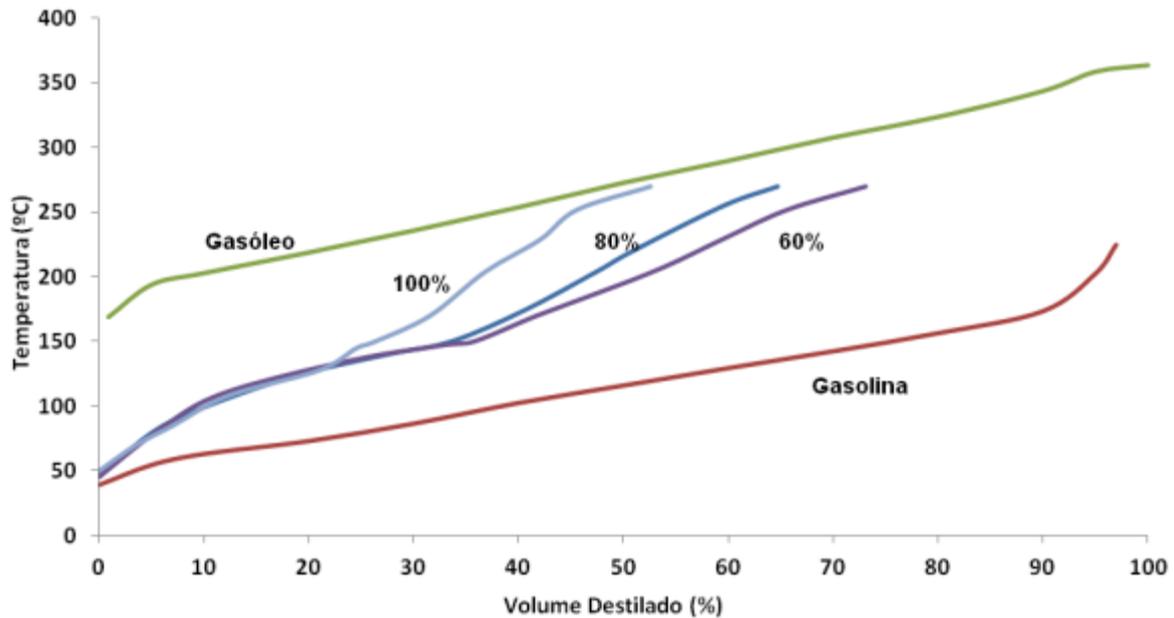


Figura 4.28: Efeito do teor de plásticos da mistura nas curvas de destilação.

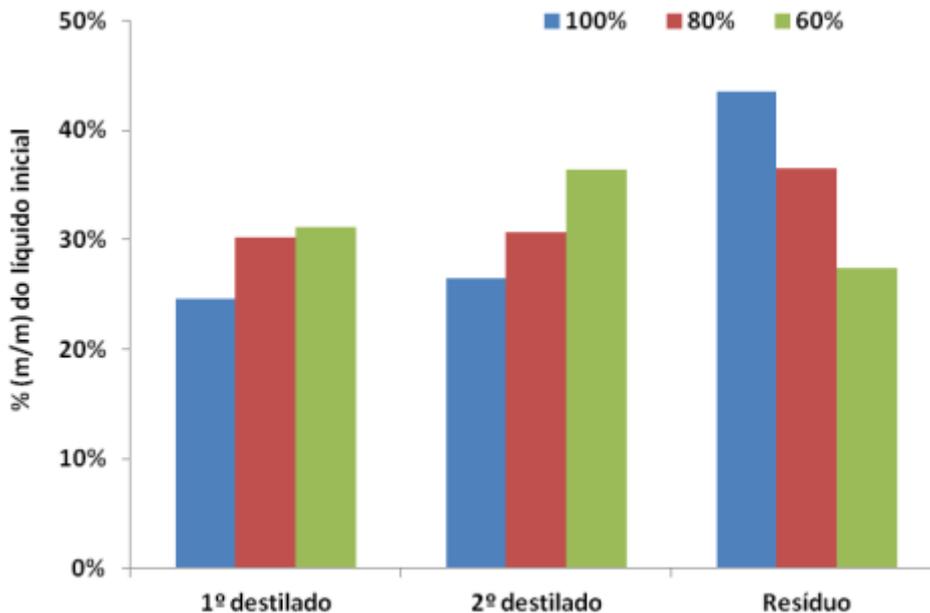


Figura 4.29: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados com diferentes teores de plásticos na mistura.

O efeito do teor de plásticos na mistura inicial na composição dos líquidos não pôde ser diretamente avaliado de uma forma clara. Esta observação deve-se ao facto de que, para teores de

plástico na mistura inicial inferiores a 60%, não foi produzido líquido decantado na reação. Isto é, o líquido que foi formado encontrava-se embebido na fração sólida. Portanto, não se obteve líquido para se efetuar as destilações, como nos outros ensaios.

A forma de avaliar a sua composição e de a quantificar foi através da extração do líquido com DCM. A quantificação foi possível, resultando nos rendimentos efetivos em líquidos e em sólidos descritos anteriormente. Contudo, a qualificação da composição do líquido não foi total, porque as análises dos líquidos extraídos por GC desses ensaios (teor de plásticos inferior a 60%) apresentaram percentagens de identificação dos produtos muito baixas, e foi observada a presença de picos que não correspondiam a compostos calibrados. Estes compostos foram posteriormente identificados por GC/MS, como já se referiu, mas a sua quantificação não foi possível devido à inexistência dos respetivos padrões (estes compostos serão descritos no subcapítulo 4.8).

Assim, para os ensaios com teores de plásticos inferiores a 60% os resultados obtidos para as concentrações de alcanos, alcenos e compostos aromáticos (Figura 4.30) são apenas a soma dos compostos identificados e quantificados em GC. Pela análise dos resultados parece haver um aumento da produção de todos os grupos com o aumento do teor de plásticos na mistura de resíduos. Este aumento é mais pronunciado para os alcanos exceto na passagem de 80% para 100% de plásticos, em que se observou uma diminuição dos alcanos enquanto que os teores dos compostos aromáticos e dos alcenos aumentaram.

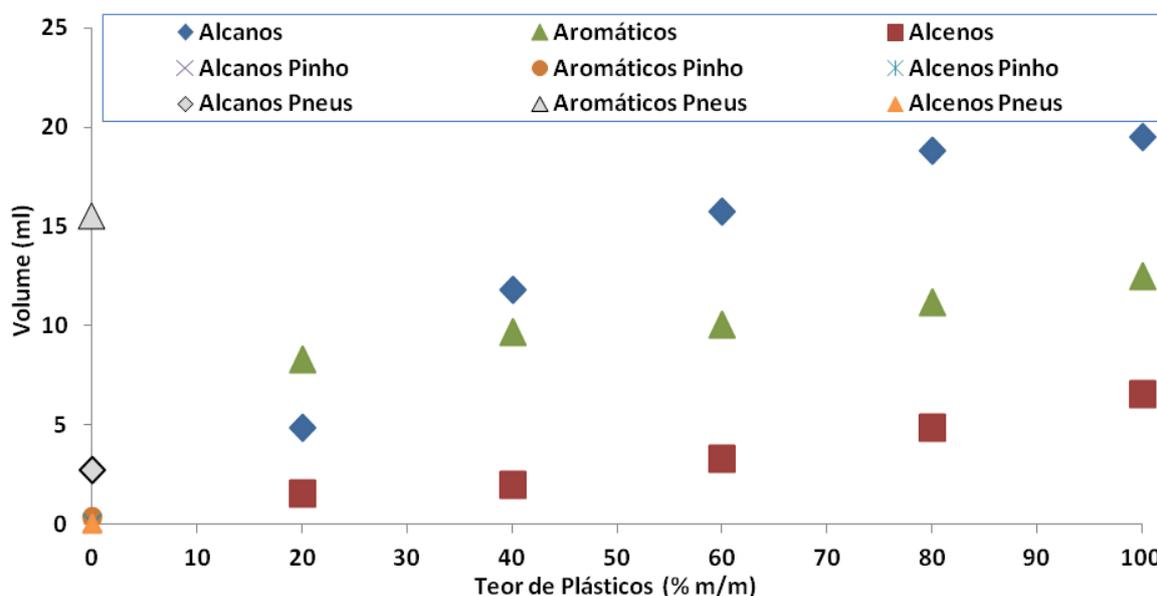


Figura 4.30: Efeito do teor de plásticos da mistura na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.

Na Figura 4.31 apresenta-se o efeito do teor de plástico da mistura inicial de resíduos na produção de alcanos lineares. O ensaio de pirólise realizado só com pinho produziu estes compostos apenas em quantidades vestigiais, e no ensaio só com pneus também se formaram em pequenas quantidades. O aumento observado com o teor de plásticos de 40% para 60% é devido à produção de maiores quantidades de alcanos principalmente na gama  $C_6 \sim C_{20}$ .

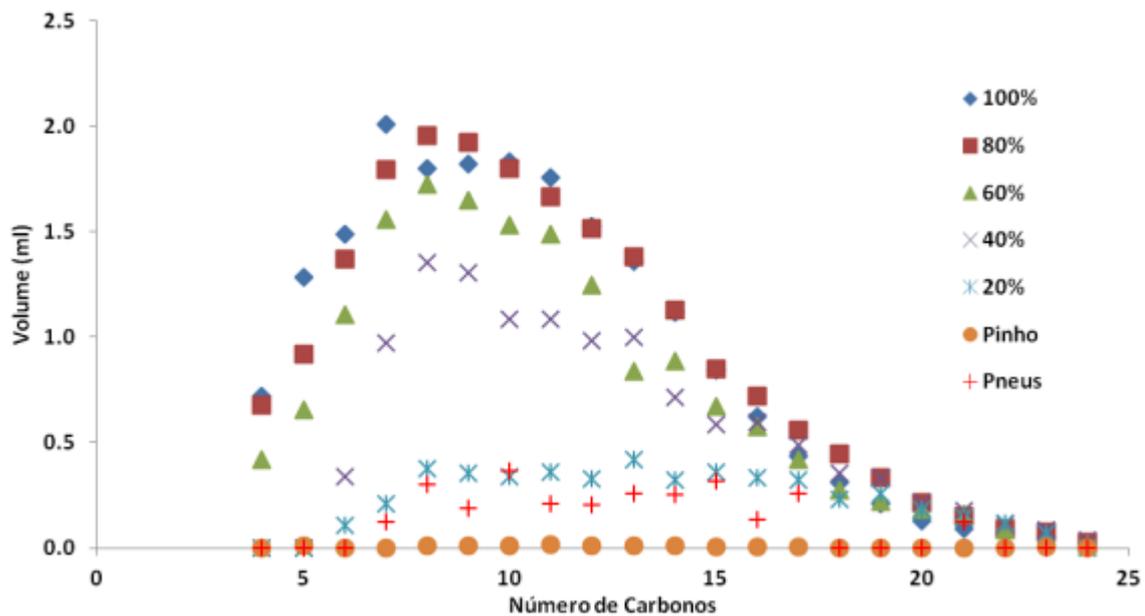


Figura 4.31: Efeito do teor de plásticos na produção de alcanos lineares.

A Figura 4.32 mostra por sua vez a influência do teor de plásticos na produção de compostos aromáticos. Na maioria dos ensaios o composto formado em maior quantidade foi o etilbenzeno, seguido do tolueno. As exceções foram os ensaios com maior quantidade de borracha de pneus (100% e 40% de borracha de pneus (20% plásticos)) em que os compostos aromáticos formados em maior quantidade foram o estireno, que é um dos monómeros do polímero constituinte da borracha e o p-cimeno. No ensaio só com pinho também não se produziram quantidades apreciáveis de tolueno e etilbenzeno; neste ensaio os compostos aromáticos maioritários foram os da família do fenol, que foram identificados mas não quantificados (no capítulo 4.8 descrevem-se estes compostos em detalhe). Pode verificar-se que o aumento do teor de plásticos conduziu a um aumento da produção de etilbenzeno, tolueno e cumeno, diminuindo a produção de estireno, p-cimeno e, em menor escala, dos xilenos enquanto que a produção dos outros compostos aromáticos se manteve praticamente constante.

A Figura 4.33 mostra que o aumento do rendimento em alcenos com o teor de plásticos na mistura se deve à maior produção de alcenos na gama  $C_4$ - $C_{15}$ , embora os volumes produzidos tenham sido sempre muito pequenos.

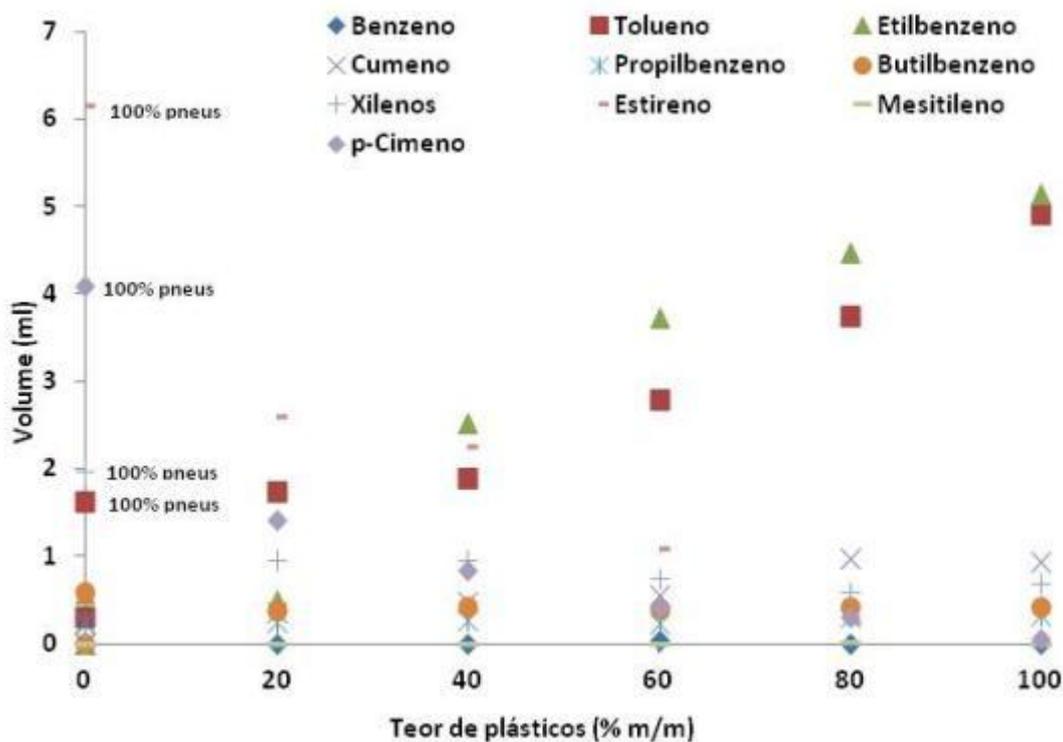


Figura 4.32: Efeito do teor de plásticos na produção de compostos aromáticos.

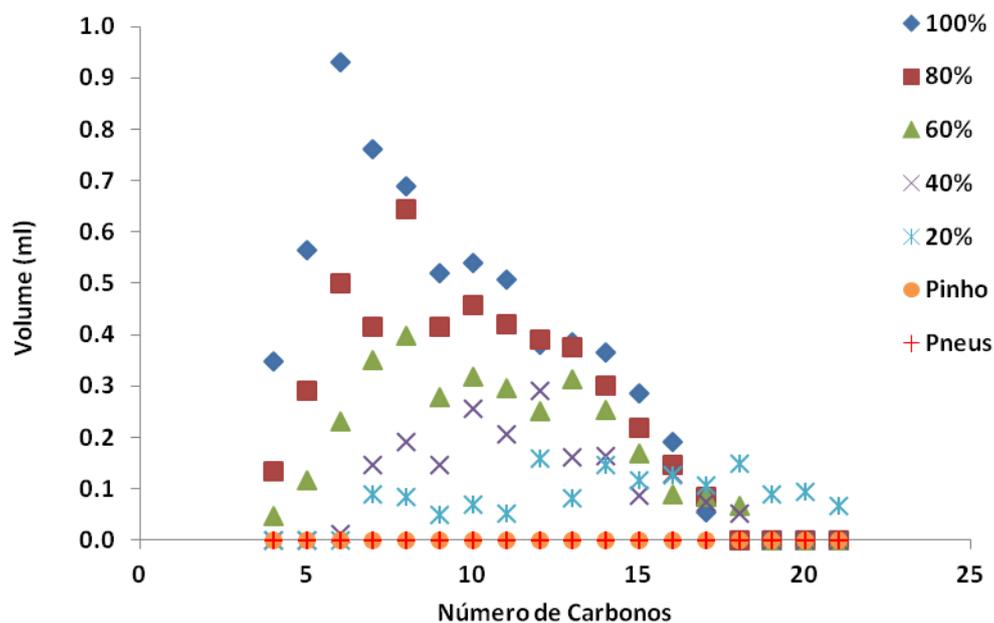


Figura 4.33: Efeito do teor de plásticos na produção de alcenos.

Os resultados obtidos para a composição dos compostos líquidos do ensaio só com plásticos estão também de acordo com os obtidos por Costa [78], que chegou a resultados da mesma ordem de grandeza: 60% de alcanos, 27% de aromáticos, maioritariamente tolueno e etilbenzeno, e 13% de alcenos (percentagens volúmicas do total dos compostos destes três grupos; segundo esta

representação, o presente trabalho conduziu a 48% de alcanos, 38% de aromáticos e 18% de alcenos). Neste trabalho, contudo, verificou-se que esses alcanos apresentavam cadeias na gama de  $C_9 \sim C_{23}$ , ao contrário dos  $C_5 \sim C_{16}$  da autora. Isto foi provavelmente devido ao maior tempo de reação que a autora utilizou, 30 minutos, o qual teria permitido a ocorrência de mais cisões nos oligômeros, produzindo compostos de menor massa molecular. Miranda [115] também obteve uma composição dos líquidos da pirólise de plástico semelhante à de Costa, tendo obtido um líquido composto por 48% de aromáticos, 28% de alcanos e 24% de alcenos na pirólise de 100% de pneus.

Após a análise destes resultados optou-se por escolher a mistura reacional de resíduos com a seguinte composição: 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP por ter sido a mistura dos três tipos de resíduos que produziu maior quantidade de líquidos.

#### 4.3.2 *Efeito do tempo de reação*

No segundo conjunto de ensaios variou-se o tempo de reação mantendo as restantes condições experimentais constantes. Utilizou-se uma pressão inicial de 0,41 MPa, temperatura de reação de 420°C e a composição da mistura escolhida de 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP, enquanto que o tempo de reação variou entre 5 e 30 minutos. O tempo mínimo de reação testado foi 5 minutos devido ao erro associado a este parâmetro quando tempos de reação inferiores a este valor são usados no equipamento experimental utilizado. Com efeito, devido à velocidade de aquecimento depender da mistura que se usa e da temperatura ambiente, os tempos de aquecimento até à temperatura de reação variaram, e a utilização de tempos de reação inferiores a 5 minutos iria resultar em erros experimentais que provocariam maiores desvios na condição experimental que estava a ser estudada. No futuro poderá ser usado um tipo diferente de reator que permita o uso de tempos de reação inferiores sem aumentar o nível dos erros neste parâmetro. A Figura 4.34 apresenta os rendimentos obtidos.

Pode verificar-se que um aumento do tempo de reação parece ter diminuído ligeiramente a formação de compostos líquidos, aumentando a fração de gases e de sólidos. Ao estudar a influência desta condição operatória na pirólise de plásticos [78], Costa não observou variações significativas nos rendimentos das frações com o aumento do tempo de reação. No entanto, ao estudar misturas de plásticos e biomassa (serradura de madeira de faia), Bajus [108] também observou um aumento de gases e sólidos e um decréscimo de líquidos com maiores tempos de reação. Miranda [115] chegou a resultados contrários (aumento da produção de líquidos e diminuição de sólidos e gases), mas utilizou uma mistura diferente, composta por 30% de borracha de pneus, e 70% de plásticos, em que a proporção individual foi de 30% PP, 20% PE e 20% PS, o que pode explicar a diferença nos resultados.

A Figura 4.35 mostra que o maior aumento da produção dos líquidos decantados acontece na passagem de 5 para 10 minutos de tempo de reação, com respetiva diminuição dos líquidos extraídos. O uso de tempos maiores não produziu alterações significativas na proporção de líquidos decantados /extraídos.

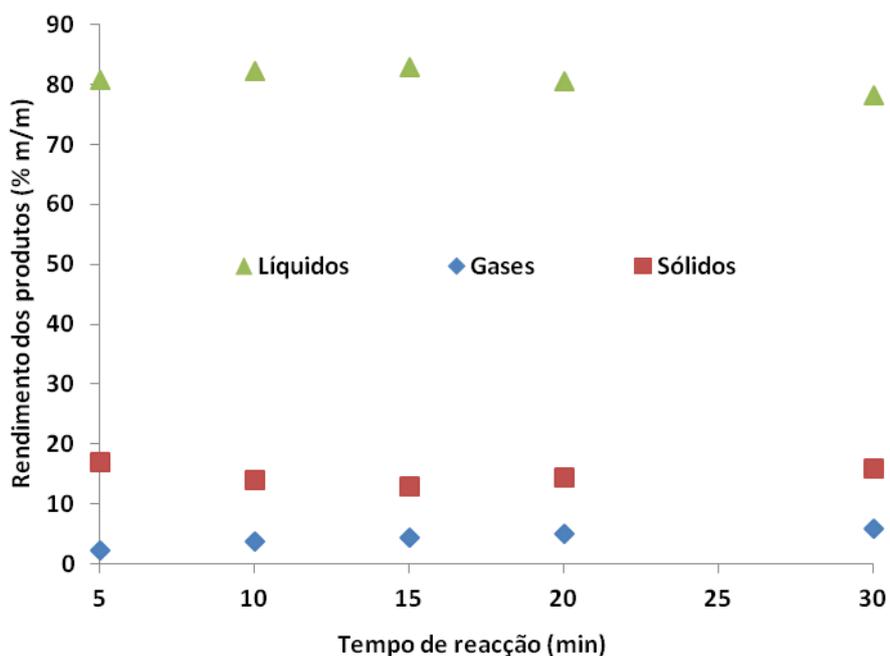


Figura 4.34: Variação do rendimento das três frações, com cinco tempos de reação diferentes. Temperatura de reação 420°C, pressão inicial 0,41 MPa e composição da mistura: 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP.

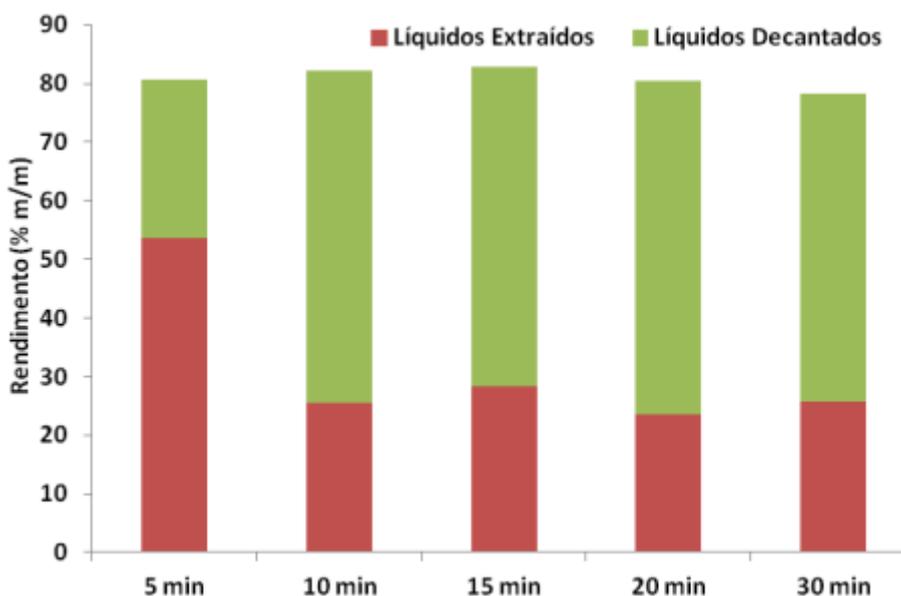


Figura 4.35: Efeito do tempo de reação na proporção de líquidos decantados/extraídos.

Na Figura 4.36 é possível observar a influência do tempo de reação na composição dos produtos gasosos, podendo verificar-se que os principais compostos obtidos foram o dióxido de carbono e o metano, seguidos do etano e do monóxido de carbono.

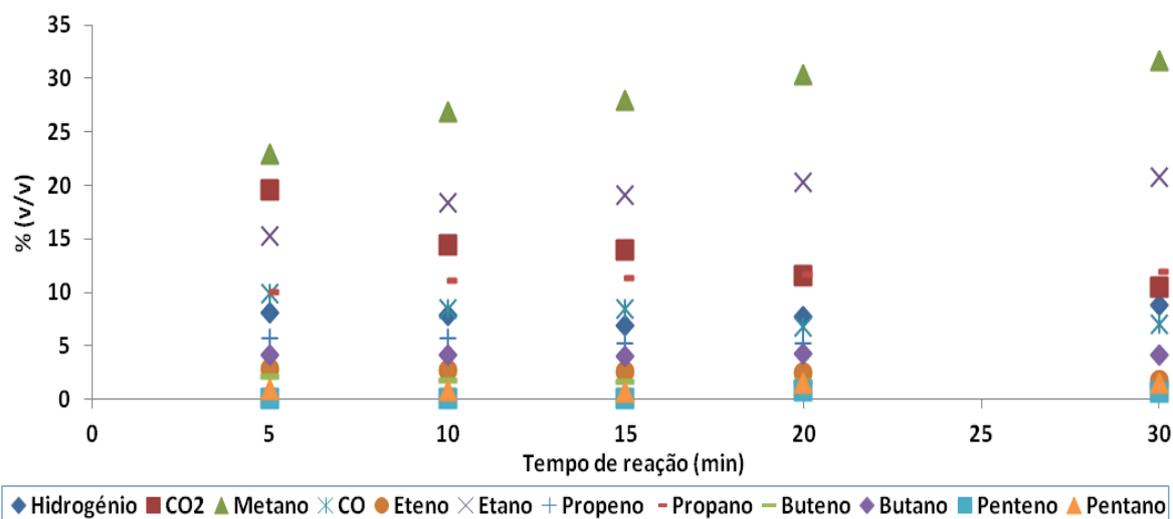


Figura 4.36: Efeito do tempo de reação na distribuição dos produtos gasosos, em percentagem volúmica.

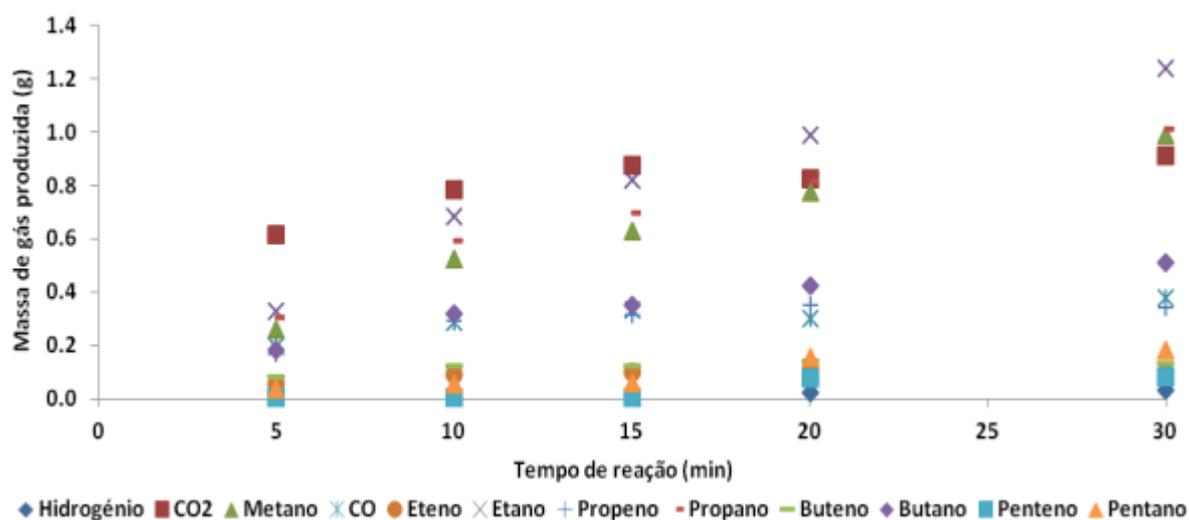


Figura 4.37: Efeito do tempo de reação na produção dos produtos gasosos, em massa.

Ao agrupar os compostos obtidos por classes (Figura 4.38), o padrão da variação da distribuição dos produtos com o tempo de reação torna-se mais claro. Assim, observa-se um aumento da concentração de alcanos, acompanhado por uma diminuição da concentração de CO<sub>2</sub> e CO quase linear com o aumento do tempo de reação. A concentração de alcenos manteve-se sempre baixa e independente do tempo de reação. Bajus [108] observou uma tendência semelhante no seu trabalho.

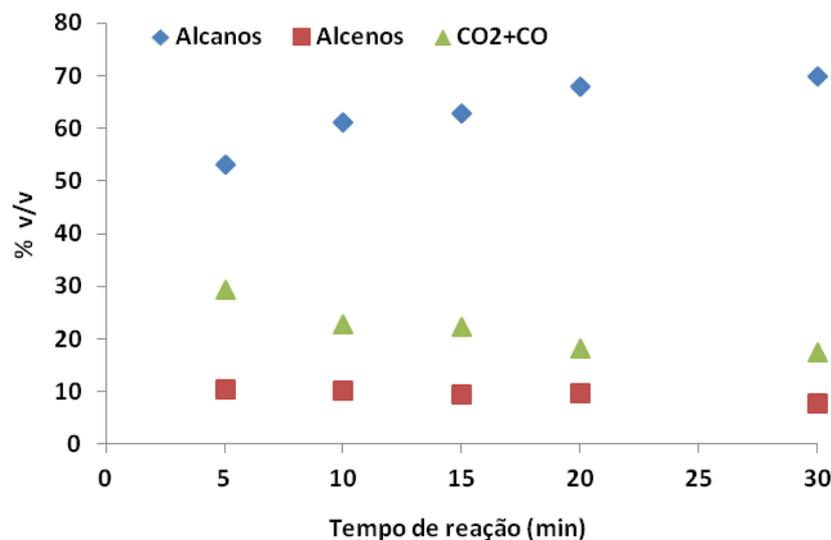


Figura 4.38: Efeito do tempo de reação na distribuição dos gases, agrupados por classes.

Contudo, a formação de CO e CO<sub>2</sub> em massa (Figura 4.39) parece manter-se constante à medida que o tempo de reação aumenta. Este resultado pode sugerir que os produtos oxigenados serão os primeiros a ser libertados, e à medida que a reação progride vão se formando mais alcanos, sendo este tipo de produtos os responsáveis pelo aumento total do gás.

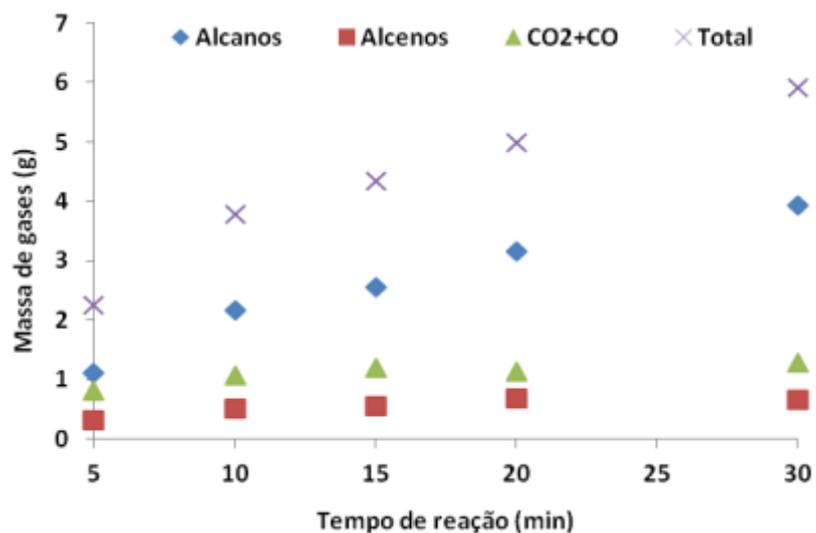


Figura 4.39: Efeito do tempo de reação na produção dos gases, agrupados por classes.

Quanto ao PCS e IW dos gases obtidos pode verificar-se nas Figuras 4-40 e 4-41, respetivamente, que o tempo de reação parece provocar um aumento no Índice de Wobbe (IW) do gás formado, o que está de acordo com o aumento da formação de alcanos e com maior PCS do gás.

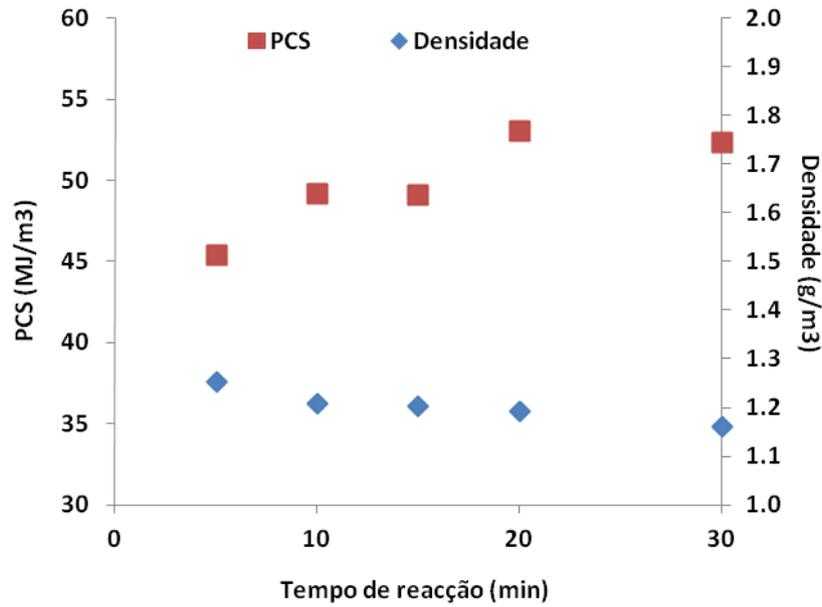


Figura 4.40: Variação do PCS e da densidade dos gases com o tempo de reação.

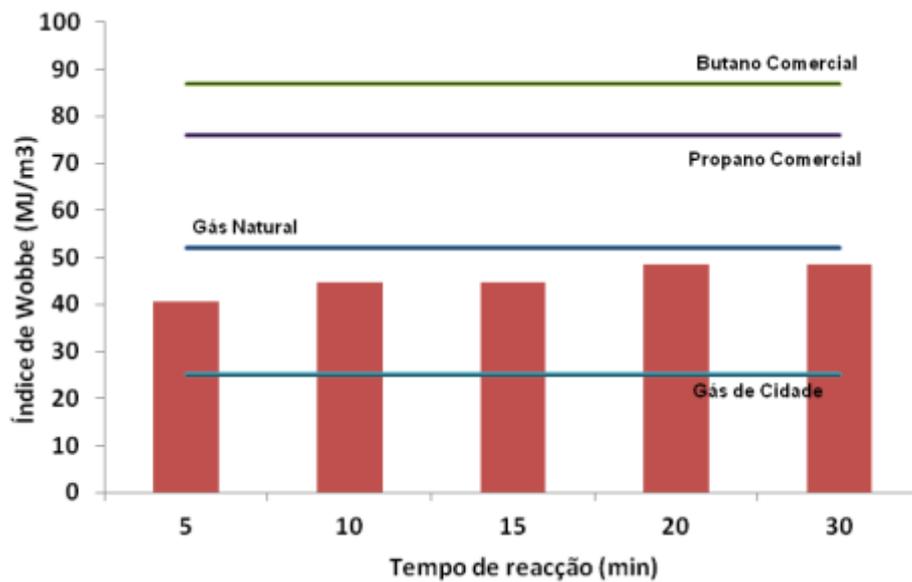


Figura 4.41: Variação do IW com o tempo de reação.

Embora o aumento do tempo de reação não tenha tido uma influência muito marcada na produção de líquidos totais (Figura 4.34), o seu efeito foi mais evidente na destilação dos líquidos decantados (Figura 4.42 e Figura 4.43). O uso de tempos mais longos permitiu obter maiores proporções de destilados e menor quantidade de resíduo, aproximando as curvas obtidas à curva de destilação da gasolina.

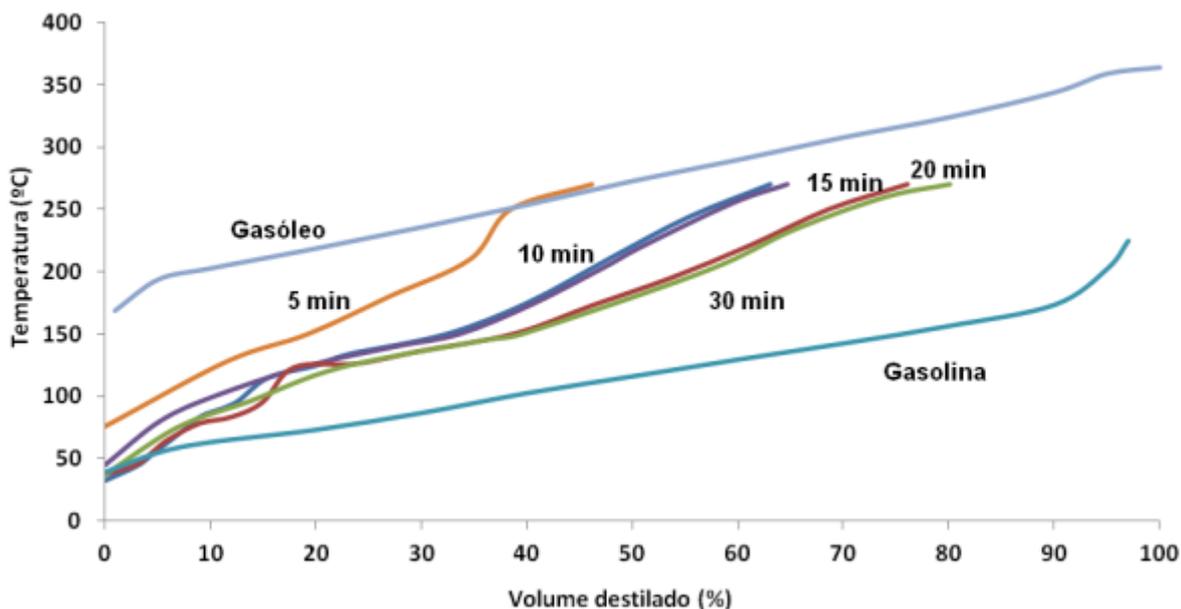


Figura 4.42: Efeito do tempo de reação nas curvas de destilação.

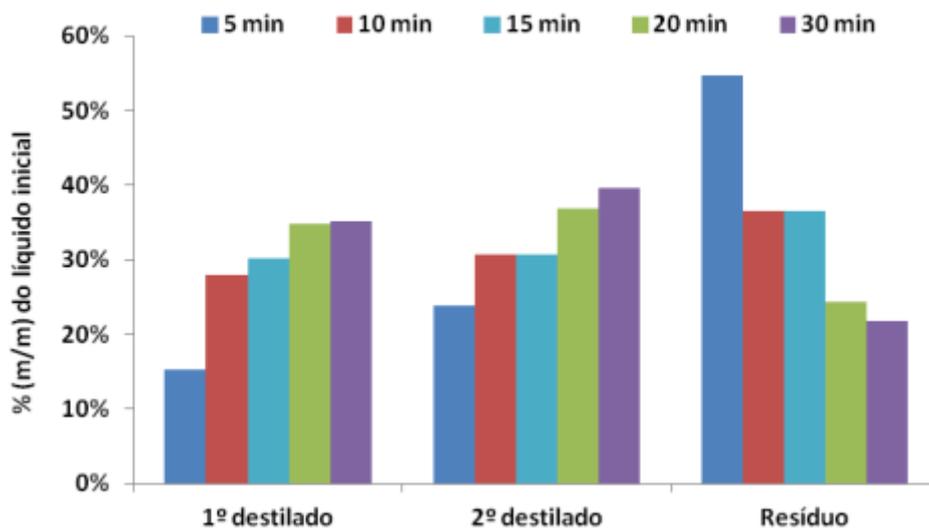


Figura 4.43: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados utilizando diferentes tempos de reação.

A Figura 4.44 mostra que existe um aumento de produção de todas as classes de compostos, mas os alcanos apresentam o aumento mais pronunciado, dando origem a líquidos mais ricos em alcanos para tempos de reação mais longos. Verifica-se na Figura 4.45 que o referido aumento da produção de alcanos deve-se principalmente à maior produção de compostos na gama  $C_4 \sim C_{15}$ , a qual foi mais pronunciada na passagem de 5 para 10 minutos.

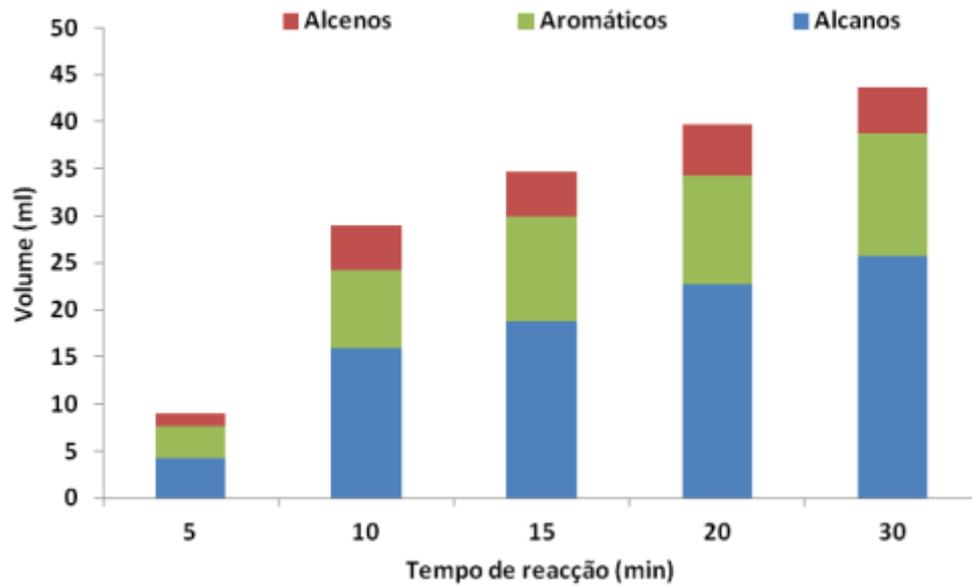


Figura 4.44: Efeito da variação do tempo de reação na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.

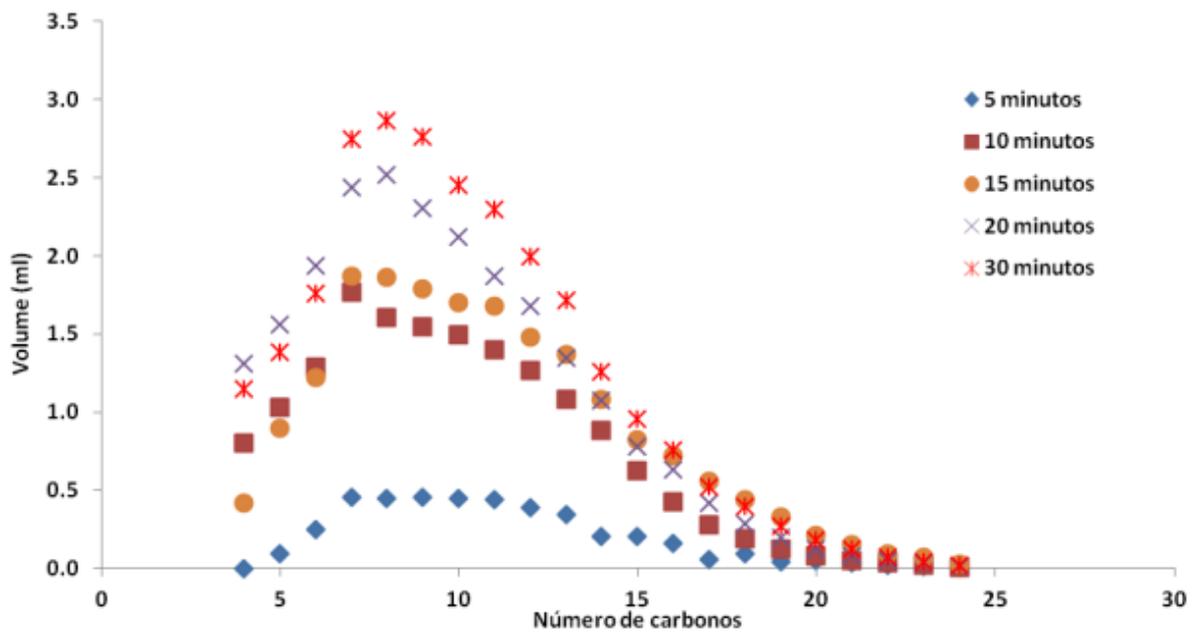


Figura 4.45: Efeito do tempo de reação na produção de alcanos lineares.

Na Figura 4.46 observa-se que o aumento dos compostos aromáticos se deve principalmente ao aumento da formação de etilbenzeno e tolueno e em menor escala de cumeno e dos isómeros de xileno.

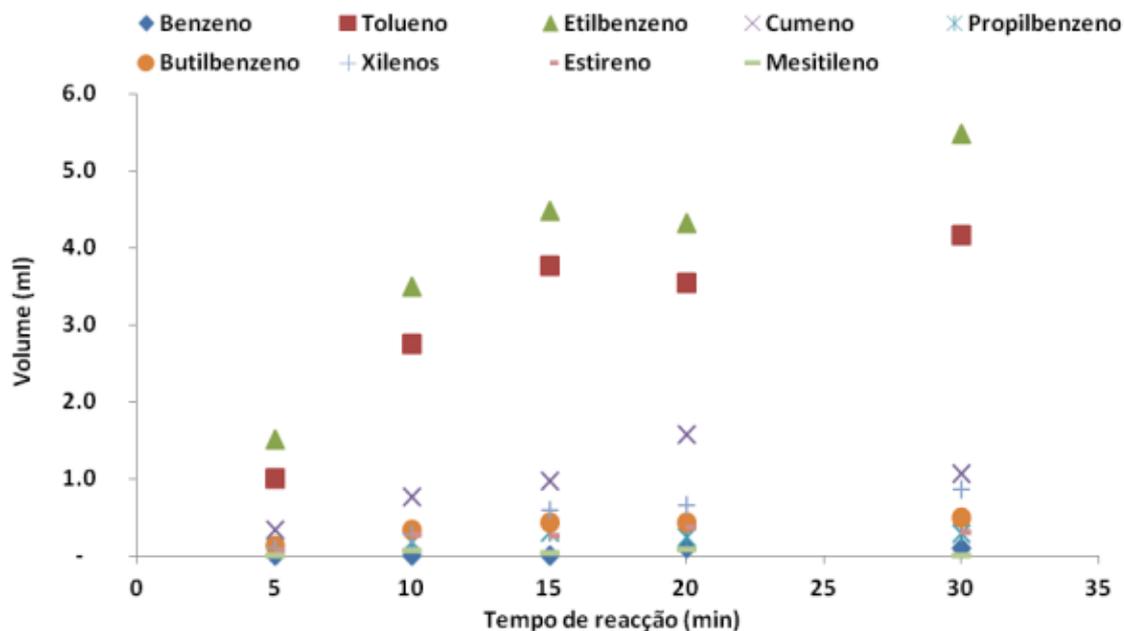


Figura 4.46: Efeito do tempo de reação na produção de compostos aromáticos.

O aumento de alcenos foi apenas significativo na passagem de 5 para 10 minutos de reação (Figura 4.47), enquanto para os tempos mais longos a composição é bastante semelhante, com predominância do hexeno, hepteno e octeno, embora em concentrações inferiores às dos respectivos alcanos.

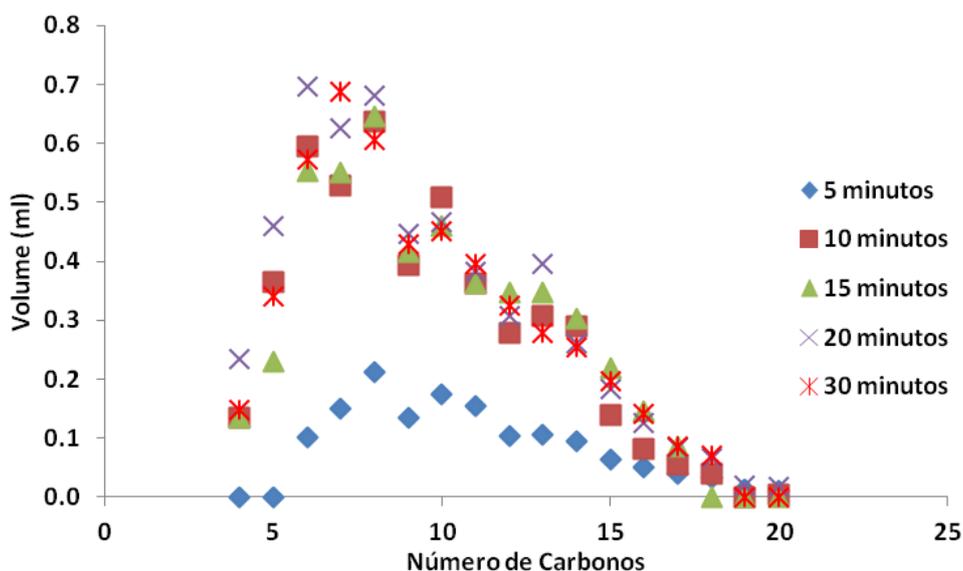


Figura 4.47: Efeito do tempo de reação na produção de alcenos.

Para os ensaios subseqüentes, optou-se por usar 20 minutos como tempo de reação porque, apesar de haver um pequeno decréscimo na produção de líquidos usando os tempos mais longos, os

resíduos da destilação também são minimizados, tendo sido neste ensaio onde se verificou um compromisso mais satisfatório entre estes dois resultados.

#### 4.3.3 Efeito da temperatura de reação

Nos resultados apresentados na Figura 4.48 as condições experimentais utilizadas foram as seguintes: mistura reacional de resíduos (10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP) e tempo de reação (20 minutos) previamente selecionados, pressão inicial fixa de 0,41 MPa, enquanto que a temperatura de pirólise variou entre 350°C e 450°C.

Pode ser observado na Figura 4.48 que um incremento na temperatura de reação parece diminuir o rendimento em compostos líquidos e favorecer a libertação de compostos gasosos e de forma menos significativa a formação de produtos sólidos.

Embora não tenha estudado a influência deste parâmetro nas misturas que usou, Costa [78] verificou que o aumento da temperatura tinha maior influência na pirólise do PS individualmente, resultando no aumento da fração sólida e diminuição da de líquidos. O aumento da temperatura de reação também provocou um aumento (embora mais moderado) da fração líquida da pirólise do PP, fruto de uma diminuição dos produtos sólidos. Segundo a autora, este parâmetro não pareceu ter influência nos rendimentos das frações de PE, na gama de temperaturas estudadas (350°C-450°C).

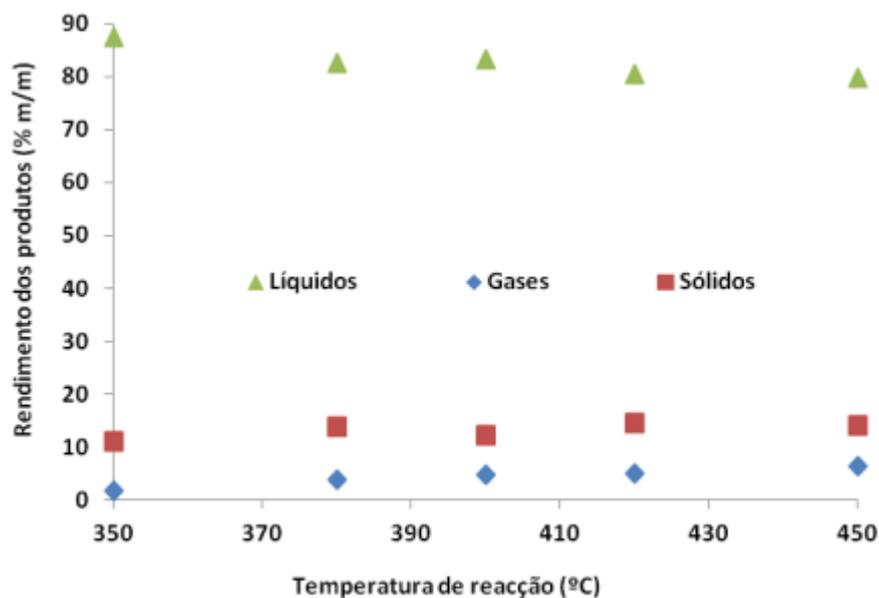


Figura 4.48: Variação do rendimento das três frações, com cinco temperaturas de reação diferentes. Tempo de reação selecionado de 20 minutos, pressão inicial 0,41 MPa e composição da mistura: 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP.

A Figura 4.49 mostra que embora o rendimento total de líquidos diminua com o aumento da temperatura usada, a temperaturas inferiores a 400°C não se produziu líquido diretamente decantado

da autoclave mas a 400°C a proporção desses líquidos já era cerca de metade dos líquidos totais e essa proporção ainda aumentou nas duas temperaturas mais altas.

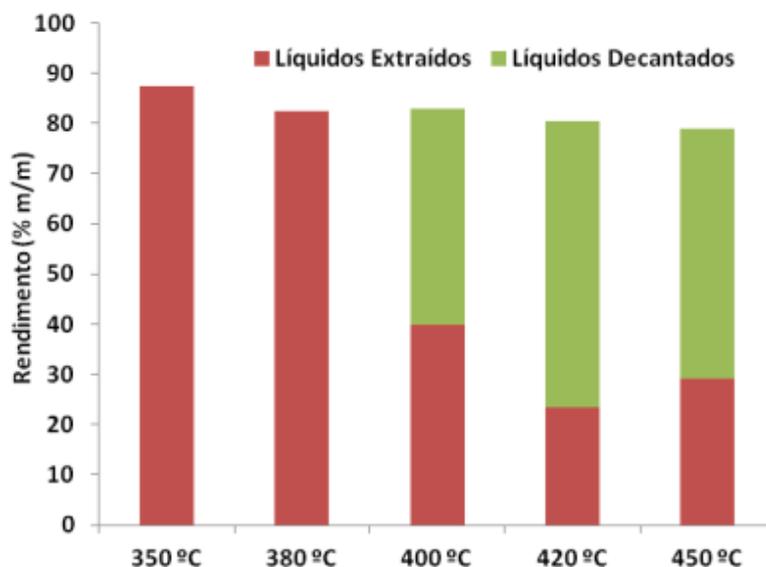


Figura 4.49: Efeito da temperatura de reação na proporção de líquidos decantados/extraídos.

A Figura 4.50 apresenta a variação das concentrações dos compostos gasosos individualmente com o aumento da temperatura de reação, enquanto que na Figura 4.51 são apresentadas as quantidades formadas em cada ensaio.

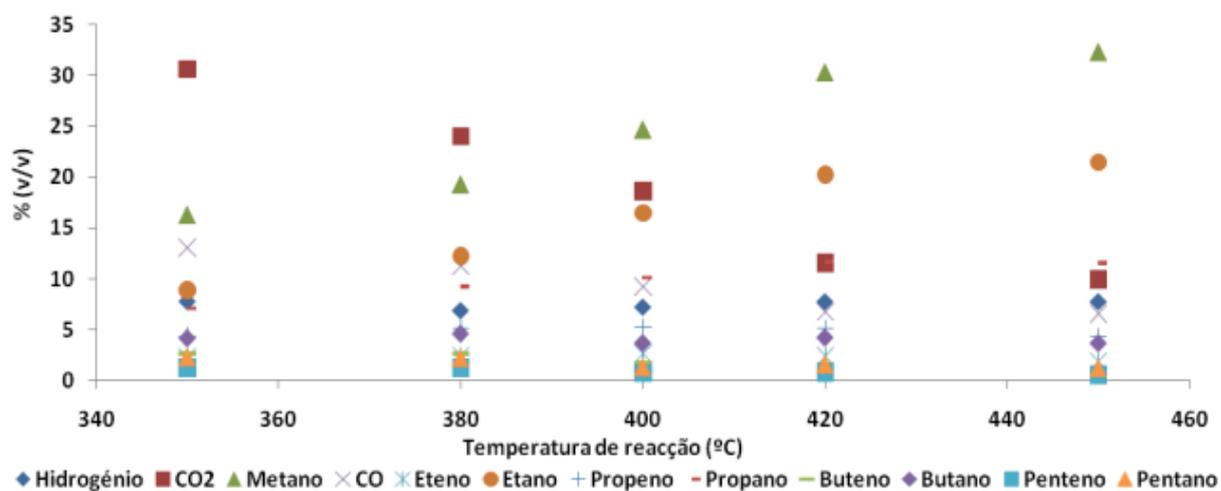


Figura 4.50: Efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos gasosos, em percentagem volúmica.

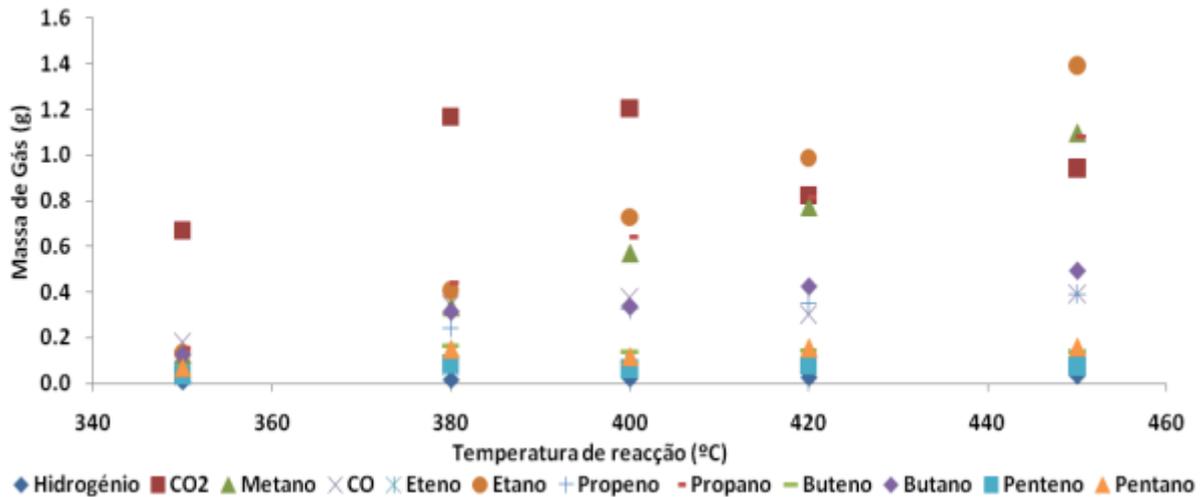


Figura 4.51: Efeito da temperatura de reação na produção dos produtos gasosos, em massa.

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

Ao agrupar os compostos obtidos por classes (Figura 4.52) o padrão da variação da distribuição dos produtos com a temperatura de reação torna-se mais claro.

Assim, verifica-se que na pirólise a 350°C, os principais produtos obtidos são voláteis derivados da decomposição do pinho (CO e CO<sub>2</sub>). Com o aumento da temperatura de reação a concentrações dos alcanos aumenta e a de CO e CO<sub>2</sub> diminui, tal como a de alcenos (embora de um modo menos pronunciado). Tendo em conta o aumento da produção global de gases (em termos de volume) com a temperatura (Figura 4.48), e verificando a variação das massas absolutas destas três classes (Figura 4.53), verificou-se que a diminuição da concentração de CO e CO<sub>2</sub> e de alcenos deveu-se ao aumento do volume produzido, pois as massas produzidas destes grupos mantiveram-se semelhantes com o aumento da temperatura. O grupo responsável pelo aumento de volume produzido foi principalmente o dos alcanos (a formação de alcanos gasosos aumentou quase linearmente com a temperatura), que assim aumentou também a sua concentração. Bajus [108] também observou esta tendência com o aumento da temperatura nos estudos de pirólise de plásticos misturados com biomassa.

Uma consequência deste aumento de produção de alcanos com o aumento da temperatura foi (tal como observado para o tempo de reação) um aumento do conteúdo energético do gás produzido (Figura 4.54 e Figura 4.55), com os gases obtidos pela pirólise a 420°C e 450°C a apresentarem um IW muito próximo do gás natural.

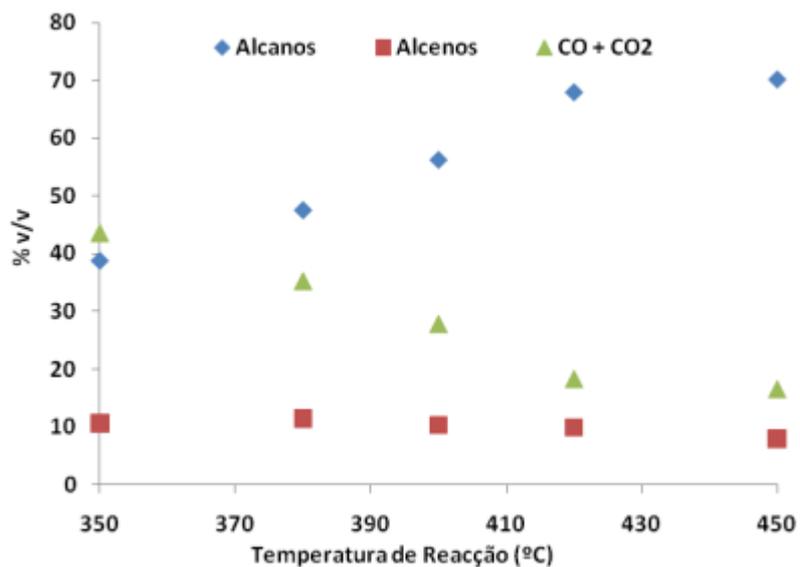


Figura 4.52: Efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos gasosos, agrupados por classes.

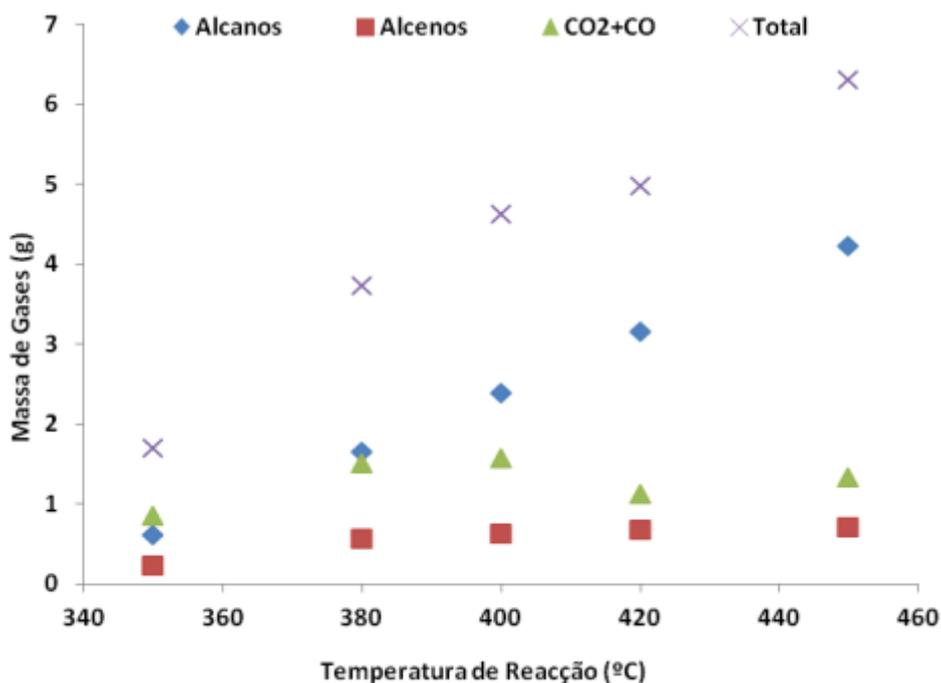


Figura 4.53: Efeito da temperatura de reação na produção dos produtos gasosos, agrupados por classes.

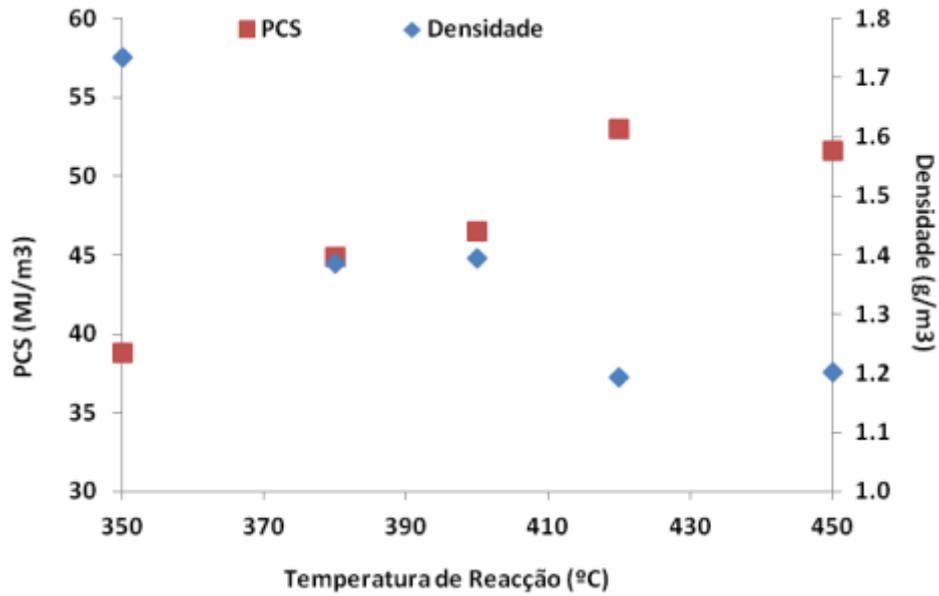


Figura 4.54: Variação do PCS e da densidade dos gases com a temperatura de reação.

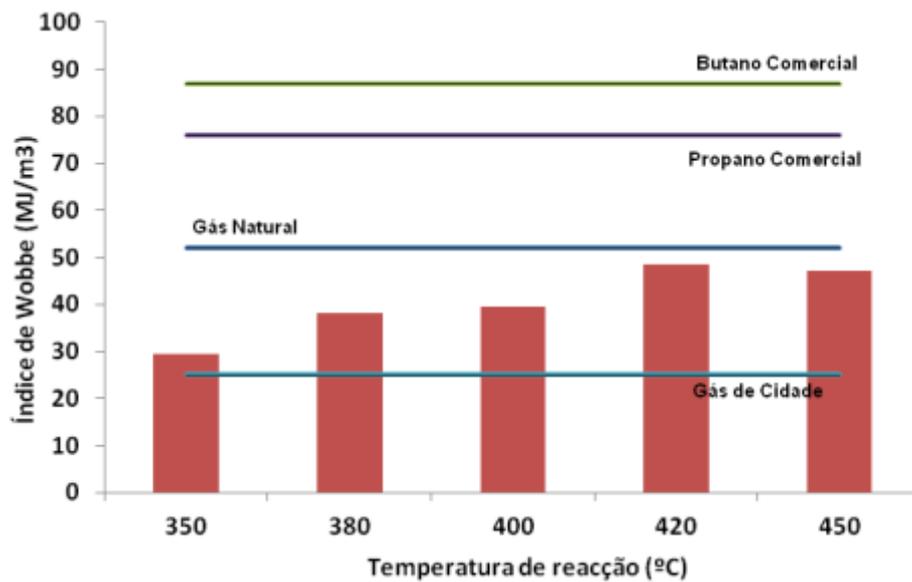


Figura 4.55: Variação do IW com a temperatura de reação.

Em relação aos líquidos produzidos, pode verificar-se na Figura 4.56 e na Figura 4.57 que o aumento da temperatura de reação favoreceu a formação de compostos líquidos decantados mais leves (curva de destilação mais próxima da gasolina e conseqüentemente maior proporção de primeiros destilados e menor proporção de resíduo da destilação).

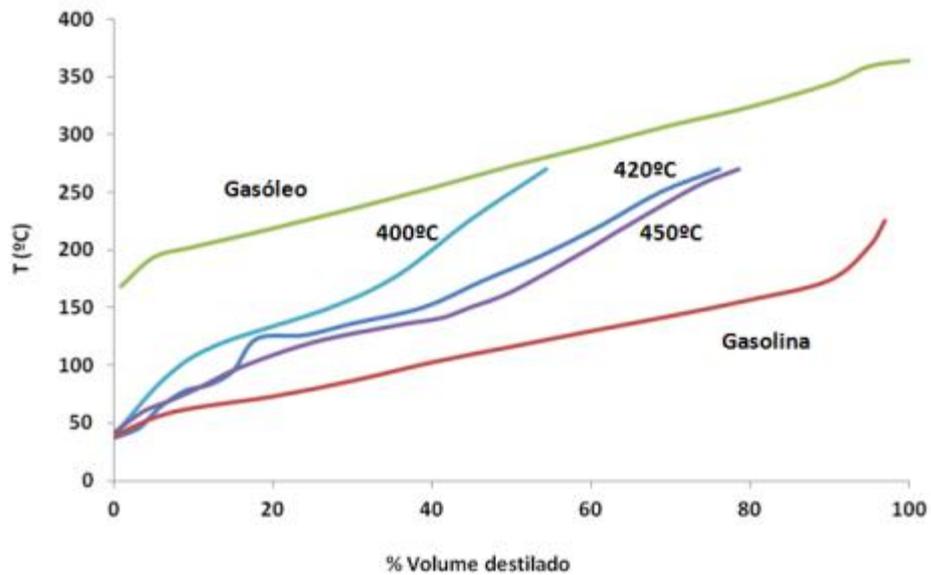


Figura 4.56: Efeito da temperatura de reação na destilação da fração líquida.

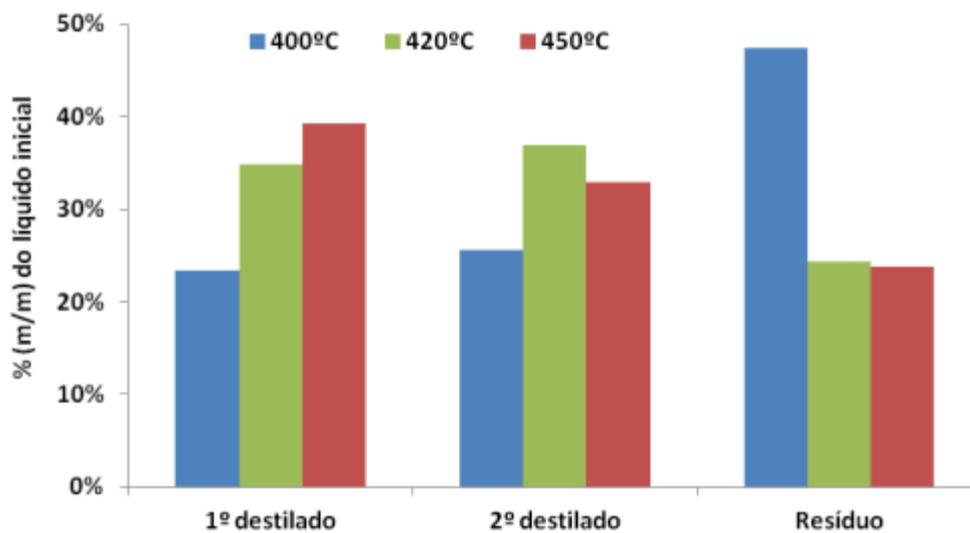


Figura 4.57: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados a diferentes temperaturas de reação.

Pode observar-se na Figura 4.58 o efeito da temperatura na composição dos produtos líquidos.

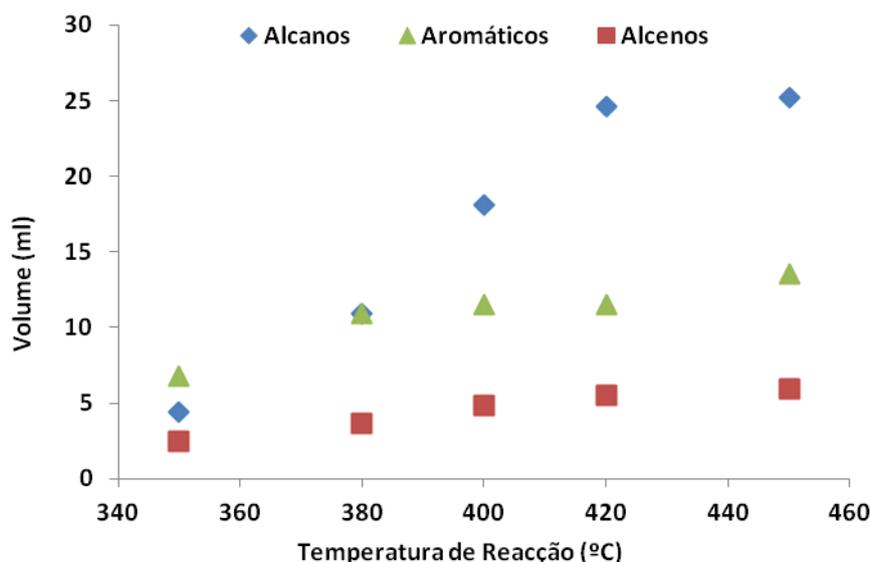


Figura 4.58: Efeito da variação da temperatura de reação na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.

Segundo os resultados obtidos, o aumento da temperatura da reação promoveu a produção de todas as classes de compostos analisadas, mas em maior escala dos alcanos, que a partir de 380°C são os compostos principais, originando assim líquidos mais ricos em alcanos a temperaturas superiores a 400°C.

De acordo com a Figura 4.59, este aumento de produção de alcanos deveu-se à maior formação destes compostos na gama de  $C_4$ - $C_{15}$  para as temperaturas mais elevadas. A estas temperaturas poderá existir energia suficiente para quebrar as cadeias maiores (observadas principalmente no ensaio realizado a 380°C – gama  $C_{16}$ - $C_{25}$ ) em moléculas mais pequenas.

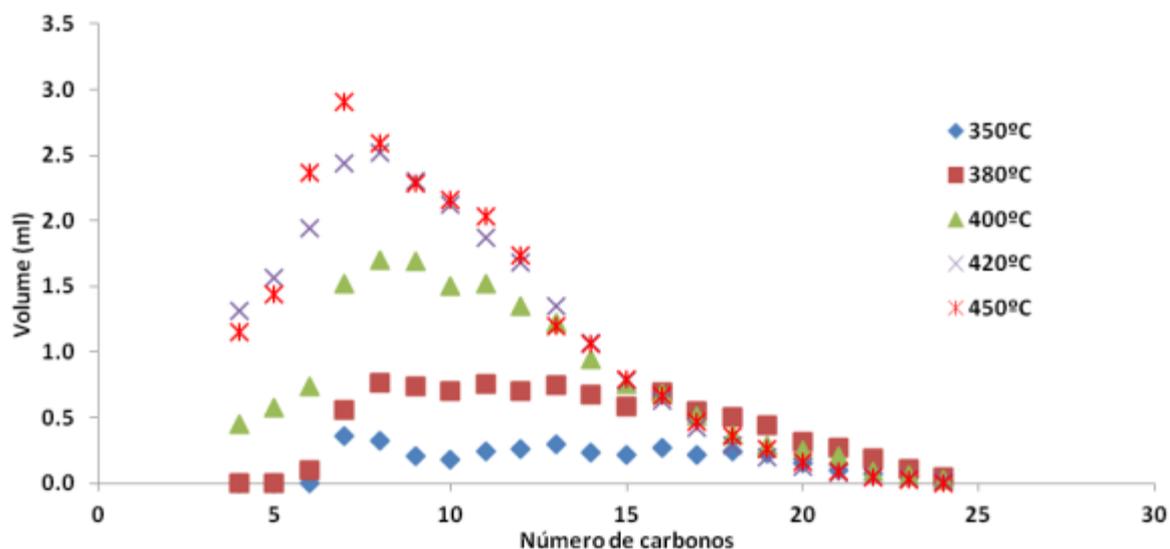


Figura 4.59: Efeito da temperatura de reação na produção de alcanos lineares.

O tolueno, etilbenzeno e em menor grau, os xilenos e o cumeno foram os compostos aromáticos cuja formação mais aumentou com a temperatura (Figura 4.60).

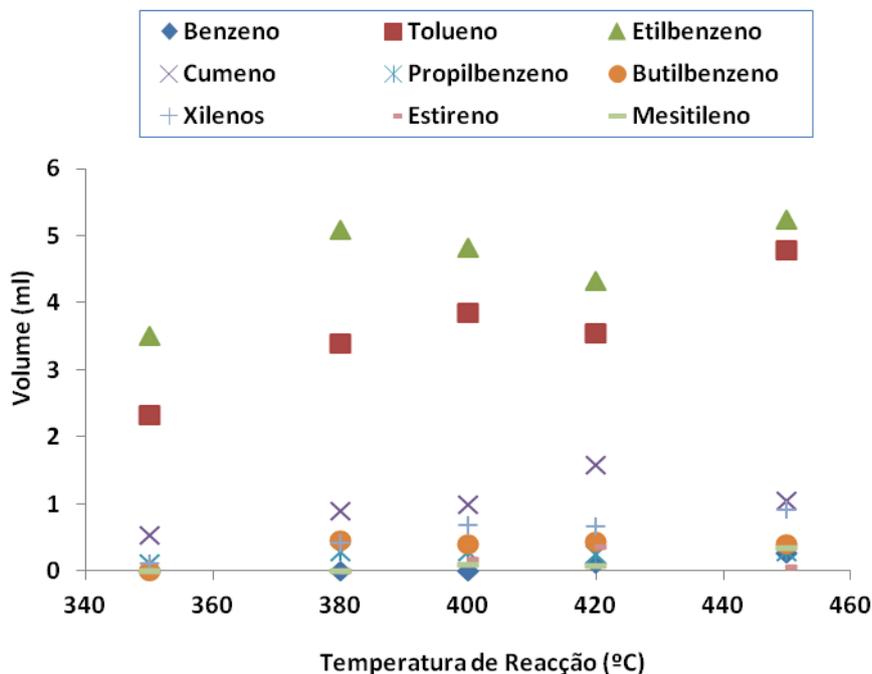


Figura 4.60: Efeito da temperatura de reação na produção de compostos aromáticos.

Em relação à formação de alcenos, pode verificar-se na Figura 4.61 um padrão semelhante ao dos alcanos, embora em menor quantidade. De novo, o aumento da temperatura conduziu a um aumento da conversão dos alcenos mais pesados nos mais leves.

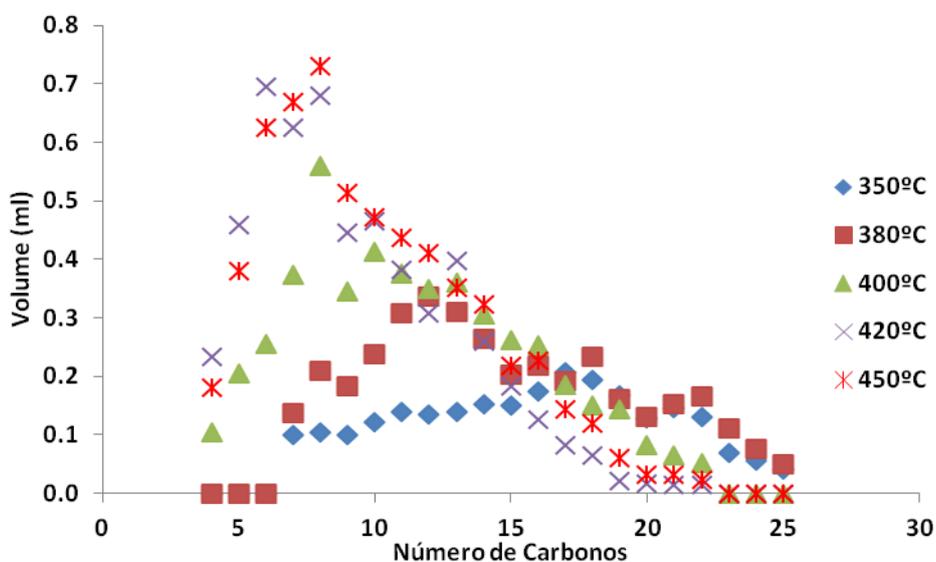
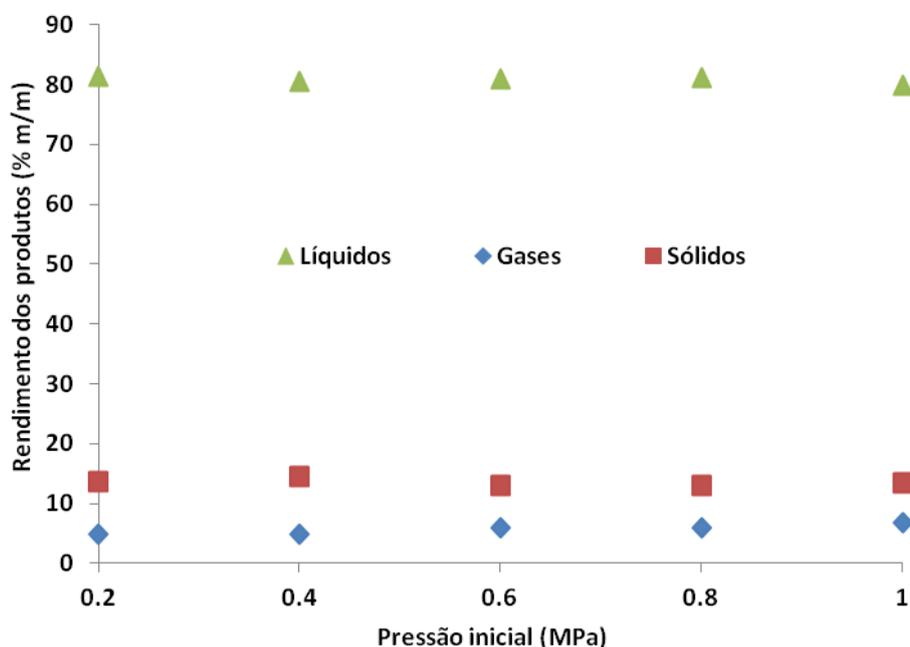


Figura 4.61: Efeito da temperatura de reação na produção de alcenos.

Da análise destes resultados optou-se por selecionar uma temperatura de reação de 420°C, por se ter observado um efeito semelhante ao do tempo de reação. Com efeito, quando se aumentou a temperatura de 400°C para 420°C houve um ligeiro decréscimo da produção de líquidos totais, mas obteve-se maior quantidade de líquidos decantados e estes líquidos apresentaram muito menor proporção de resíduo da destilação. Por outro lado, a utilização da temperatura mais elevada (450°C) não resultou em melhorias nestes parâmetros pelo que não se justificou o uso desta temperatura.

#### 4.3.4 *Efeito da pressão inicial de ensaio*

Para estudar o efeito da pressão inicial foram realizados vários ensaios em que se variou este parâmetro e se fixaram os valores de tempo e temperatura de reação e da composição da mistura. Os valores utilizados para estes parâmetros foram os resultantes da seleção efetuada nos ensaios anteriores (20 minutos, 420°C, 10% de pinho, 10% de borracha de pneus, 45% de PE, 13% de PS e 22% de PP) e fez-se variar, desta vez, a pressão inicial de 0,21 MPa até 1,03 MPa. Como se pode observar na Figura 4.62, a pressão inicial não pareceu influenciar significativamente os rendimentos dos produtos. Observou-se um pequeno acréscimo na produção de gases com o aumento da pressão inicial, efeito que foi posteriormente verificado também nos ensaios realizados para o Plano Fatorial de Ensaios (capítulo 4.4).

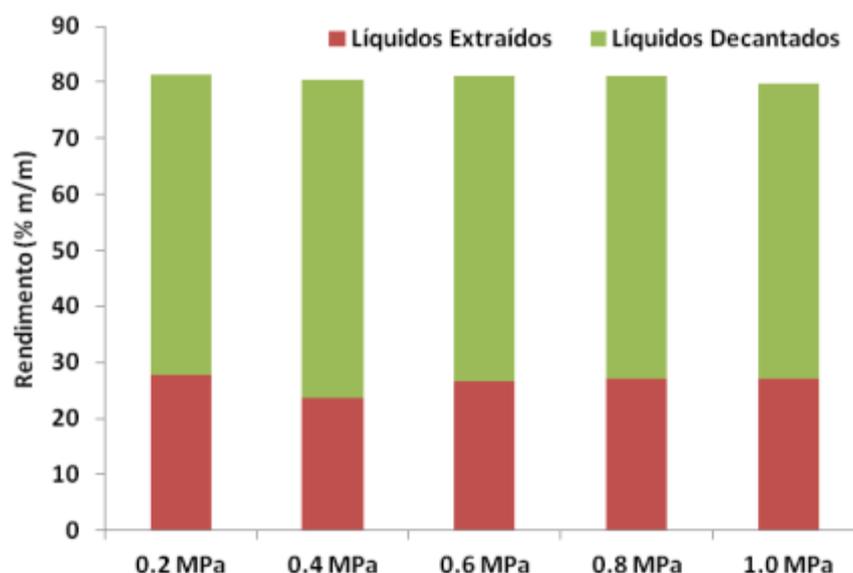


**Figura 4.62:** Variação do rendimento das três frações, com cinco pressões iniciais diferentes. Tempo e temperatura de reação otimizados (20 minutos e 420°C, respetivamente) e composição da mistura reacional de resíduos: 10% pinho, 10% borracha de pneus, 45% PE, 14% PS e 21% PP.

O efeito da pressão inicial na pirólise dos três tipos de plásticos individualmente foi também estudado por Costa [78]. A autora chegou à conclusão que este parâmetro não influenciava os

rendimentos dos produtos obtidos pela pirólise de PS e de PP, mas notou um aumento da fração de líquidos produzidos pela pirólise de PE (com diminuição dos compostos gasosos), quando a pressão aumentou de 0,14 para 0,41 MPa. Contudo, com o aumento da pressão inicial para 0,93 MPa, o rendimento dos líquidos diminuiu (com aumento dos gases). Miranda observou um ligeiro aumento da produção de líquidos e de gases com a pressão, em detrimento da produção de sólidos, na pirólise de uma mistura com 30% de borracha de pneus, 20% de PE, 30% de PP e 20% de PS [115].

A variação da pressão inicial também não pareceu influenciar a proporção de líquidos decantados/extraídos (Figura 4.63).



**Figura 4.63: Efeito da pressão inicial na proporção de líquidos decantados/extraídos.**

Da análise dos resultados obtidos sobre a variação da composição da fração gasosa com a pressão inicial (Figura 4.64) conclui-se que a pressão inicial não provocou uma alteração significativa da composição dos gases. Os principais produtos gasosos formados foram sempre o metano (cerca de 30% v/v), e o etano (cerca de 20%) e a sua concentração não variou significativamente com o aumento da pressão inicial. A pressão inicial também não pareceu afetar a percentagem volúmica de cada classe dos compostos (Figura 4.65).

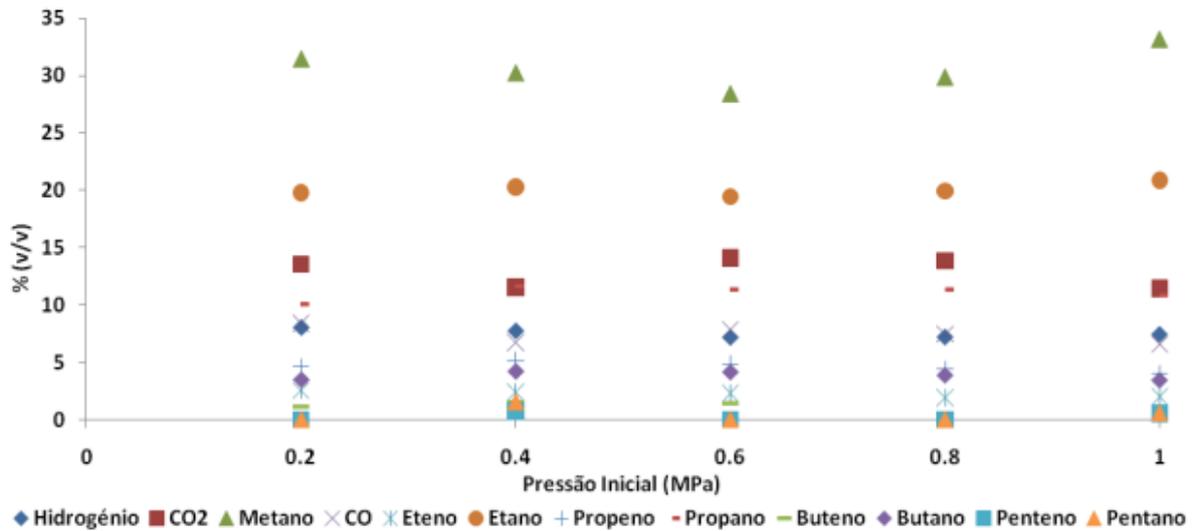


Figura 4.64: Efeito da pressão inicial na composição dos produtos gasosos.

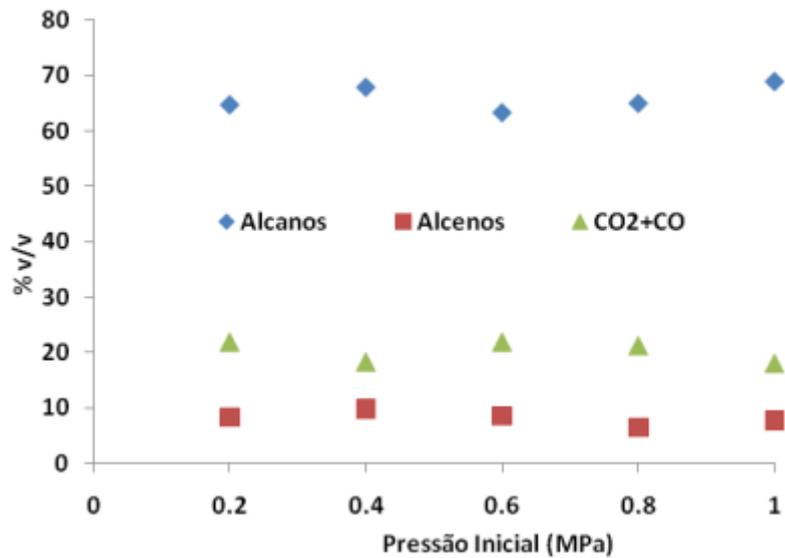


Figura 4.65: Efeito da pressão inicial na distribuição dos compostos gasosos, agrupados por classes, em percentagem volúmica.

Contudo, se analisarmos a massa produzida de cada gás (Figura 4.66) pode verificar-se um pequeno aumento da produção dos alcanos com a pressão, efeito que se torna mais visível ao agrupar os compostos por classes (Figura 4.67).

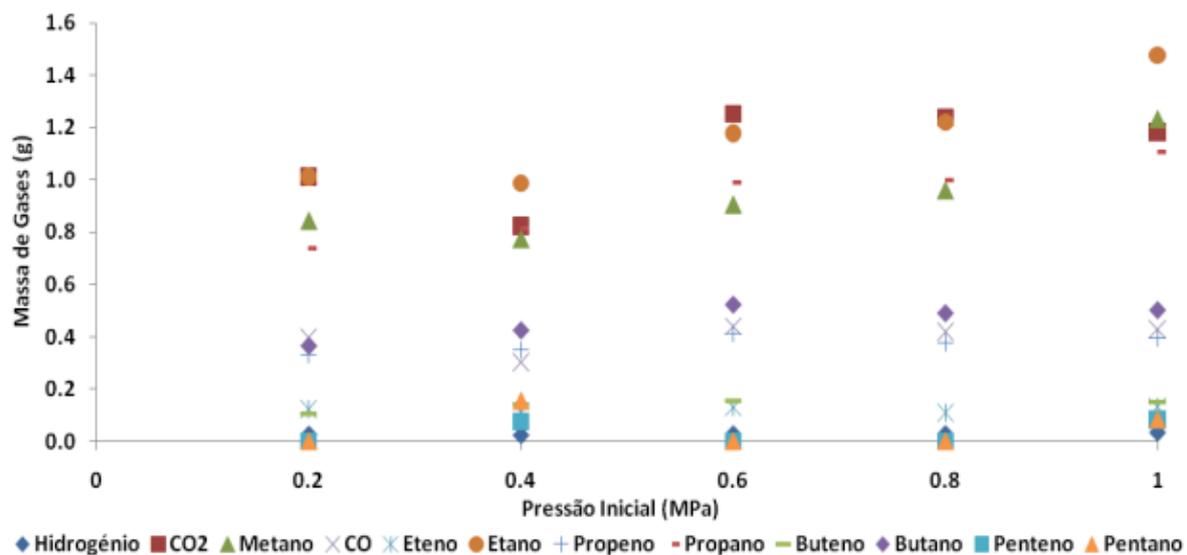


Figura 4.66: Efeito da pressão inicial na produção dos compostos gasosos, em massa.

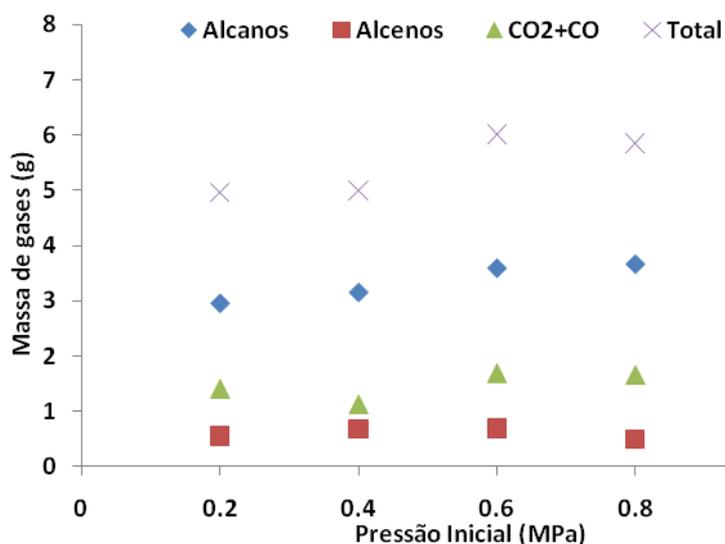


Figura 4.67: Efeito da pressão inicial na produção dos compostos gasosos, agrupados por classes.

Murata et al. [54] observaram um efeito semelhante na pirólise de PE num reator descontínuo, em que os principais gases produzidos foram também metano, etano, propano mas também propeno.

O conteúdo energético dos gases formados manteve-se praticamente constante com o aumento da pressão inicial (Figura 4.68 e Figura 4.69).

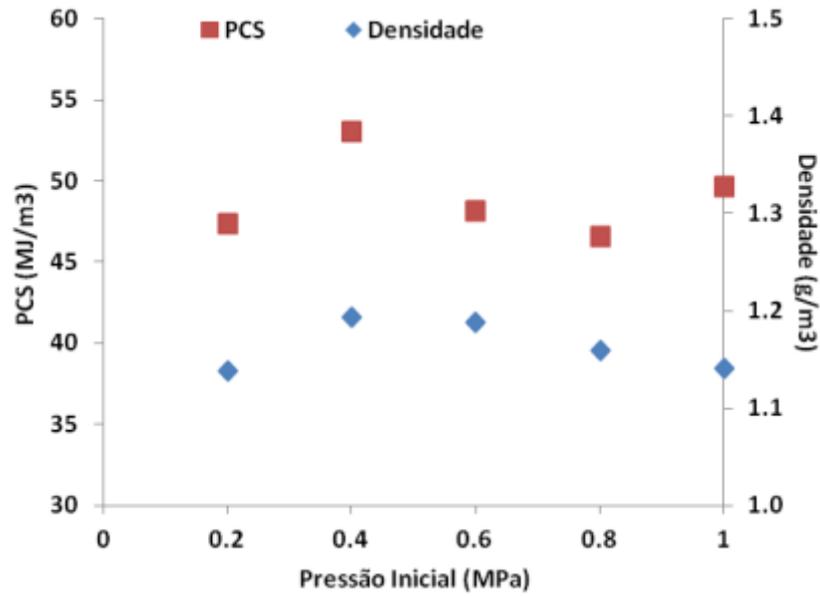


Figura 4.68: Variação do PCS e da densidade dos gases com a pressão inicial.

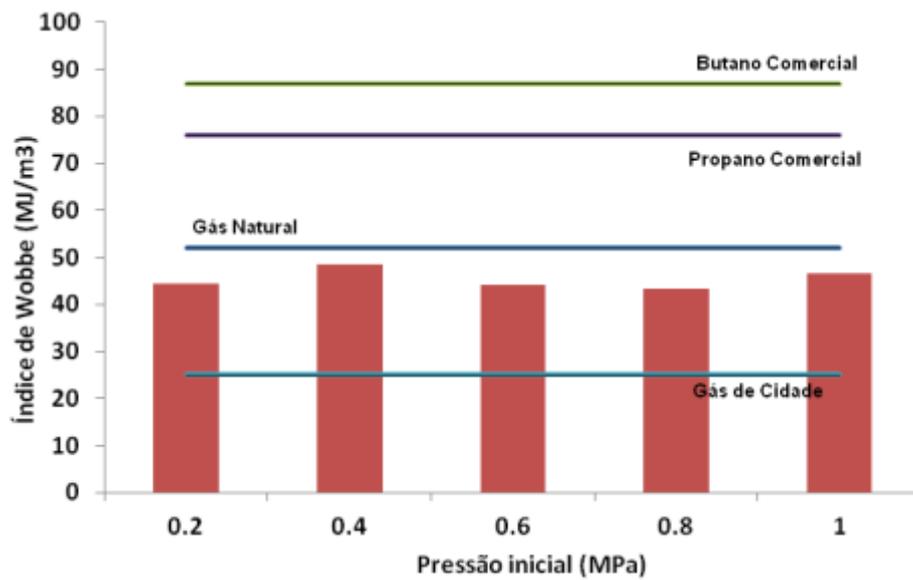


Figura 4.69: Variação do IW com a pressão inicial.

A pressão inicial não pareceu exercer um efeito significativo quer na forma das curvas de destilação (Figura 4.70) quer nas proporções dos destilados e resíduo (Figura 4.71).

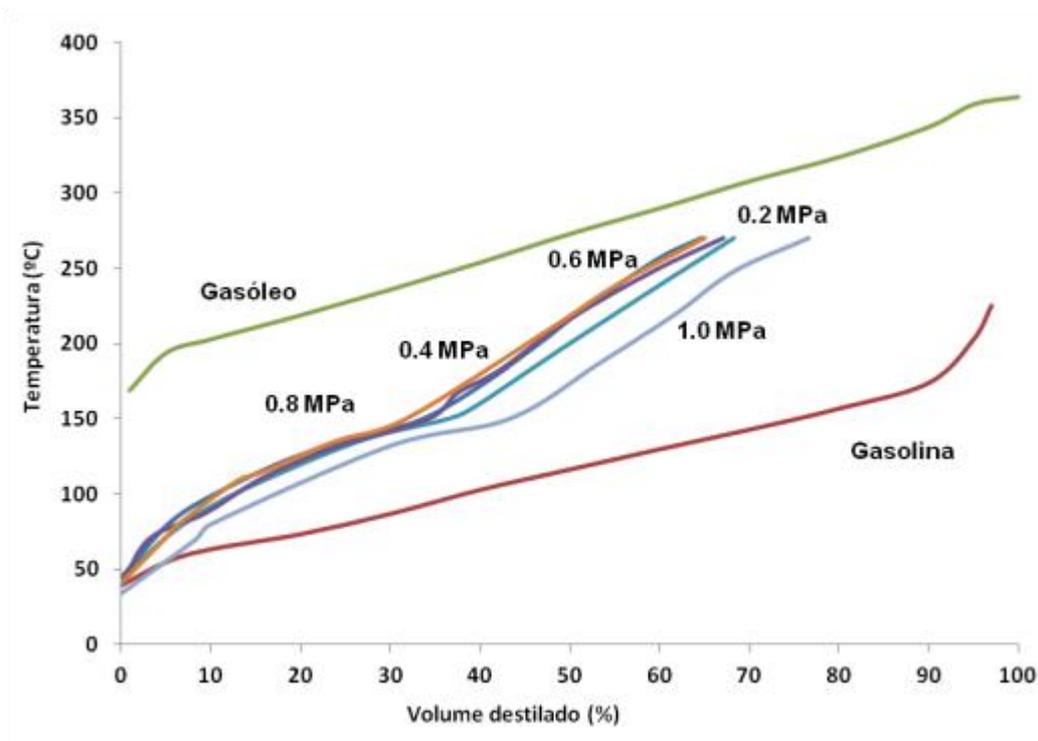


Figura 4.70: Curvas de destilação dos ensaios com variação da pressão inicial.

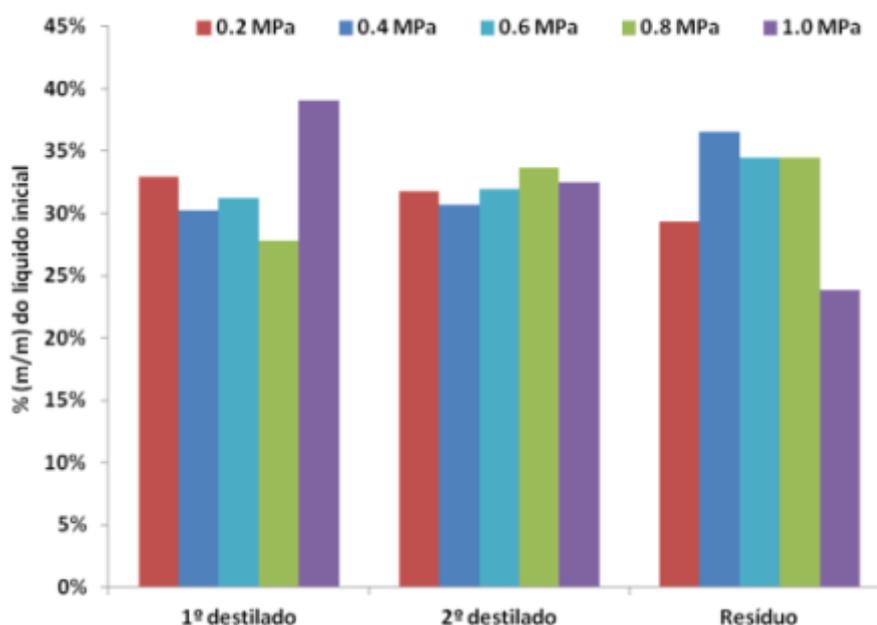


Figura 4.71: Proporções das três frações provenientes da destilação dos compostos líquidos decantados obtidos nos ensaios realizados utilizando diferentes pressões iniciais.

Como se pode observar na Figura 4.72 o aumento da pressão inicial parece provocar uma pequena diminuição da produção de alcanos e compostos aromáticos até ao valor de 0,8 MPa.

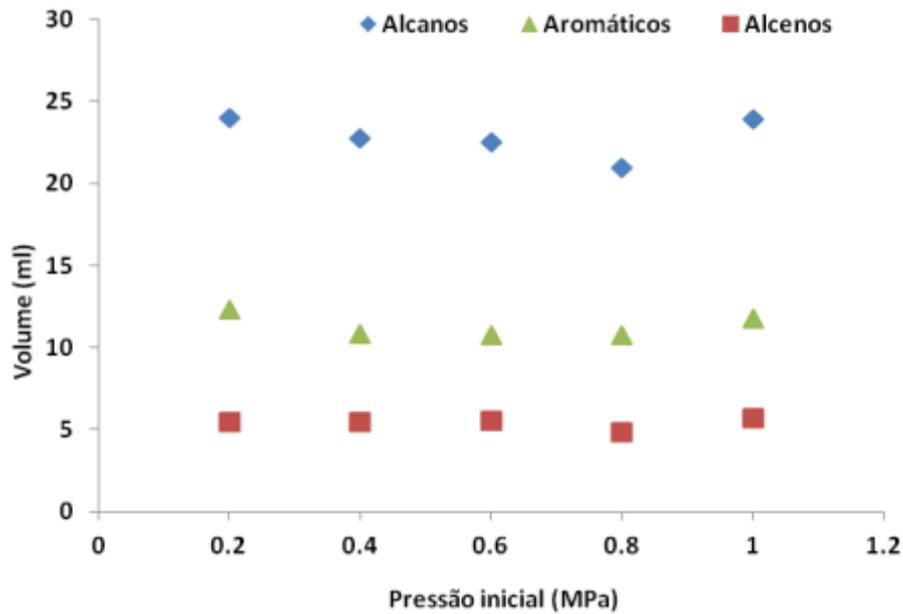


Figura 4.72: Efeito da variação da pressão inicial na composição dos produtos líquidos, agrupados por classes.

Podemos verificar-se na Figura 4.73 que a pressão inicial também não pareceu afetar significativamente a distribuição dos alcanos lineares.

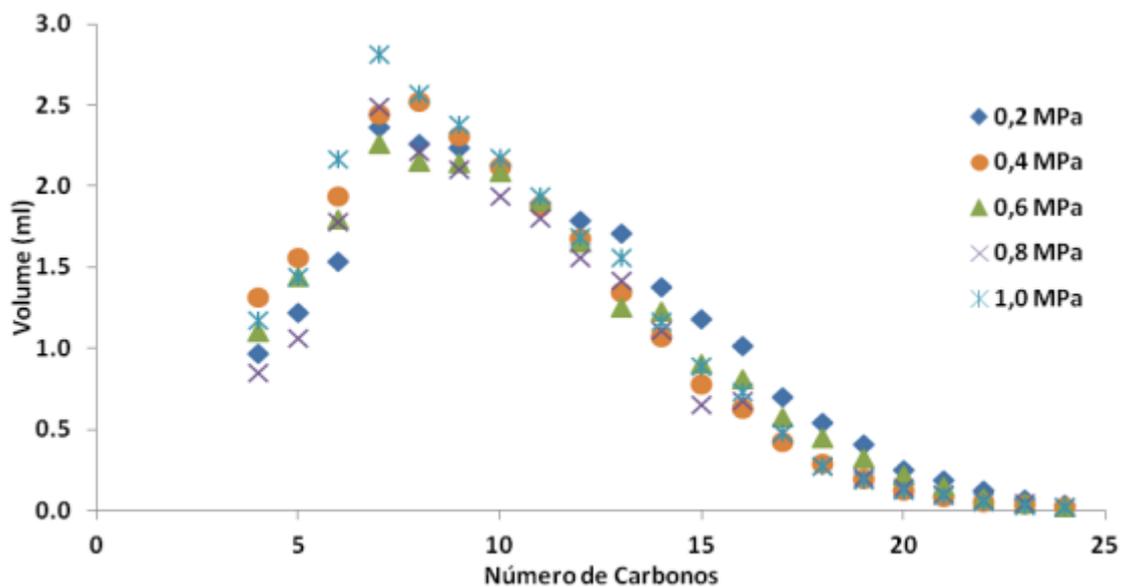


Figura 4.73: Efeito da pressão inicial na produção de alcanos lineares.

Costa [78] estudou o efeito da pressão inicial apenas na pirólise de cada plástico individualmente. A autora observou um aumento da concentração de alcanos lineares nos líquidos da pirólise de PE e de PS de 0,14 MPa para 0,41 MPa, seguida de uma diminuição da mesma quando utilizou uma pressão de 0,93 MPa. Na pirólise do PP o principal composto líquido obtido pela autora

foi o pentano, tendo os restantes sido obtidos em concentrações muito pequenas, e o aumento da pressão não teve efeito significativo na concentração dos alcanos.

O mesmo sucedeu para os compostos aromáticos (Figura 4.74) e para os alcenos (Figura 4.75).

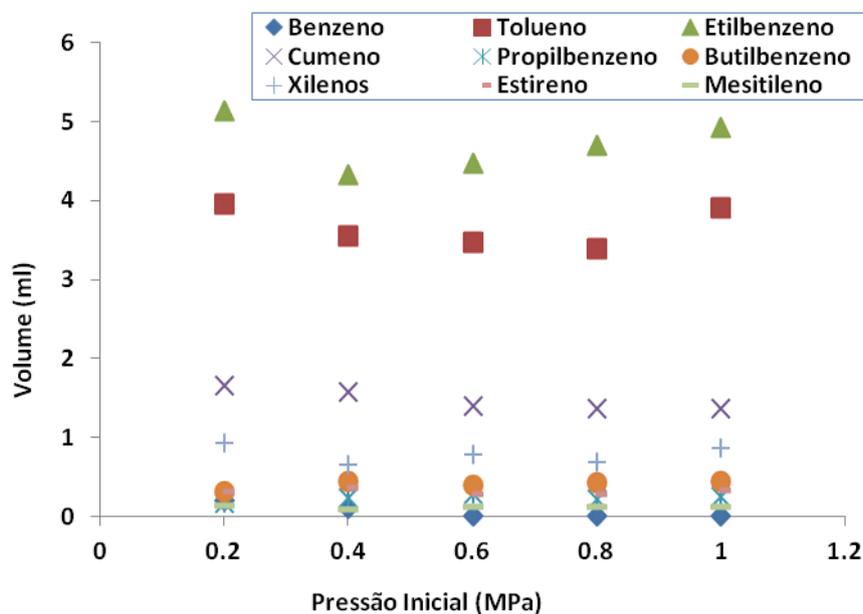


Figura 4.74: Efeito da pressão inicial na produção de compostos aromáticos.

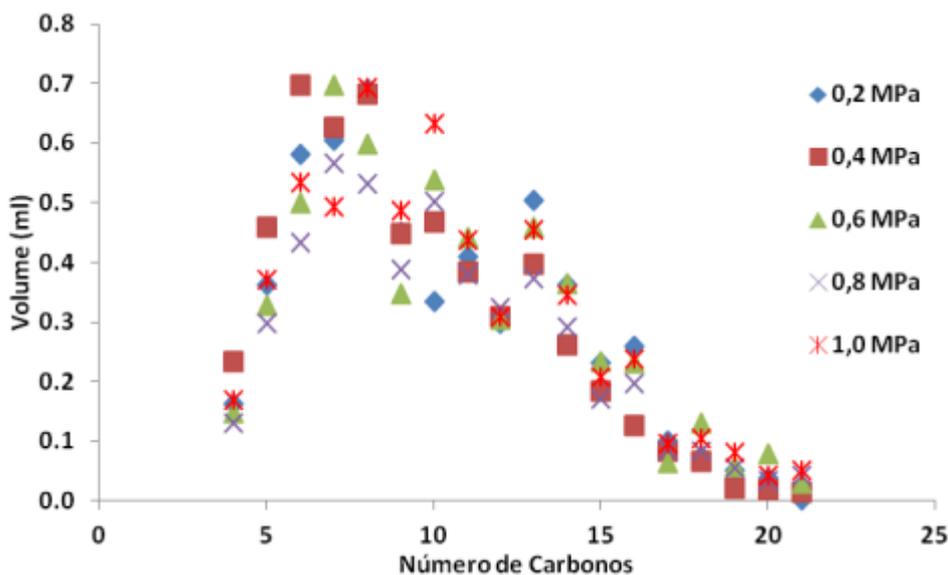


Figura 4.75: Efeito da pressão inicial na produção de alcenos.

Em relação aos compostos aromáticos, Costa apenas observou um efeito algo significativo no líquido da pirólise de PP, em que o aumento da pressão parece ter favorecido a formação de tolueno, mesitileno e xilenos, embora a concentração total de compostos aromáticos tenha sido pequena.

Costa também não observou um efeito significativo da pressão na concentração de alcenos dos líquidos da pirólise de PS, PE e PP, sendo que neste último o hexeno foi o composto formado maioritariamente, com os restantes alcenos a apresentarem pequenas concentrações.

Observou-se assim que, para além de não afetar a produção total de cada grupo de compostos, a pressão inicial também não influenciou a distribuição relativa dos compostos líquidos.

Devido à sua reduzida influência no processo (na instalação experimental utilizada neste estudo) optou-se por escolher uma menor pressão inicial baseada em motivos económicos (menor consumo de gás de inertização). Escolheu-se então utilizar a pressão de 0,42 MPa nos estudos cinéticos do processo (capítulo 4.6), por ter sido a pressão que resultou numa menor produção de CO e CO<sub>2</sub>.

### 4.4 Plano Fatorial de Ensaio

No sentido de avaliar de forma quantitativa o efeito das condições operatórias da pirólise e as suas interações na produção de líquidos (variável dependente), otimizando através de um método exato as condições de reação, foi aplicado um desenho estatístico de experiências a este sistema reacional. Utilizou-se a metodologia descrita na introdução (capítulo 2.6) e aplicaram-se as condições experimentais assim determinadas à mistura de resíduos previamente selecionada (80% plásticos, 10% borracha de pneus e 10% de pinho (capítulo 4.3.1)). Foram também ajustados modelos empíricos aos resultados experimentais através do método dos mínimos quadrados. A partir da análise dos gráficos de superfície de resposta gerados por estes modelos e depois da maximização pelo Método do Máximo Ascendente, definiram-se os valores ótimos dos fatores para maior produção de hidrocarbonetos no estado líquido. As frações gasosas e líquidas obtidas em cada ensaio foram analisadas por cromatografia e também comparadas com os combustíveis gasosos e líquidos utilizados atualmente a nível comercial e industrial, por intermédio do cálculo do *Índice de Wobbe*, Poder Calorífico Superior e de curvas de destilação.

#### 4.4.1 Variável dependente a maximizar

A relevância da maximização do rendimento mássico dos produtos líquidos obtidos no processo de pirólise justifica-se pela sua utilidade como combustível líquido ou como matéria-prima para a indústria. As frações gasosas e sólidas apresentam uma importância relativa, face à utilização dos líquidos, pelo que não foram consideradas na otimização do processo. Em paralelo, estudou-se também a influência das condições experimentais na produção da fração líquida obtida diretamente da autoclave no final da reação, por decantação, porque a extração dos líquidos presentes nos sólidos húmidos pode não ser viável economicamente em grande escala. Portanto, na discussão de resultados seguinte, o termo líquidos totais refere-se à soma dos líquidos decantados e dos líquidos provenientes da extração.

A otimização do rendimento líquido visa avaliar a influência dos fatores considerados (variáveis independentes), o tempo, temperatura e pressão de reação, permitindo uma melhor compreensão da química do processo de pirólise. Procurou-se ainda estabelecer uma relação entre os valores obtidos para a otimização dos fatores e as respetivas espécies químicas formadas.

#### 4.4.2 Primeiro Plano Fatorial

A Tabela 4.2 apresenta os intervalos selecionados para as variáveis independentes.

Para a temperatura de reação, estabeleceu-se o valor de 450°C como nível alto, sendo este o limite máximo de temperatura, considerando as características do reator utilizado para os ensaios que por motivos de segurança não permitia o uso de temperaturas mais elevadas. Por outro lado, um

nível baixo inferior a 350°C poderia não conduzir a bons resultados na formação das misturas líquidas de hidrocarbonetos.

A escolha dos valores de pressão inicial e tempo de reação resultou das conclusões obtidas nos ensaios preliminares (capítulo 4.3), considerando as limitações dos equipamentos periféricos (e.g. valor máximo permitido pelo redutor de pressão da garrafa de azoto) e os objetivos de obtenção de um rendimento máximo em produtos líquidos, através de um processo economicamente exequível.

**Tabela 4.2: Níveis dos fatores do primeiro plano fatorial de ensaios.**

Variável	Fator	Nível baixo ( $z_i = -1$ )	Ponto central ( $z_i = 0$ )	Nível alto ( $z_i = 1$ )
Temperatura (°C)	$x_1$	350	400	450
Pressão inicial (MPa)	$x_2$	0,21	0,62	1,03
Tempo de reação (min)	$x_3$	10	20	30

#### 4.4.2.1 Análise da resposta obtida

De acordo com a matriz de planeamento do fatorial  $2^3$  (Tabela 2.11) foram determinados os valores de cada fator, nos 12 ensaios a realizar.

A Tabela 4.3 apresenta a matriz de planeamento do plano fatorial, com os respetivos rendimentos mássicos de líquidos obtidos em cada ensaio. O maior rendimento de líquidos totais foi obtido quando se utilizaram a temperatura e a pressão no nível mais baixo e o tempo de reação no nível alto (Ensaio 5). Em contrapartida, o menor rendimento obteve-se no Ensaio 3, em que se usaram a temperatura e o tempo de reação nos níveis baixos e a pressão inicial no nível alto. Uma primeira leitura destes resultados aponta para o uso de um tempo de reação no nível alto, com a pressão inicial no nível baixo, para um melhor rendimento em líquidos. No entanto, é preciso considerar ainda a contribuição de todos os fatores e as suas respetivas interações.

Pode verificar-se também que não se produziram líquidos decantados quando se utilizou a temperatura mais baixa.

#### 4.4.2.1 Líquidos totais

Tal como foi referido no capítulo 2.6, o desvio experimental do plano fatorial foi estimado a partir dos ensaios realizados no ponto central. O desvio padrão obtido nestes ensaios foi de 1,1. O quociente entre o desvio padrão e a média dos rendimentos no ponto central indica-nos o valor estatístico do desvio padrão relativo ao erro, sendo neste caso de 1,3.

**Tabela 4.3: Matriz de planejamento do primeiro programa fatorial  $2^3$  com a resposta obtida em cada ensaio.**

ENSAIO	Variáveis Naturais			Fatores principais			Rendimento Líquidos	
	T(x <sub>1</sub> )	P(x <sub>2</sub> )	t(x <sub>3</sub> )	z <sub>1</sub>	z <sub>2</sub>	z <sub>3</sub>	Totais	Decantados
1	350	0,21	10	-	-	-	82,5	0,0
2	450	0,21	10	+	-	-	83,1	53,9
3	350	1,03	10	-	+	-	86,3	0,0
4	450	1,03	10	+	+	-	77,2	50,7
5	350	0,21	30	-	-	+	91,6	0,0
6	450	0,21	30	+	-	+	79,0	47,8
7	350	1,03	30	-	+	+	84,5	0,0
8	450	1,03	30	+	+	+	76,8	48,0
9	400	0,62	20	0	0	0	82,8	57,0
10	400	0,62	20	0	0	0	81,6	50,5
11	400	0,62	20	0	0	0	80,3	53,5
12	400	0,62	20	0	0	0	81,2	51,0

Prosseguindo com o ajuste de um polinômio de regressão aos dados experimentais, por meio do Método dos Mínimos Quadrados e, considerando todos os fatores em estudo, foi obtido o modelo expresso na equação (4.2), sendo  $Y_{t1}$  o rendimento dos líquidos totais pelo primeiro programa fatorial.

$$Y_{t1} = 82,2 - 3,7z_1 - 1,5z_2 + 0,3z_3 - 0,7z_1z_2 - 1,5z_1z_3 - 1,0z_2z_3 + 1,8z_1z_2z_3 \quad (4.2)$$

Portanto, segundo a equação (4.2), para se conseguir um maior rendimento dos produtos líquidos, devem-se utilizar os níveis baixo da temperatura de reação e da pressão inicial. O efeito do tempo de reação apresenta um valor positivo, embora pequeno, pelo que é o seu nível alto que produz mais líquidos. Os parâmetros que mais influenciaram a formação de compostos líquidos foram a temperatura de reação e a interação entre os três parâmetros.

Apesar de esta análise transmitir já algumas indicações sobre os níveis dos fatores mais convenientes para a maximização de produtos líquidos, não é o suficiente para assumir conclusões, uma vez que a interação entre os fatores apresenta efeitos significativos.

A Tabela 4.4 apresenta a análise da variância correspondente à regressão polinomial. São aqui definidos o erro experimental e a soma dos quadrados dos termos quadráticos puros (calculados através da expressão (2.33)) como componentes dos residuais. Estes termos permitem testar o ajuste do modelo polinomial à variabilidade da resposta observada. Apresenta-se a avaliação da significância da regressão, no respeitante ao total dos residuais, assim como os dados referentes à análise do erro experimental.

A soma dos quadrados dos termos de primeira ordem é superior à das interações, pois há uma grande contribuição de cada efeito independente.

A análise da significância dos termos quadráticos puros permite avaliar o ajuste do modelo polinomial. O grau de confiança obtido para o modelo, 99,1%, é consideravelmente alto, indicando um bom ajuste aos dados experimentais.

Foi ainda calculado o valor do coeficiente de correlação múltipla (equação (4.3)), que é outro indicador do ajuste do modelo de regressão polinomial aos dados experimentais. O valor obtido foi de 0,983, muito próximo de 1, indicando que o modelo proposto tem um bom ajuste aos dados experimentais, dispensando a necessidade de ajuste a um modelo quadrático ou a formulação de um novo plano fatorial de ensaios.

$$R^2 = \frac{SQ_{regressão}}{SQ_{total}} \quad (4.3)$$

**Tabela 4.4: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento líquido total do primeiro intervalo.**

<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>N</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>
<b>Regressão</b>	Termos 1ª ordem	126,2	3	42,1	37,9	99,31		
	Interações	54,8	4	13,7	12,4	96,69		
	<b>Total</b>	<b>181,0</b>	<b>7</b>	<b>25,9</b>	<b>23,3</b>	<b>98,72</b>	<b>16,1</b>	<b>99,12</b>
<b>Resíduos</b>	Termos quadráticos	3,1	1	3,1	2,8	80,71		
	Desvio experimental	3,3	3	1,1				
	<b>Total</b>	<b>6,4</b>	<b>4</b>	<b>1,6</b>				
<b>Total</b>		<b>187,4</b>	<b>11</b>					<b>R<sup>2</sup>: 0,983</b>

A avaliação efetuada até este ponto aponta para os níveis baixo da temperatura de reação e pressão inicial, e o nível alto do tempo de reação como a combinação de níveis mais apropriada para um melhor rendimento de líquidos. No entanto, estas indicações não consideram interações entre os fatores. Uma vez que temos interações significativas, é crucial uma análise mais cuidada. A avaliação de acordo com a Metodologia da Superfície de Resposta permite-nos chegar aos valores ótimos dos vários fatores, para a maximização da resposta.

As superfícies de resposta geradas pelo modelo proposto (equação (4.2)) são apresentadas de seguida. Os gráficos permitem uma visualização clara do efeito da variação dos níveis dos fatores na resposta observada. É possível avaliar a influência da interação entre cada dois fatores mantendo um dos fatores constante e fazendo variar os outros dois. Para cada fator constante são apresentados quatro representações diferentes das superfícies de resposta. Assim, o primeiro gráfico (a) é a representação em três dimensões do efeito dos outros dois fatores sobre o rendimento em estudo. O segundo gráfico (b) é uma planificação do primeiro (vista de topo). O terceiro gráfico (c)

#### 4. Discussão dos Resultados

retrata a influência do segundo fator para diferentes níveis do terceiro e o quarto (d) é a permuta destes dois fatores variáveis (d).

Mantendo fixo o tempo de reação e variando a temperatura e a pressão inicial é possível verificar nas superfícies de resposta o efeito da interação entre estas duas variáveis experimentais. Para todos os cinco tempos de reação definidos (Figura 4.76 a Figura 4.80), o aumento da temperatura diminuiu a produção de líquidos totais, e este efeito foi tanto mais pronunciado quanto maior foi a pressão inicial do ensaio. O aumento da pressão tem um efeito negativo na produção de líquidos de uma maneira geral (com a exceção do tempo de reação mais curto, a temperaturas mais baixas). Esta influência da temperatura e da pressão inicial tornou-se mais notória com o aumento do tempo de reação, com o rendimento de líquidos totais a variar entre cerca de 76 e 92% quando se usou o tempo máximo de 30 minutos.

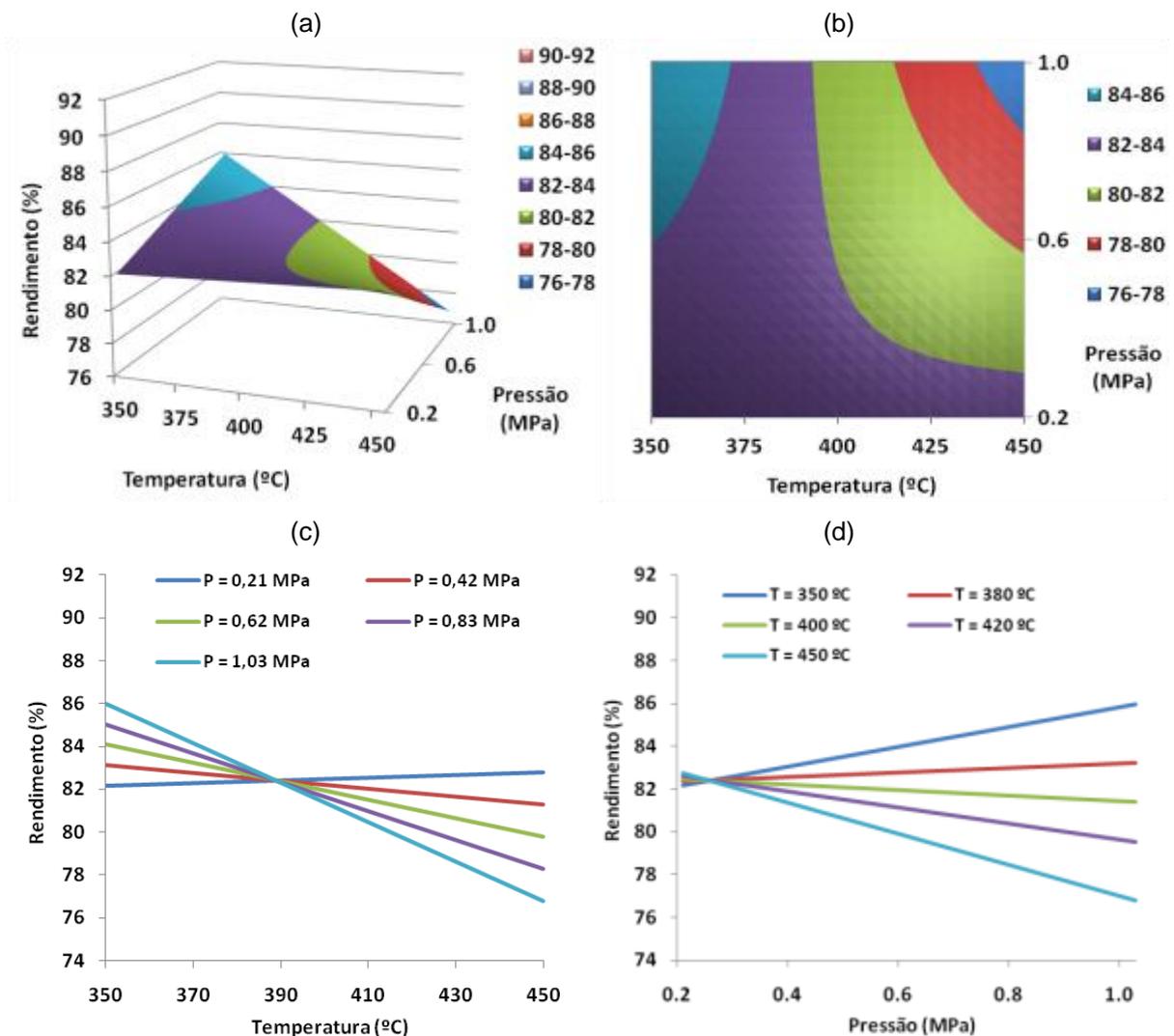


Figura 4.76: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Tempo de reação: 10 minutos.

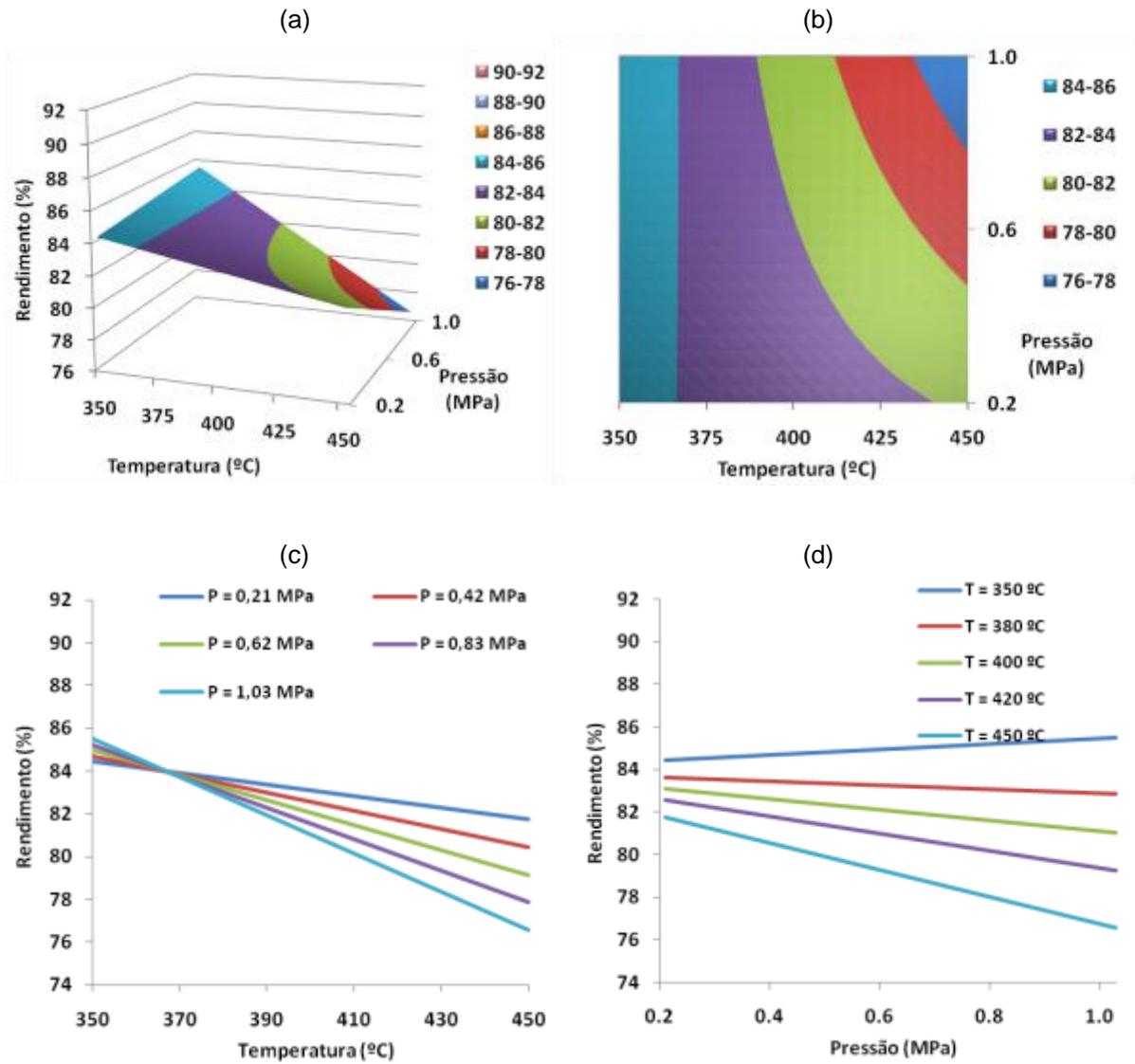
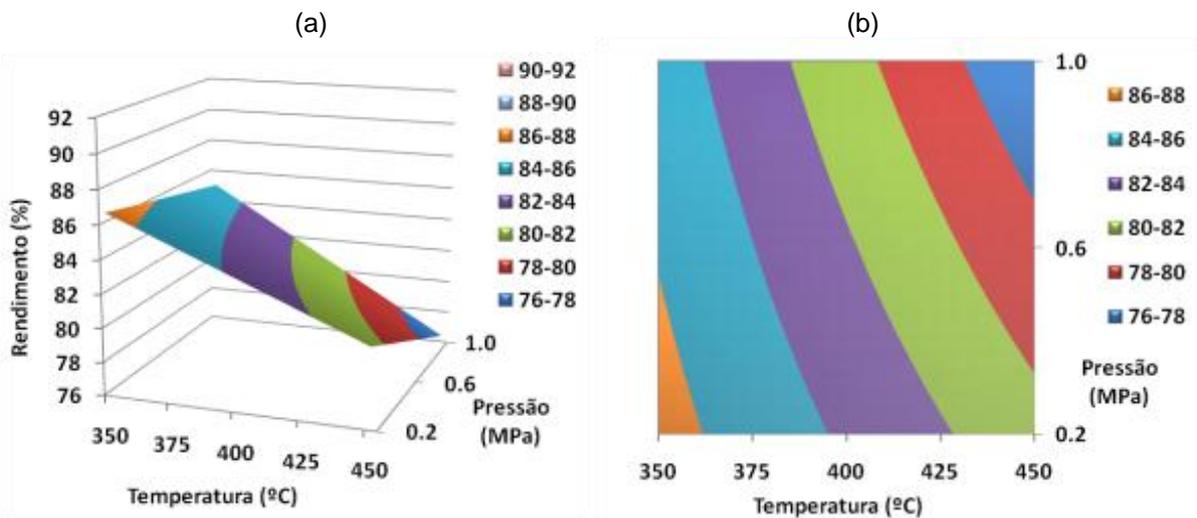


Figura 4.77: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Tempo de reação: 15 minutos.



4. Discussão dos Resultados

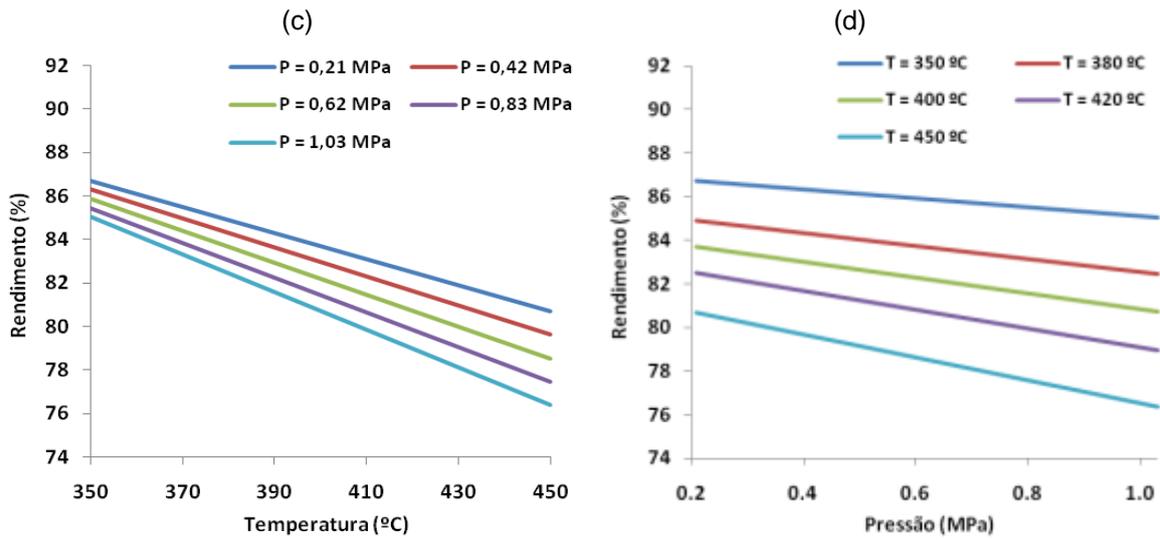


Figura 4.78: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Tempo de reação: 20 minutos.

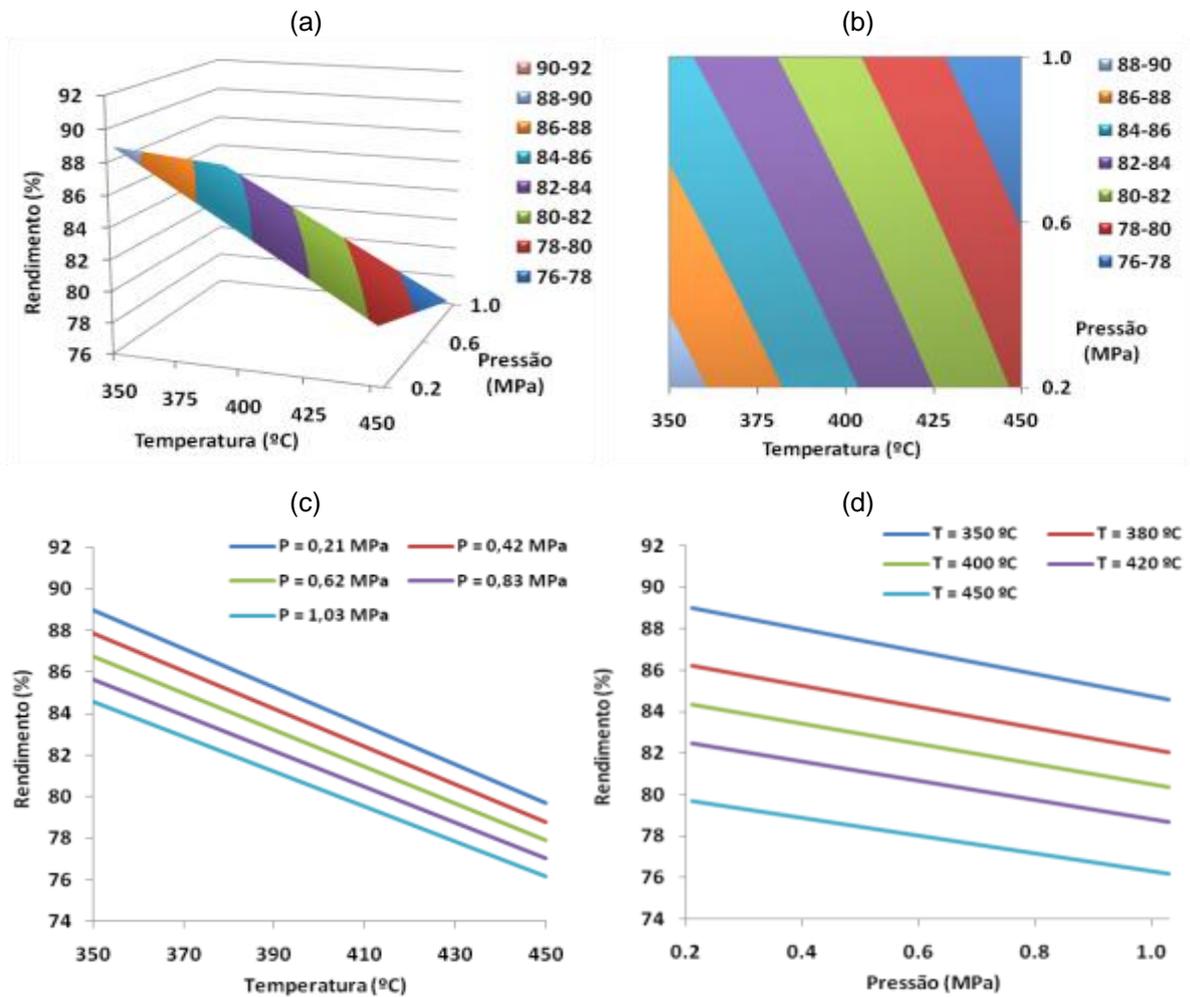


Figura 4.79: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Tempo de reação: 25 minutos.

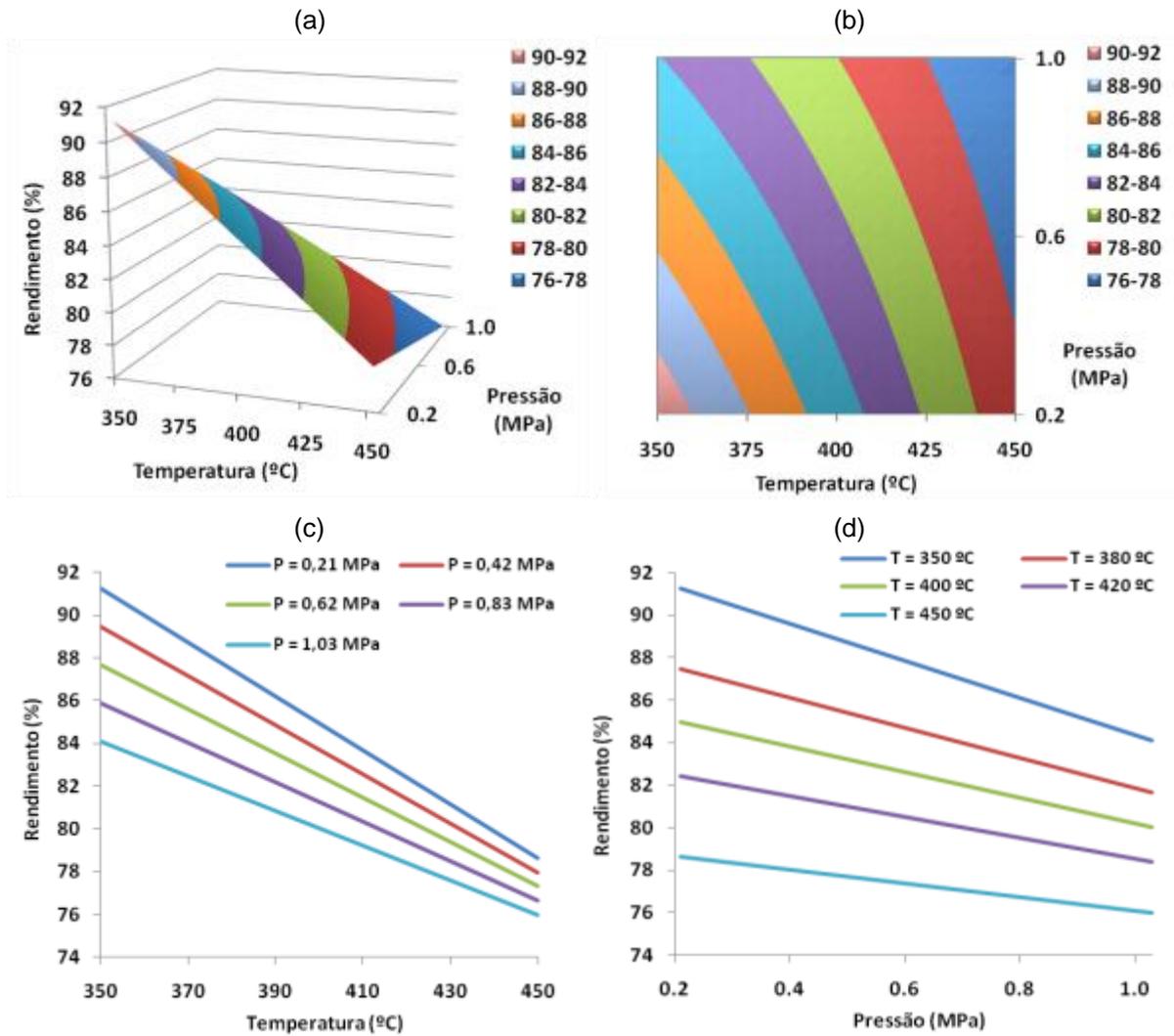


Figura 4.80: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Tempo de reação: 30 minutos.

O efeito do tempo e da pressão inicial é visível nas superfícies representadas nas Figura 4.81 a Figura 4.85, em que se fixou a temperatura de reação. Para a menor temperatura de reação, 350°C (Figura 4.81), o aumento do tempo de reação tem um efeito positivo (à exceção da pressão de 1,03 MPa), tanto maior quanto menor for a pressão utilizada. O aumento da pressão inicial é negativo para tempos de reação curtos mas torna-se positivo para tempos mais longos.

Para temperaturas de reação superiores a 380°C, o aumento da pressão inicial diminuiu sempre a formação de líquidos totais, qualquer que tenha sido o tempo utilizado. Com o aumento da temperatura de reação, o aumento do tempo de reação conduziu a uma diminuição de produção de compostos líquidos, especialmente para as pressões mais baixas, onde o efeito verificado a 350°C foi invertido.

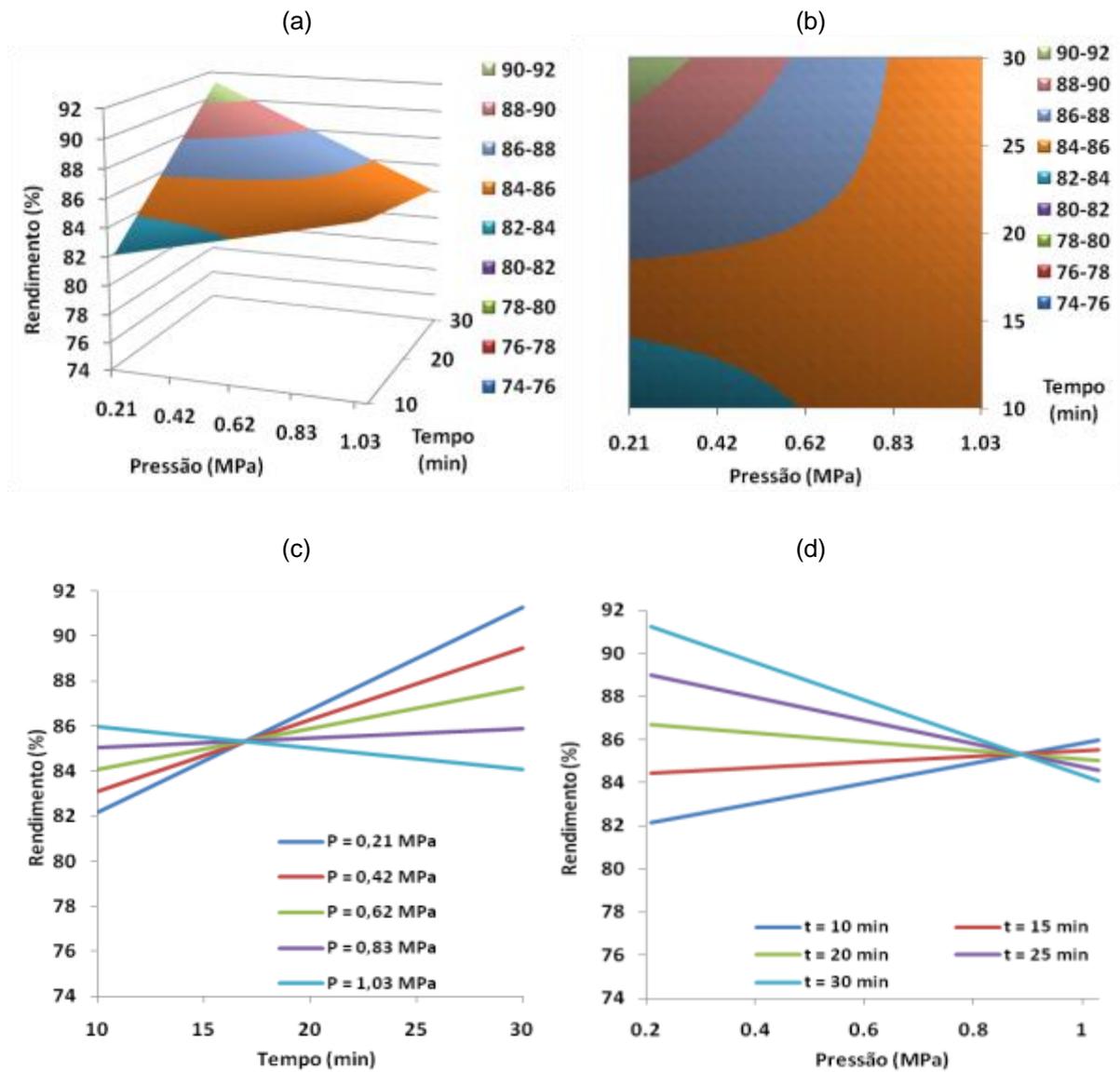
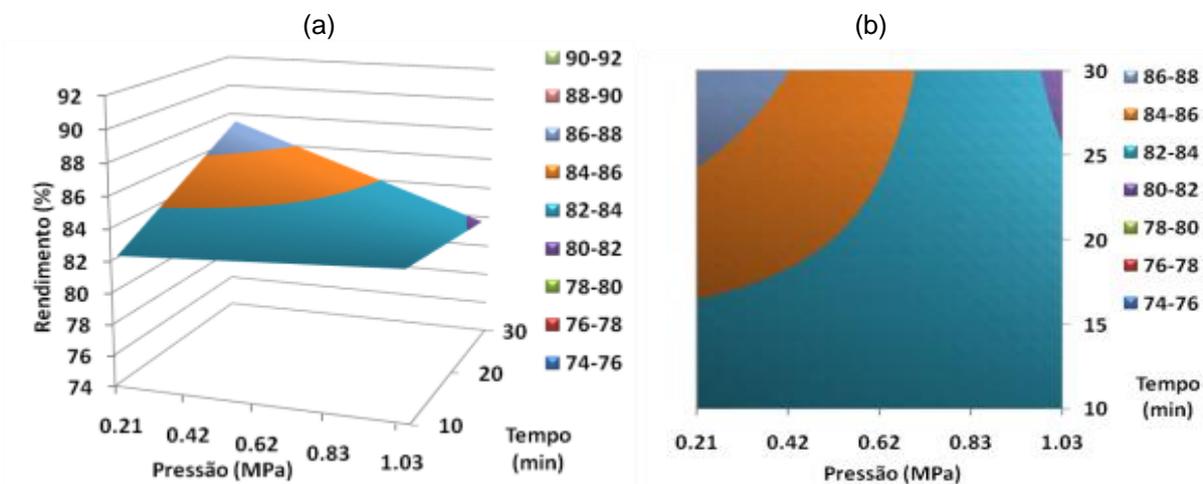


Figura 4.81: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 350°C.



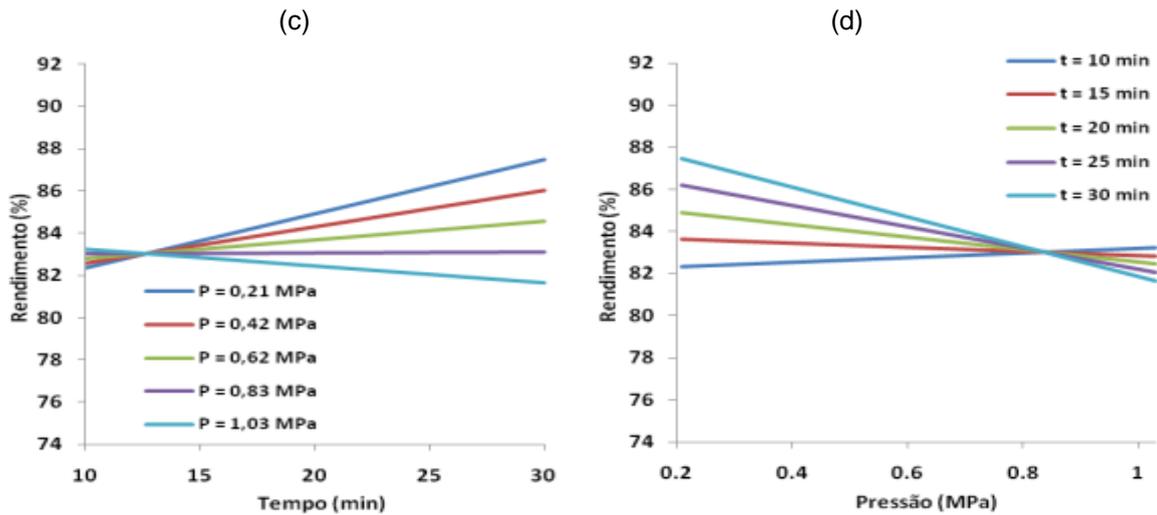


Figura 4.82: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 380°C.

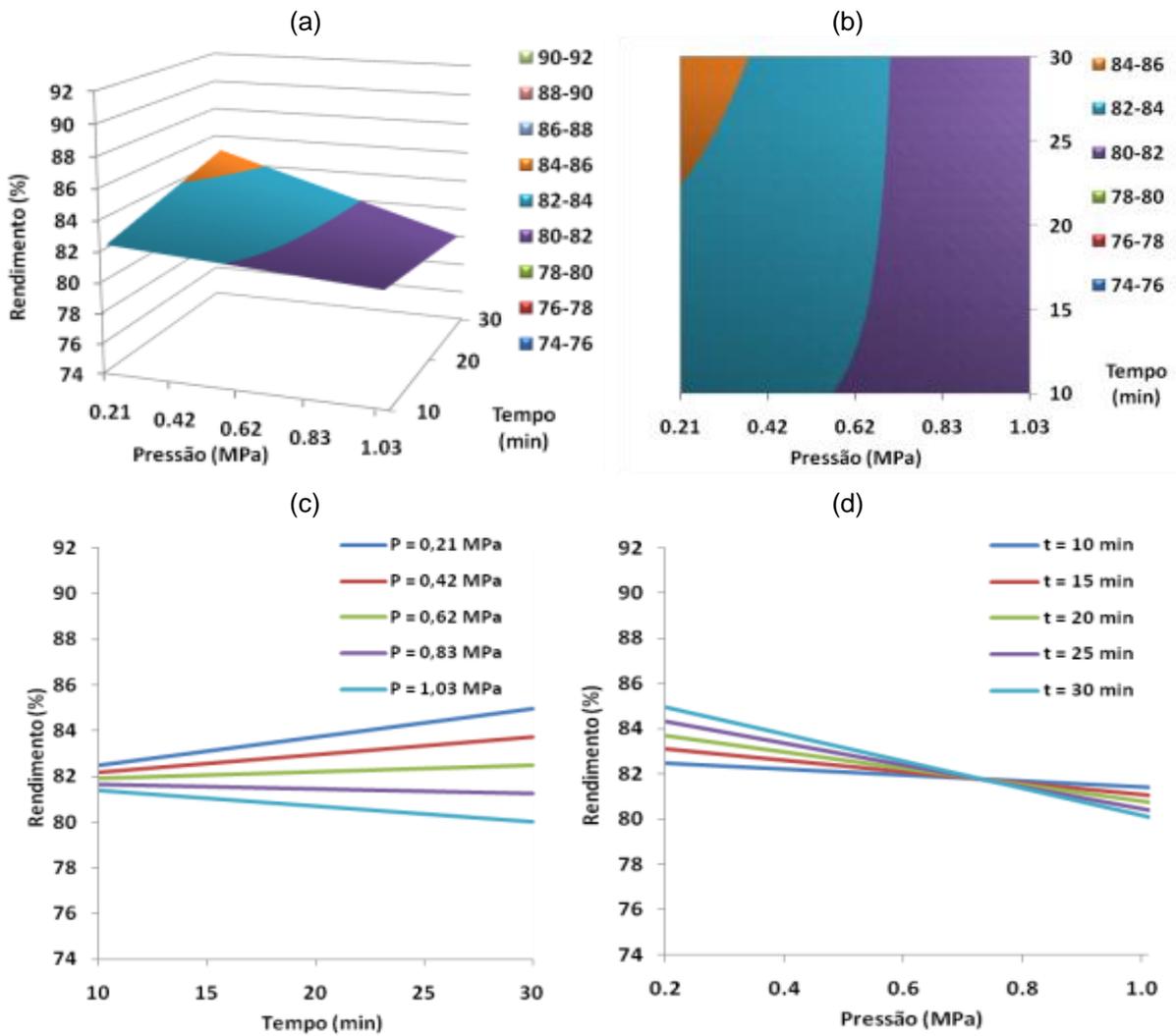


Figura 4.83: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 400°C.

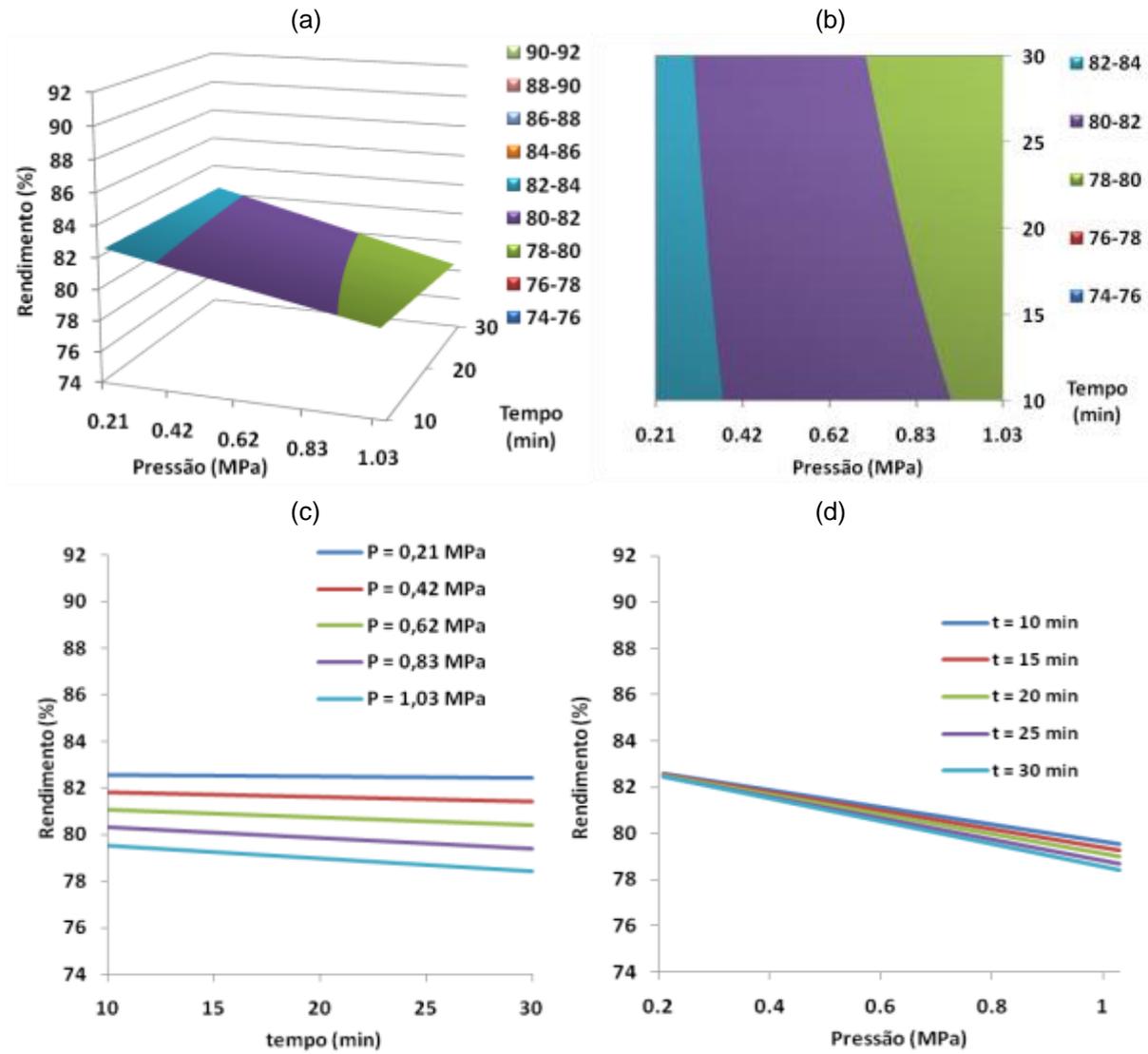
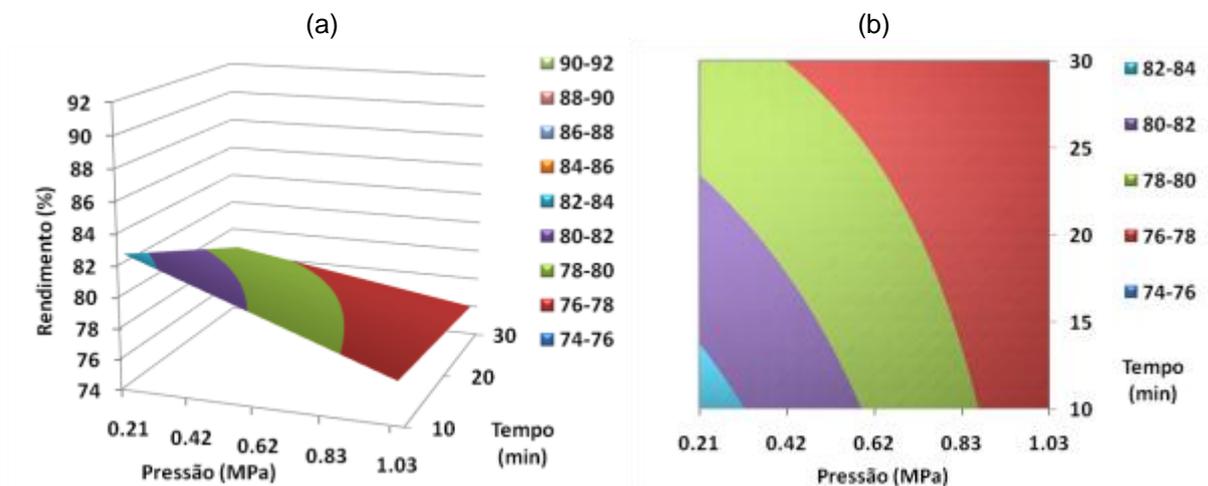


Figura 4.84: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 420°C.



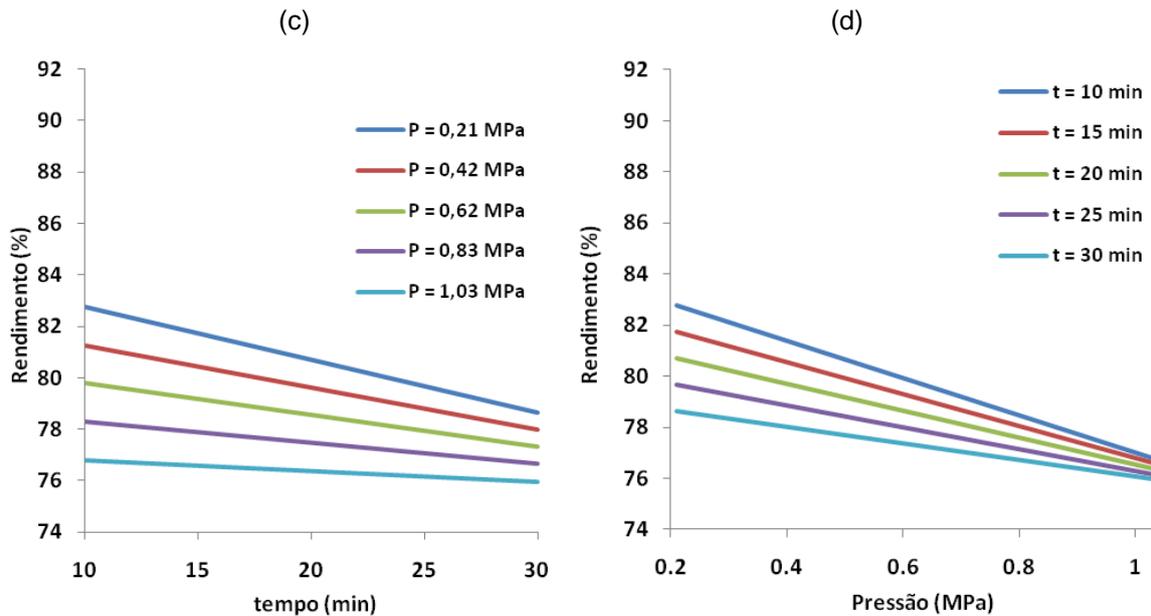
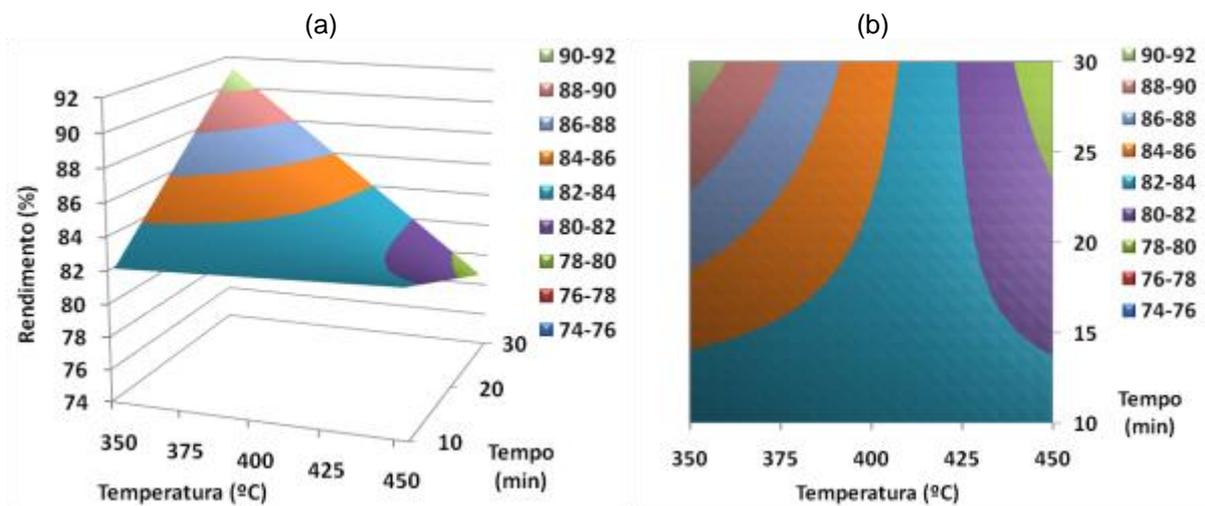


Figura 4.85: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação: 450°C.

Por sua vez, fixando a pressão inicial em cada conjunto de superfícies, podemos observar o efeito da temperatura e do tempo de reação (Figuras 4-86 a 4-90). Para as pressões iniciais mais baixas, o aumento do tempo de reação tem um efeito positivo utilizando temperaturas mais baixas e negativo para as temperaturas superiores. Contudo, este efeito do tempo de reação diminuiu quando se utilizaram as duas pressões mais altas (Figura 4.89 e Figura 4.90).

O aumento da temperatura de reação tem globalmente um efeito negativo, mais acentuado para maiores tempos de reação e para pressões mais baixas.



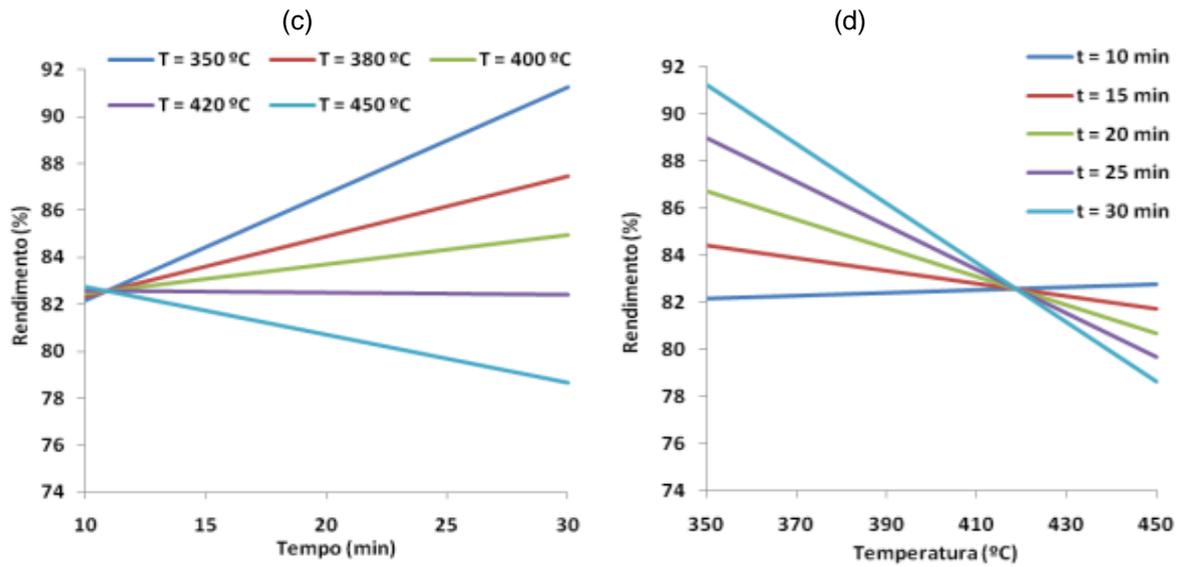


Figura 4.86: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,2MPa.

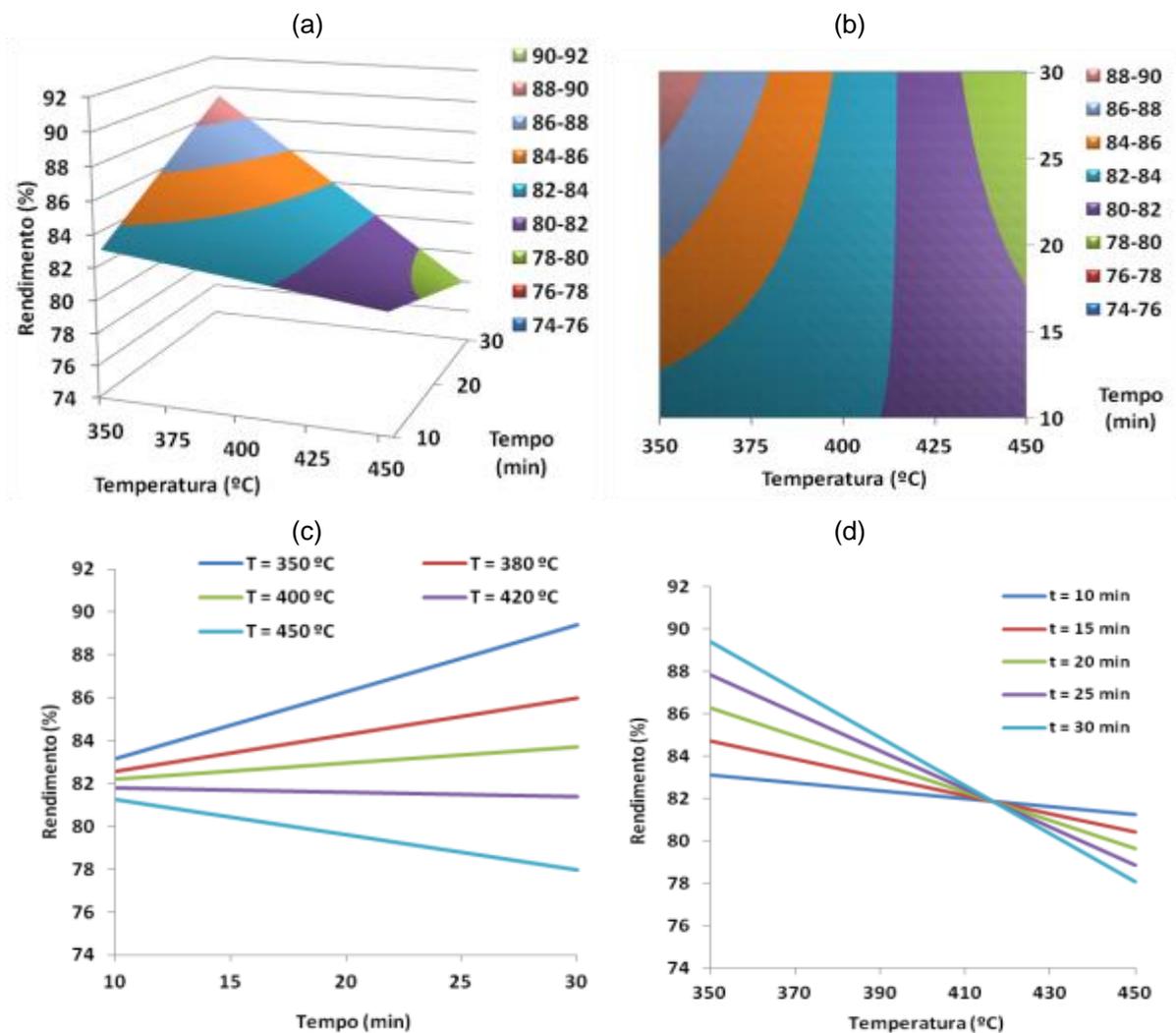


Figura 4.87: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,4MPa.

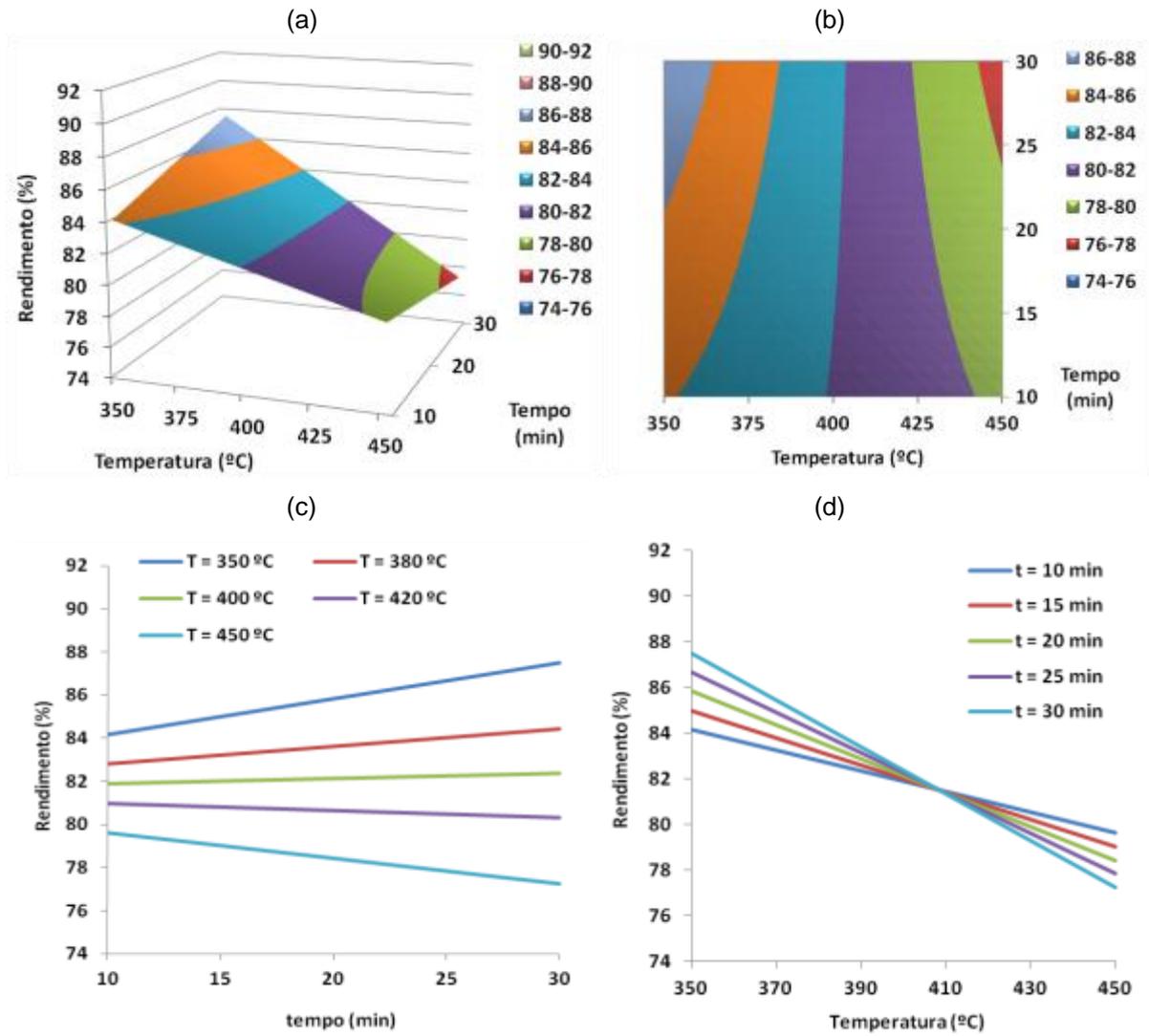
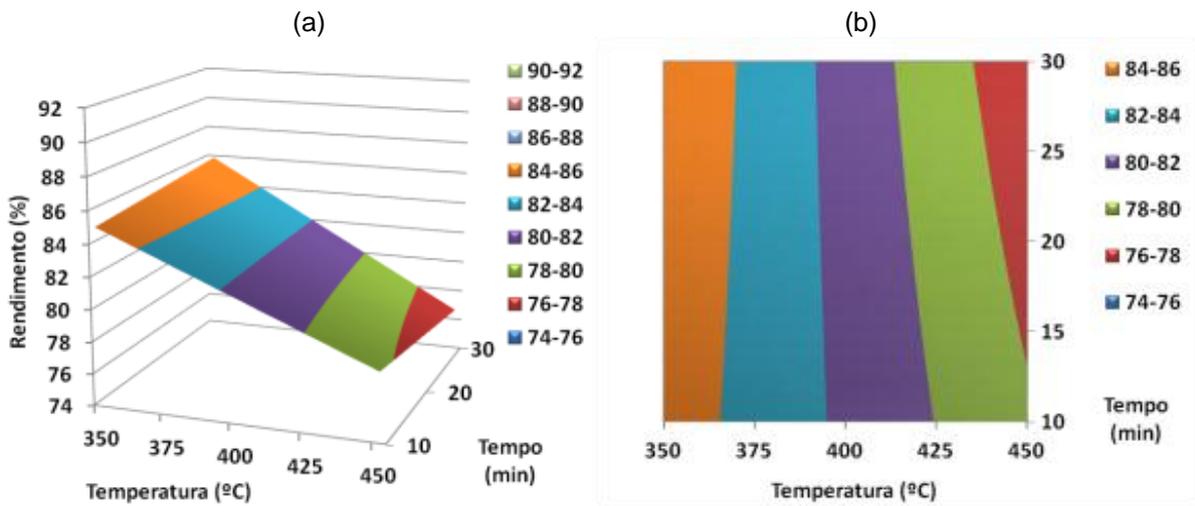


Figura 4.88: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,6MPa.



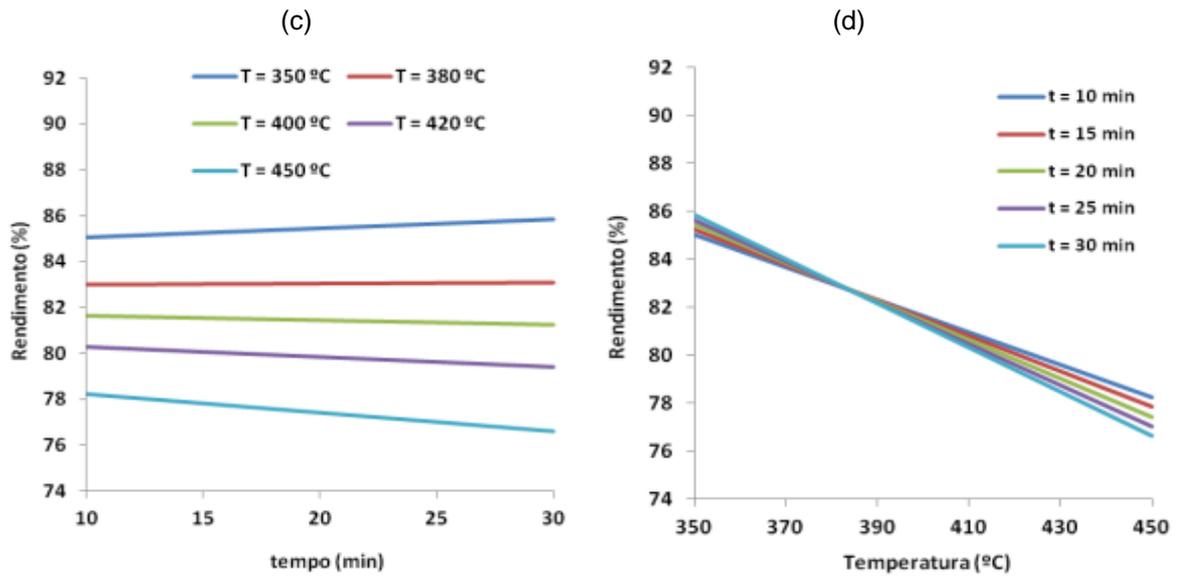


Figura 4.89: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 0,8MPa.

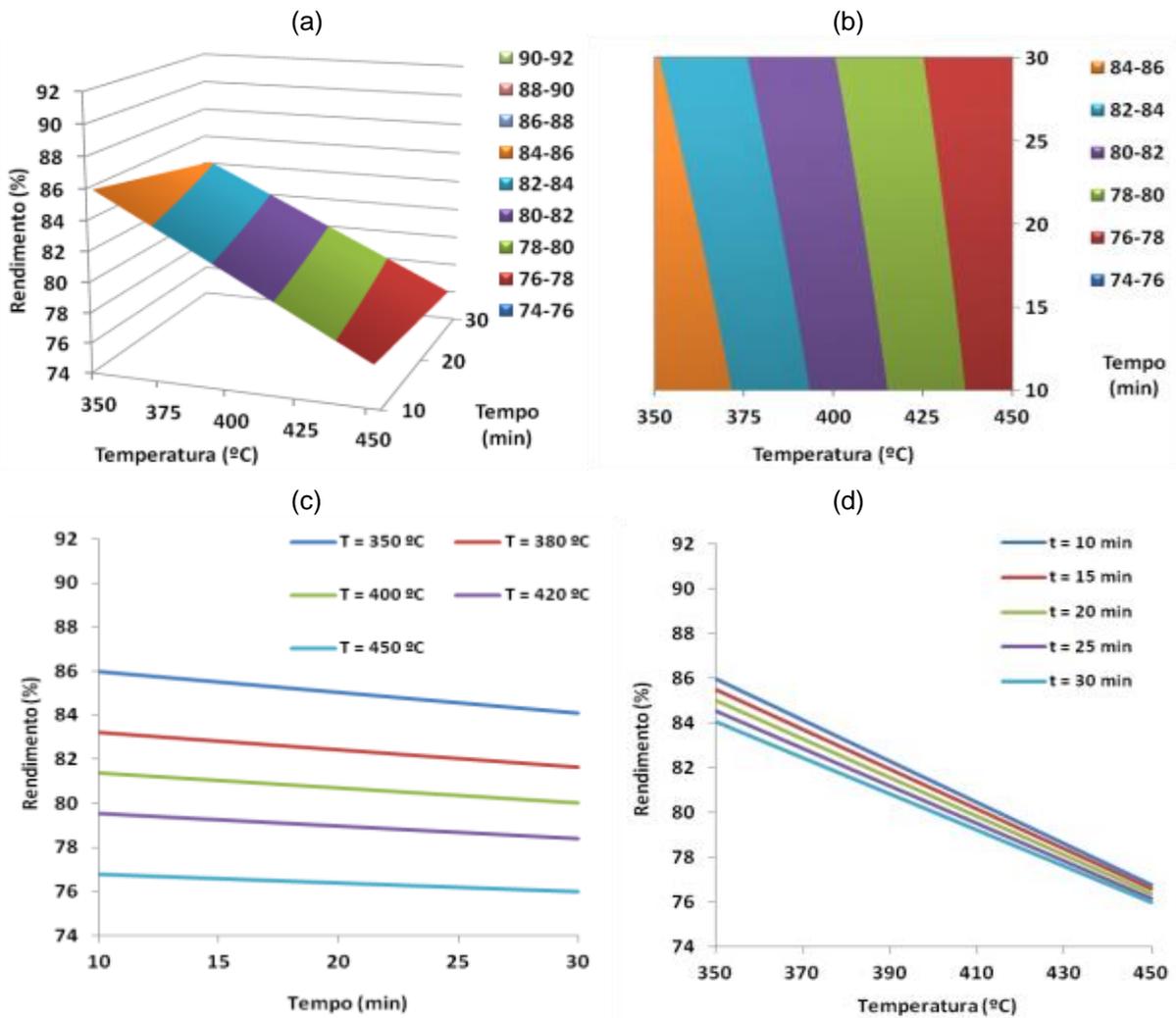


Figura 4.90: Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaio. Pressão inicial: 1,0MPa.

De acordo com as superfícies de resposta geradas pela modelação linear dos rendimentos em líquidos totais no primeiro plano fatorial, as condições ótimas para maximizar este rendimento seriam: 350°C, 0,2MPa e 30 minutos, que correspondem às condições do ensaio 5. O rendimento previsto pelo modelo foi de 91,2%, que apresenta um bom acordo com o obtido experimentalmente: 91,6%.

#### 4.4.2.2 Líquidos decantados

Como se pode observar na Tabela 4.3, nenhum dos ensaios realizados com a temperatura mais baixa (350°C) produziu líquidos decantados e a produção no ponto central foi semelhante à obtida quando se utilizou a temperatura mais elevada (450°C). Estes resultados sugerem não-linearidade do sistema, uma vez que a resposta do ponto central foi diferente da média de todos os ensaios, e em caso de comportamento linear a resposta no ponto central seria igual à média de todos os ensaios.

Esta falta de linearidade foi confirmada pelo baixo valor do coeficiente de correlação de um modelo de ajuste linear, e elevado residual de termos quadráticos (Tabela 4.5).

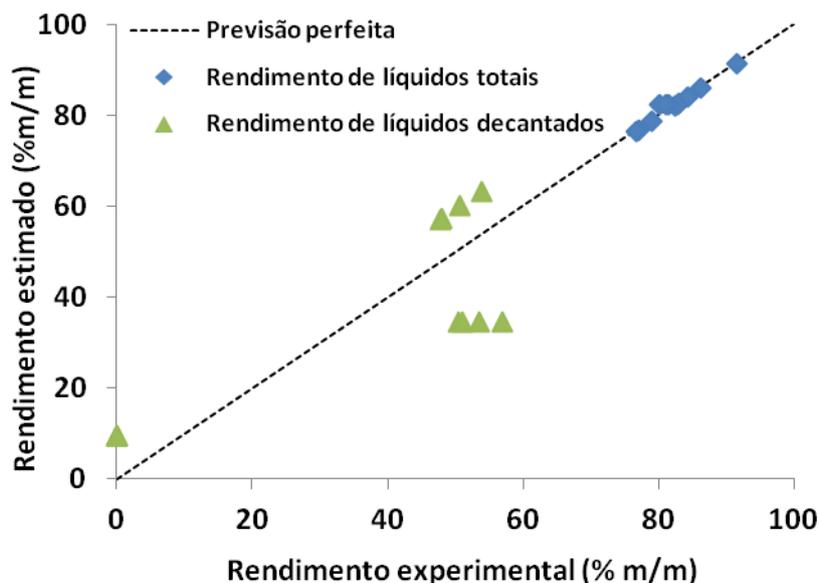
**Tabela 4.5: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento dos líquidos decantados do primeiro intervalo.**

<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>N</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>
<b>Regressão</b>	Termos 1ª ordem	5030,8	3	1676,9	189,8	99,94		
	Interações	13,7	4	3,4	0,4	19,11		
	<b>Total</b>	<b>5044,5</b>	<b>7</b>	<b>720,6</b>	<b>81,6</b>	<b>99,80</b>	<b>1,4</b>	<b>59,82</b>
<b>Resíduos</b>	Termos quadráticos	2083,2	1	2083,2	235,8	99,94		
	Desvio experimental	26,5	3	8,8				
	<b>Total</b>	<b>2109,7</b>	<b>4</b>	<b>527,4</b>				
<b>Total</b>		<b>7154,2</b>	<b>11</b>					<b>R<sup>2</sup>: 0,840</b>

O ajuste linear aos rendimentos dos líquidos decantados no primeiro intervalo ( $Y_{d1}$ ) conduziu à equação (4.4).

$$Y_{d1} = 34,4 + 25,1z_1 - 0,4z_2 - 1,1z_3 - 0,4z_1z_2 - 1,1z_1z_3 + 0,4z_2z_3 + 0,4z_1z_2z_3 \quad (4.4)$$

A Figura 4.91 mostra a diferença entre os ajustes pelo modelo linear dos rendimentos do primeiro intervalo: enquanto que os rendimentos estimados pelo modelo para os líquidos totais são muito próximos dos valores experimentais, o mesmo não acontece com os rendimentos estimados para os líquidos decantados, que se afastam muito do valor experimental, resultando no já referido baixo coeficiente de correlação.



**Figura 4.91: Comparação entre os rendimentos experimentais e os estimados pelo modelo linear no primeiro intervalo.**

As superfícies de resposta obtidas pelo modelo linear aplicado aos líquidos decantados no primeiro intervalo são apresentadas no Anexo IV.

#### 4.4.2.3 Composição dos gases

Na Figura 4.92 apresenta-se a produção dos gases individuais nos ensaios do primeiro plano fatorial e na Figura 4.93 a soma por classes. Os principais compostos produzidos foram  $\text{CO}_2$ , etano, propano e metano. Nos ensaios 1 e 3, utilizando  $350^\circ\text{C}$  e 10 minutos, a produção de alcanos foi baixa enquanto que a de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  já foi considerável. Utilizando o maior tempo de reação a produção de alcanos aumentou consideravelmente, enquanto a de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  se manteve constante. A produção de alcanos foi mais elevada nos ensaios à temperatura de  $450^\circ\text{C}$ . Estes resultados podem sugerir que os primeiros compostos gasosos que se formam são o  $\text{CO}$  e o  $\text{CO}_2$ , e que só numa etapa posterior acontece a produção de alcanos e de alcenos.

Pode verificar-se também que ocorreu um aumento significativo de produção de gases (efeito mais marcado nos alcanos) quando se utilizaram as pressões mais altas, em ensaios com a mesma temperatura e tempo de reação (i.e. 1→3, 2→4, 5→7 e principalmente na temperatura de  $450^\circ\text{C}$  e tempo de 30 mins 6→8).

Estes efeitos das três condições são concordantes com o observado nos ensaios preliminares (capítulo 4.3).

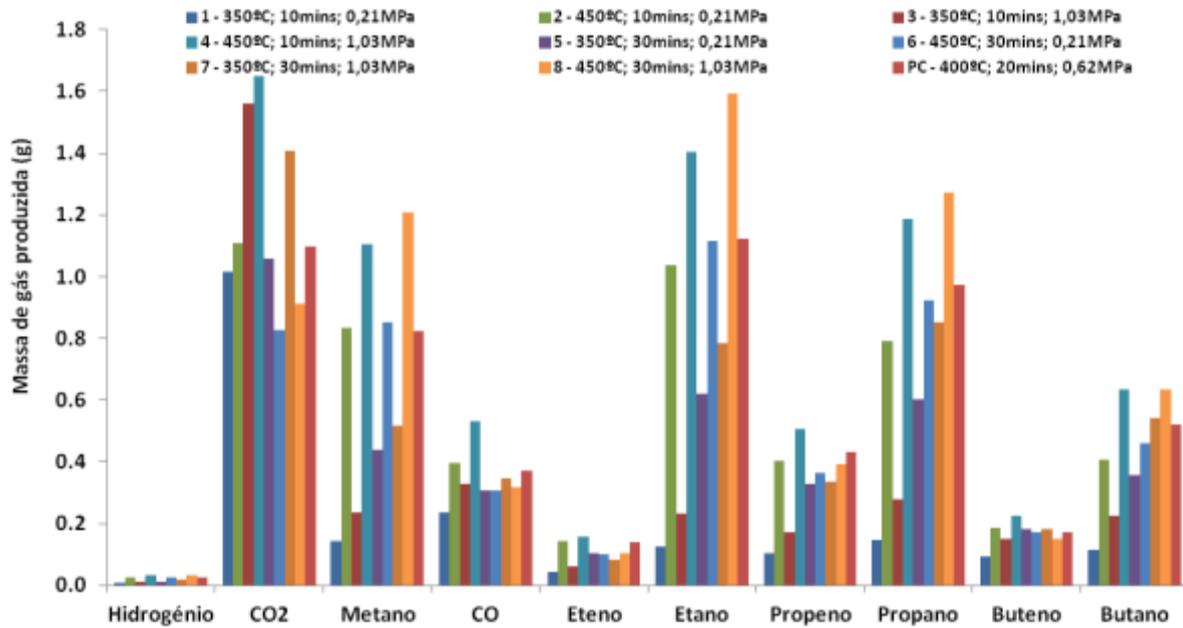


Figura 4.92: Produção de gases referente ao 1º Plano Fatorial de Ensaios.

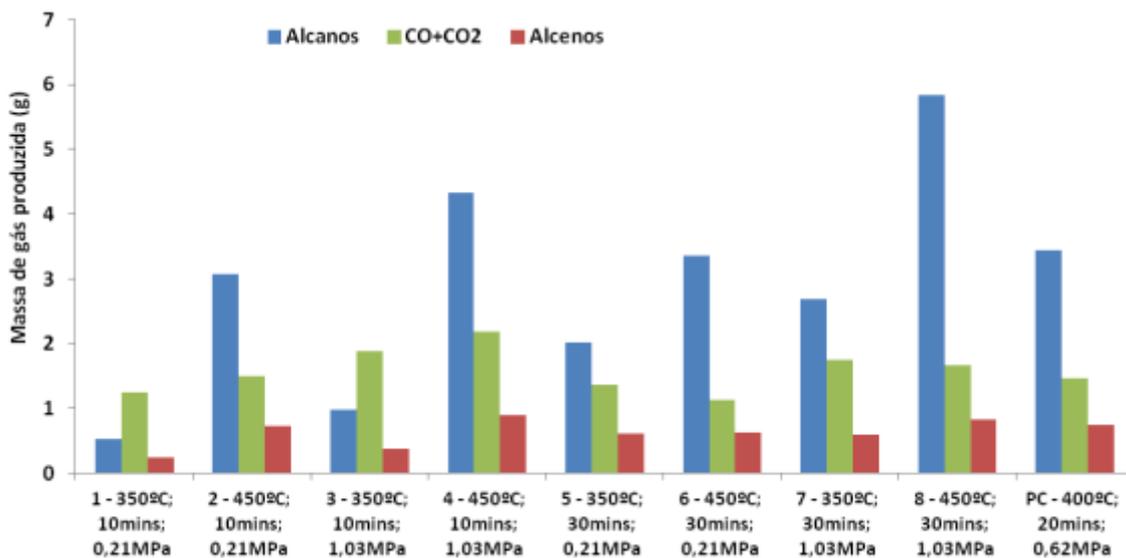


Figura 4.93: Produção de gases referente ao 1º Plano Fatorial de Ensaios, agrupados por classes.

#### 4.4.2.4 Composição dos Líquidos

A Figura 4.94 mostra que os ensaios realizados à temperatura inferior só produziram líquidos por extração, enquanto que no ponto central e nos ensaios à temperatura superior a proporção entre os líquidos decantados e extraídos pareceu ser independente do tempo e da pressão.

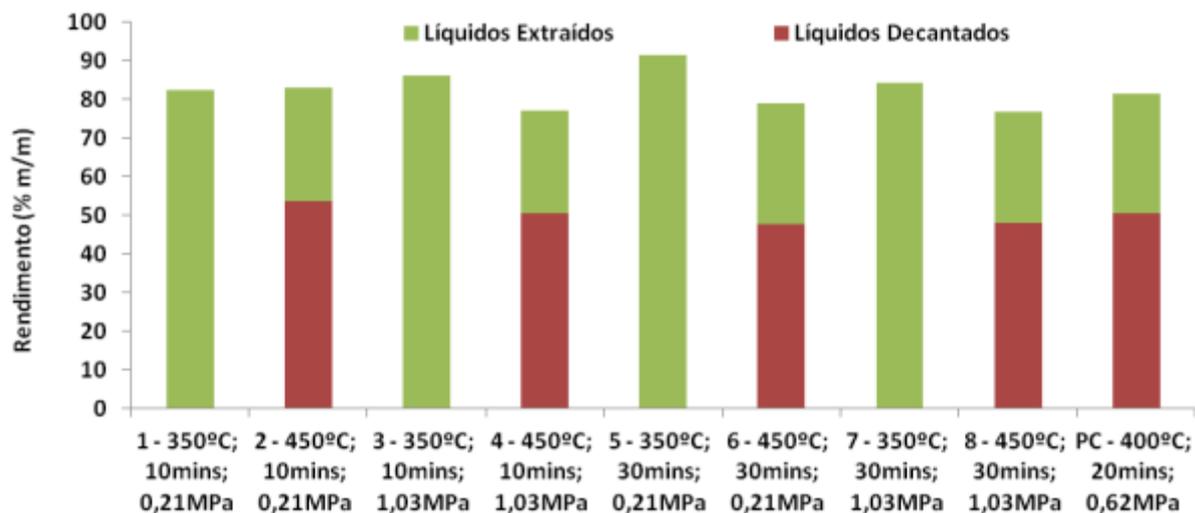


Figura 4.94: Proporção de líquidos decantados/extraídos nos ensaios do primeiro intervalo.

As curvas de destilação dos líquidos decantados do primeiro intervalo situam-se entre as curvas típicas do gasóleo e da gasolina (Figura 4.95), sendo bastante semelhantes entre si, à exceção do patamar verificado por volta dos 100°C na curva do ensaio 8, que poderá ser devido à presença de água que não tenha sido totalmente separada quando se efetuou a decantação prévia. Contudo, os ensaios realizados com maior tempo de reação (6 e 8) originaram líquidos mais “leves” (curvas mais próximas da gasolina e maior proporção de destilados e menor de resíduo da destilação (Figura 4.96)).

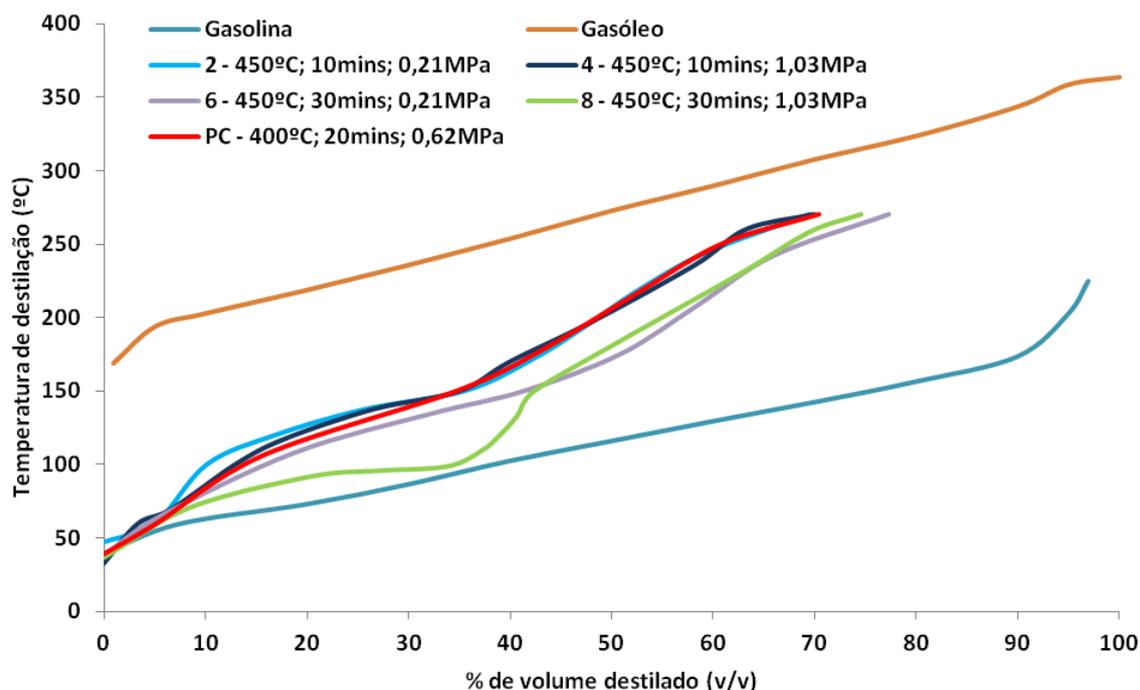


Figura 4.95: Curvas de destilação dos líquidos decantados do 1º plano fatorial de ensaios.

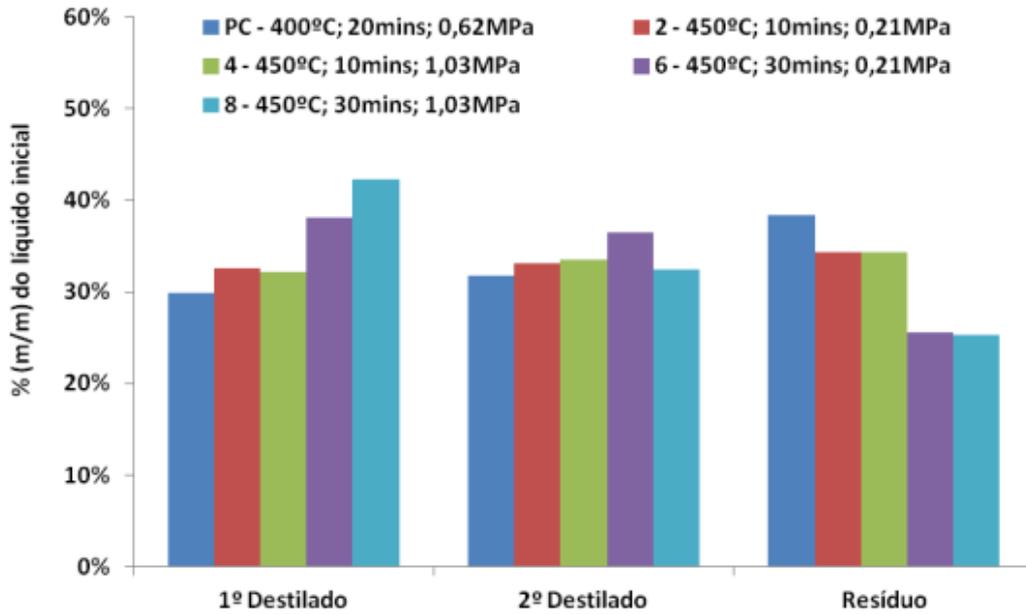


Figura 4.96: Proporções das três frações provenientes da destilação dos líquidos decantados do primeiro plano fatorial de ensaios.

Verifica-se na Figura 4.97 que a produção de todas as classes de compostos aumenta com a temperatura, principalmente os alcanos e que o ponto central apresenta resultados da ordem de grandeza dos obtidos à temperatura mais alta.

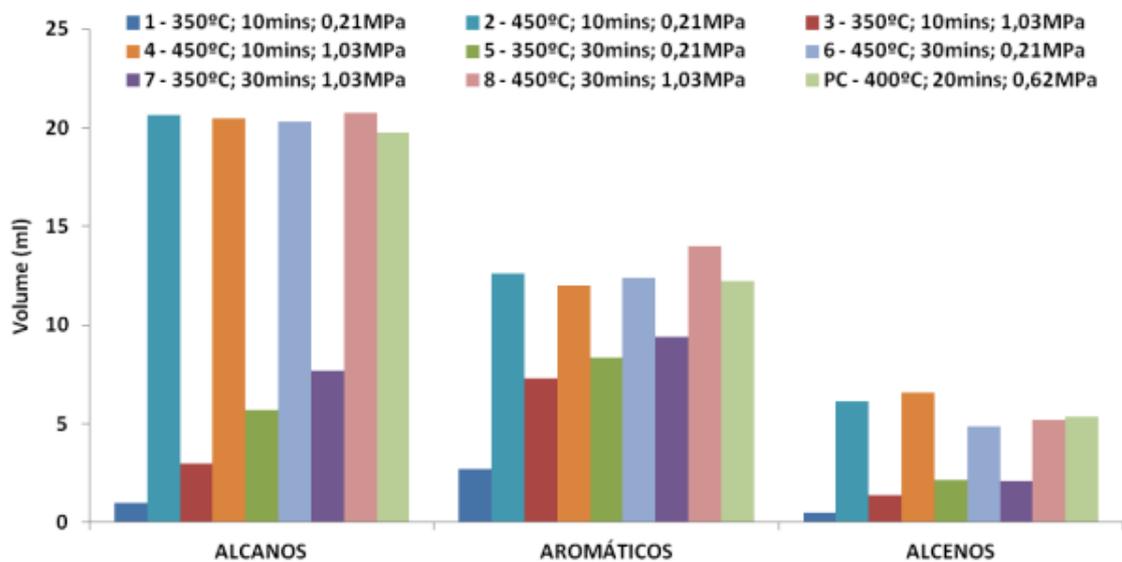


Figura 4.97: Produção dos compostos líquidos no primeiro plano fatorial de ensaios, agrupados por classes.

A esta temperatura o tempo de reação e a pressão inicial não pareceram influenciar a produção global de cada classe, exceto a maior produção de compostos aromáticos no ensaio 8

(maior pressão). Contudo, nos ensaios efetuados à temperatura mais baixa, o aumento quer da pressão (1→3 e 5→7) quer do tempo de reação (1→5 e 3→7) favoreceu a formação dos compostos analisados.

A produção dos alcanos lineares quantificados em cada ensaio é representada na Figura 4.98. Verifica-se que a distribuição em termos de número átomos de carbono dos compostos formados nos ensaios à temperatura no nível alto (ensaios pares) é semelhante à do ensaio no ponto central e o aumento verificado na produção de alcanos deve-se principalmente à maior produção na gama dos alcanos mais leves ( $C_4$ ~ $C_{15}$ ). Os alcanos produzidos em maior concentração foram o heptano, o octano e o nonano.

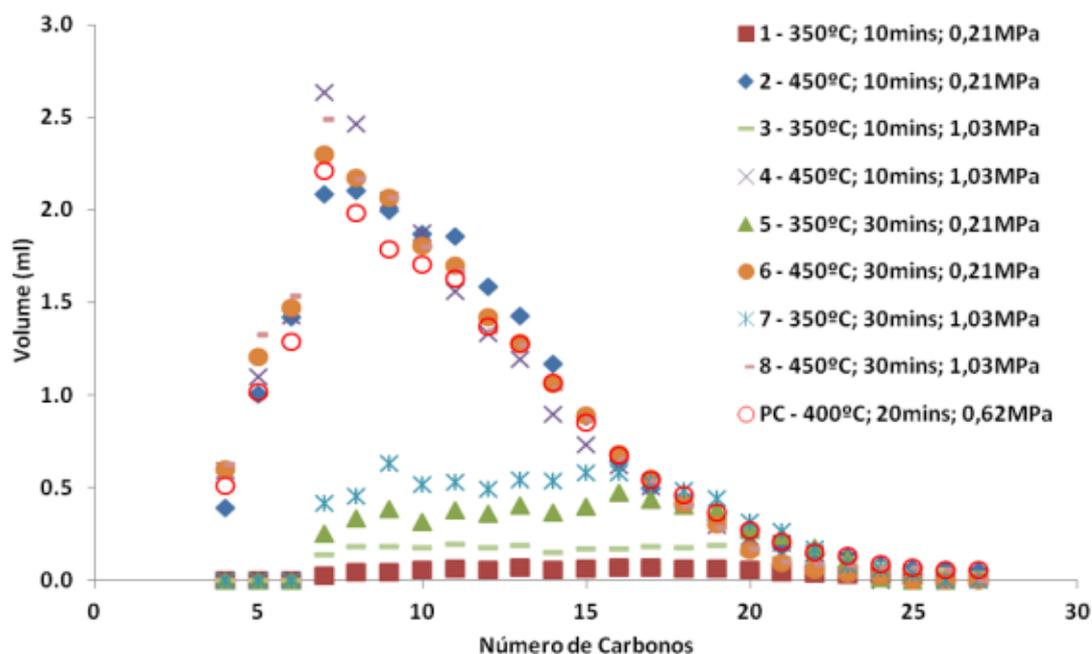


Figura 4.98: Produção de alcanos lineares no primeiro Plano Fatorial de Ensaios.

Na Figura 4.99 apresenta-se a produção de cada composto aromático identificado. O etilbenzeno foi o composto aromático com maior produção em todos os ensaios, seguido pelo tolueno. Os outros compostos apresentaram quantidades muito inferiores. Destes destacam-se o cumeno, os xilenos, o n-propilbenzeno, o butilbenzeno e o p-cimeno. O estireno foi identificado nos ensaios realizados com a temperatura mais alta, o que pode sugerir que a decomposição do PS no seu monómero é favorecida a temperaturas mais altas. O benzeno também apenas foi identificado nos ensaios realizados a 450°C. A produção de tolueno, xilenos e em menor grau, do etilbenzeno, parece ter sido favorecida pelo aumento da temperatura (maior produção nos ensaios pares, com a temperatura alta).

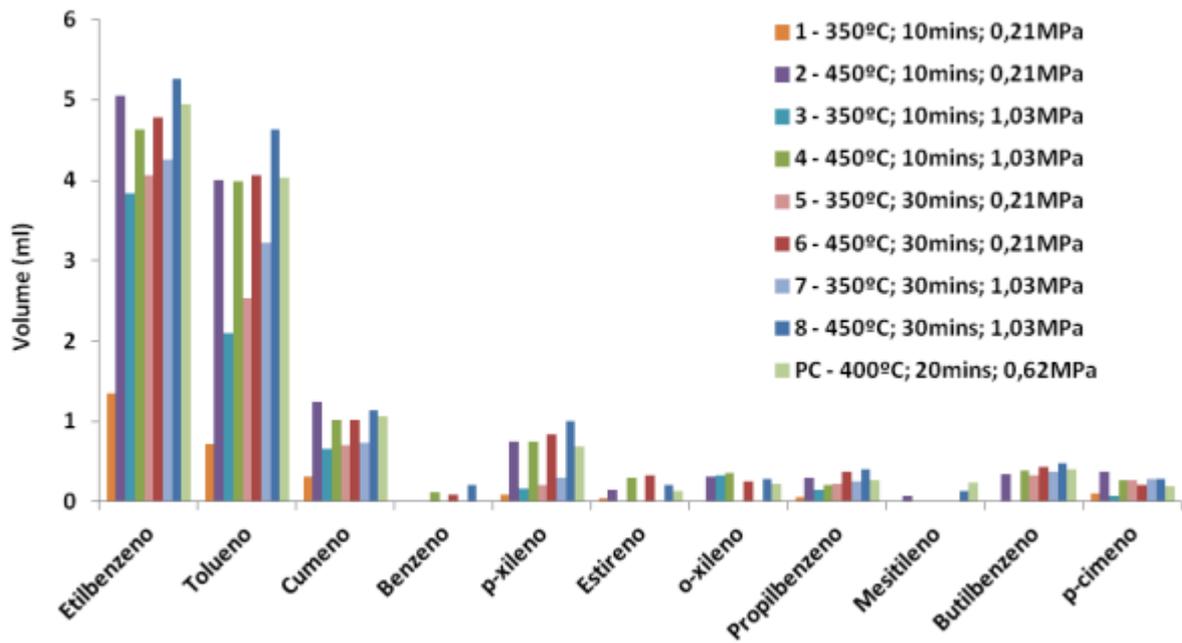


Figura 4.99: Produção de compostos aromáticos nos ensaios do primeiro Plano Fatorial de Ensaios.

A distribuição dos alcenos nos ensaios do primeiro plano fatorial está representada na Figura 4.100.

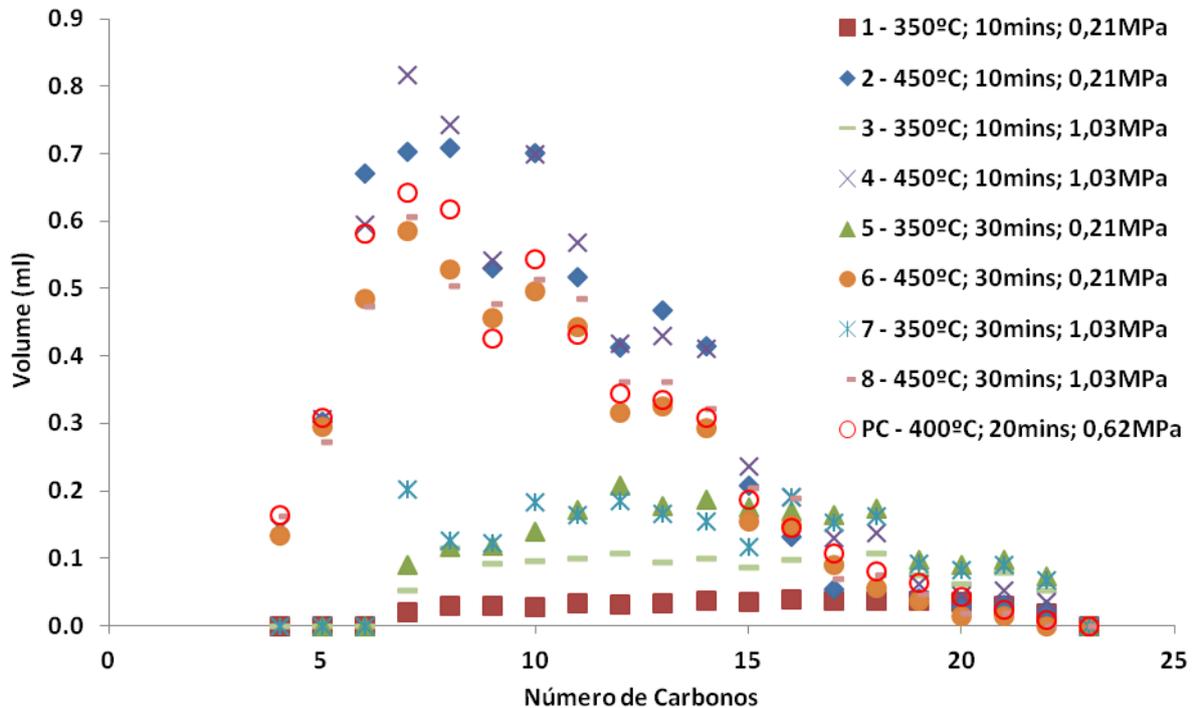


Figura 4.100: Produção de alcenos lineares nos ensaios do primeiro Plano Fatorial de Ensaios.

Os alcenos foram produzidos em concentrações inferiores às dos alcanos e compostos aromáticos, como referido, e à semelhança dos alcanos, os ensaios no ponto central e à temperatura no nível alto fomentaram a produção de alcenos mais leves (na gama  $C_4 \sim C_{14}$ ).

#### 4.4.3 Segundo Plano Fatorial

Foi obtido um bom ajuste para os rendimentos em compostos líquidos totais com um modelo linear no intervalo considerado. No entanto como o ajuste aos líquidos decantados não foi suficientemente adequado, optou-se por proceder à realização de um segundo plano fatorial no sentido de obter um melhor ajuste.

O método do declive ascendente (referido em 2.6.5) não se aplicou neste caso em virtude de o modelo linear obtido anteriormente (equação (4.4)) não ter um bom ajuste e não refletir de forma adequada o comportamento real.

Procurou-se a temperatura mínima que produzisse líquidos decantados, que seria utilizada como o novo limite inferior da temperatura no segundo plano fatorial de ensaios.

Não foi possível utilizar a metodologia do plano composto central descrita em 2.6.4 uma vez que o valor de  $\alpha$  conduziria a um valor de temperatura de 484°C, valor superior ao alcançável na instalação experimental. Deste modo, os ensaios complementares foram realizados com base no conhecimento já existente sobre o comportamento do sistema e as limitações do equipamento.

##### 4.4.3.1 Análise da resposta obtida

A Tabela 4.6 apresenta os intervalos selecionados para as variáveis independentes do segundo plano fatorial.

**Tabela 4.6: Níveis dos fatores do segundo plano fatorial de ensaios.**

Variável	Fator	Nível baixo ( $z_i = -1$ )	Ponto central ( $z_i = 0$ )	Nível alto ( $z_i = 1$ )
Temperatura (°C)	$x_1$	390	420	450
Pressão inicial (MPa)	$x_2$	0,21	0,62	1,03
Tempo de reação (min)	$x_3$	10	20	30

A matriz de planeamento do segundo plano fatorial, com os respetivos rendimentos mássicos de líquidos obtidos em cada ensaio é apresentada na Tabela 4.7. Os ensaios à temperatura alta são os mesmos do primeiro plano fatorial (ensaio 2, 4, 6 e 8). O maior rendimento de líquidos totais foi obtido quando se utilizaram a temperatura, a pressão e o tempo de reação no nível baixo (Ensaio 13). Em contrapartida, o menor rendimento obteve-se no Ensaio 4, em que se usaram a temperatura e a pressão no nível alto e o tempo de reação no nível baixo. Contudo, a diferença entre os rendimentos destes dois ensaios foi de apenas 10%.

Em relação aos líquidos decantados, à exceção dos ensaios efetuados à temperatura e tempo de reação no nível baixo (ensaios 13 e 14) em que não houve produção e do ensaio à temperatura baixa e tempo de reação e pressão no nível alto (ensaio 16) onde já se verificou um rendimento de 30%), todos os restantes ensaios apresentaram rendimentos na ordem dos 50%, com pouca variação entre eles.

**Tabela 4.7: Matriz de planeamento do fatorial  $2^3$  com as respostas obtidas em cada ensaio.**

ENSAIO	Variáveis Naturais			Fatores principais			Rendimento Líquidos	
	T(x <sub>1</sub> )	P(x <sub>2</sub> )	t(x <sub>3</sub> )	z <sub>1</sub>	z <sub>2</sub>	z <sub>3</sub>	Totais	Decantados
13	390	0,21	10	-	-	-	88,4	0,0
2	450	0,21	10	+	-	-	83,1	53,9
14	390	1,03	10	-	+	-	87,3	0,0
4	450	1,03	10	+	+	-	77,2	50,7
15	390	0,21	30	-	-	+	83,0	52,1
6	450	0,21	30	+	-	+	79,0	47,8
16	390	1,03	30	-	+	+	84,6	30,7
8	450	1,03	30	+	+	+	76,8	48,0
17	420	0,62	20	0	0	0	78,1	50,6
18	420	0,62	20	0	0	0	79,2	49,6
19	420	0,62	20	0	0	0	78,4	50,1
20	420	0,62	20	0	0	0	78,2	51,5

A Tabela 4.8 apresenta os resultados dos ensaios complementares executados para a aplicação de um modelo de segunda ordem. O ensaio realizado a 426°C, 0,21 MPa e 25 minutos de reação produziu o maior rendimento de líquidos decantados observado, 54,2%.

**Tabela 4.8: Matriz de planeamento do fatorial  $2^3$  com as respostas obtidas em cada ensaio – Ensaios complementares.**

ENSAIO	Variáveis Naturais			Fatores principais			Rendimento Líquidos	
	T(x <sub>1</sub> )	P(x <sub>2</sub> )	t(x <sub>3</sub> )	z <sub>1</sub>	z <sub>2</sub>	z <sub>3</sub>	Totais	Decantados
21	408	0,21	30	-0,4	-1,0	1,0	79,2	52,2
22	450	0,21	20	1,0	-1,0	-0,1	77,5	50,8
23	450	0,62	15	1,0	0,0	-0,6	76,7	50,8
24	425	0,42	30	0,2	-0,5	1,0	77,1	49,5
25	426	0,21	25	0,2	-1,0	0,5	79,1	54,2

## 4.4.3.2 Líquidos totais

O ajuste de um polinómio de regressão linear aos dados experimentais do segundo plano fatorial ( $Y_{t2l}$ ) através do Método dos Mínimos Quadrados conduziu à equação (4.5). A Tabela 4.9 apresenta a análise da variância desta regressão. Verifica-se que o coeficiente de correlação obtido é baixo, devido sobretudo ao peso dos resíduos quadráticos, indicando possível existência de curvatura nesta região do sistema.

$$Y_{t2l} = 81,1 - 3,4z_1 - 1,0z_2 - 1,6z_3 - 1,1z_1z_2 + 0,5z_1z_3 + 0,8z_2z_3 + 0,1z_1z_2z_3 \quad (4.5)$$

**Tabela 4.9: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento dos líquidos totais do segundo intervalo.**

<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>N</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>
<b>Regressão</b>	Termos 1ª ordem	120,4	3	40,1	156,2	99,91		
	Interações	16,6	4	4,2	16,2	97,73		
	<b>Total</b>	<b>137,0</b>	<b>7</b>	<b>19,6</b>	<b>76,2</b>	<b>99,77</b>	<b>1,9</b>	<b>71,58</b>
<b>Resíduos</b>	Termos quadráticos	41,1	1	41,1	159,8	99,89		
	Desvio experimental	0,8	3	0,3				
	<b>Total</b>	<b>41,8</b>	<b>4</b>	<b>10,5</b>				
<b>Total</b>		<b>178,9</b>	<b>11</b>					<b>R<sup>2</sup>: 0,766</b>

A utilização de um modelo quadrático permite melhorar o ajuste aos pontos experimentais ( $Y_{t2q}$ ), o que se reflete num maior coeficiente de correlação (Tabela 4.10). Obteve-se a equação (4.6), em que se pode constatar que os coeficientes dos termos de 1ª ordem são bastante aproximados aos correspondentes do modelo linear, havendo no entanto uma melhoria ao nível da estimativa do rendimento do ponto central (que é uma fonte de erro importante no modelo linear), e a introdução de termos quadráticos com efeito significativo.

$$Y_{t2q} = 78,2 - 3,6z_1 - 0,8z_2 - 1,8z_3 - 1,0z_1z_2 + 0,5z_1z_3 + 0,9z_2z_3 + 0,0z_1z_2z_3 + 1,1z_1^2 + 1,0z_2^2 + 1,8z_3^2 \quad (4.6)$$

A Figura 4.101 reflete a melhoria do ajuste quando se utiliza o modelo quadrático. É nos ensaios do ponto central que se verifica o maior desvio no modelo linear. Através do modelo linear o ponto central é calculado pela média de todos os valores, que resulta numa boa aproximação se houver linearidade do sistema, mas se houver curvatura, como acontece neste segundo plano fatorial, a utilização do modelo quadrático resulta num valor mais próximo do experimental.

Tabela 4.10: Análise da variância do modelo quadrático de ajuste aos líquidos totais do segundo programa fatorial

	Graus de liberdade <i>N</i>	Soma de quadrados <i>SQ</i>	Média quadrática <i>MQ</i>	$F_{exp}$	Significância $\alpha$	Grau de confiança $(1-\alpha)*100$	Coefficiente de Correlação $R^2$
Da regressão	10	217,0	21,7	20,5	0,000736	99,93	
Residuais	6	6,3	1,1				
<b>Total</b>	<b>16</b>	<b>223,3</b>					<b>0,972</b>

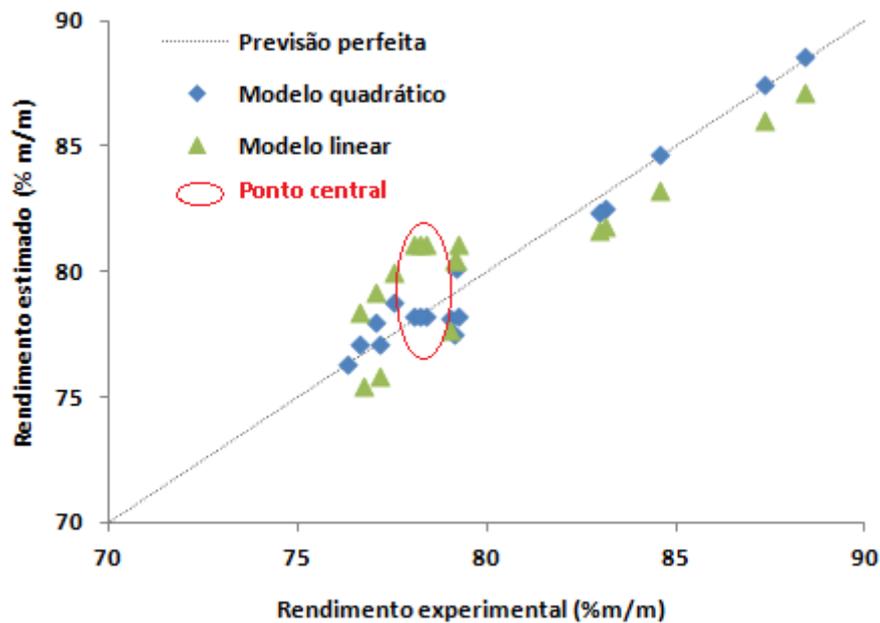


Figura 4.101: Líquidos totais do segundo intervalo. Avaliação gráfica do ajuste dos dois modelos.

As superfícies de resposta obtidas pelos modelos linear e quadráticos aplicados aos líquidos totais no segundo intervalo são apresentadas no Anexo V.

#### 4.4.3.3 Líquidos decantados

O ajuste insuficiente do modelo linear no primeiro intervalo aos rendimentos dos líquidos decantados foi a razão para se testar um segundo plano fatorial e um ajuste quadrático, como já foi referido. O ajuste linear obtido neste segundo intervalo é dado pela expressão (4.7) (em que  $Y_{d,21}$  traduz o ajuste linear aos rendimentos dos líquidos decantados do segundo intervalo) e a respetiva análise da variância é apresentada na Tabela 4.11. Pode verificar-se que a utilização de um novo limite inferior para a temperatura, em que já existe produção de líquidos decantados, permitiu melhorar um pouco o ajuste em relação ao primeiro intervalo (refletido num maior coeficiente de correlação e sobretudo num maior nível de significância). No entanto, a soma de quadrados referente

aos resíduos dos termos quadráticos representa ainda uma parcela significativa, o que levou a tentar aplicar aos líquidos decantados um ajuste de segundo grau.

$$Y_{d\ 2l} = 40,4 + 14,7z_1 - 3,1z_2 + 9,2z_3 + 2,3z_1z_2 - 11,4z_1z_3 - 2,3z_2z_3 + 3,1z_1z_2z_3 \quad (4.7)$$

**Tabela 4.11: Análise da variância do modelo linear ajustado ao rendimento dos líquidos decantados do segundo intervalo.**

<i>Fonte de Variação</i>		<i>SQ</i>	<i>N</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>100(1-α)</i>
<b>Regressão</b>	Termos 1ª ordem	2488,4	3	829,5	1263,12	100,00		
	Interações	1208,2	4	302,1	459,98	99,98		
	<b>Total</b>	<b>3696,6</b>	<b>7</b>	<b>528,1</b>	<b>804,18</b>	<b>99,99</b>	<b>3,4834</b>	<b>87,75</b>
<b>Residuais</b>	Termos quadráticos	604,4	1	604,4	920,45	99,99		
	Desvio experimental	2,0	3	0,7				
	<b>Total</b>	<b>606,4</b>	<b>4</b>	<b>151,6</b>				
<b>Total</b>		<b>4303,0</b>	<b>11</b>					<b>R<sup>2</sup>: 0,857</b>

Com efeito, a utilização de um modelo quadrático conduziu de novo a uma melhoria do ajuste, obtendo-se um coeficiente de correlação e um grau de significância elevados (Tabela 4.12). O polinômio de segundo grau obtido é dado pela equação (4.8) em que  $Y_{d\ 2q}$  é o ajuste quadrático aos rendimentos dos líquidos decantados do segundo intervalo.

$$Y_{d\ 2q} = 49,0 + 13,7z_1 - 2,0z_2 + 8,5z_3 + 2,7z_1z_2 - 10,9z_1z_3 - 1,7z_2z_3 + 3,0z_1z_2z_3 - 7,7z_1^2 - 0,4z_2^2 - 6,1z_3^2 \quad (4.8)$$

**Tabela 4.12: Análise da variância do modelo quadrático ajustado ao rendimento dos líquidos decantados do segundo intervalo**

	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Soma de quadrados</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>Significância</i>	<i>Grau de confiança</i>	<i>Coefficiente de Correlação</i>
	<i>N</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>		<i>α</i>	<i>(1-α)*100</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<b>Regressão</b>	10	4499,4	449,9	35,0	0,00016	99,98	
<b>Residuais</b>	6	77,2	12,9				
<b>Total</b>	16	4576,6					<b>0,983</b>

Na Figura 4.102 pode verificar-se o melhor ajuste do modelo quadrático em todos os pontos experimentais, principalmente de novo no ponto central, em que a previsão pelo modelo linear é bastante afastada do observado.

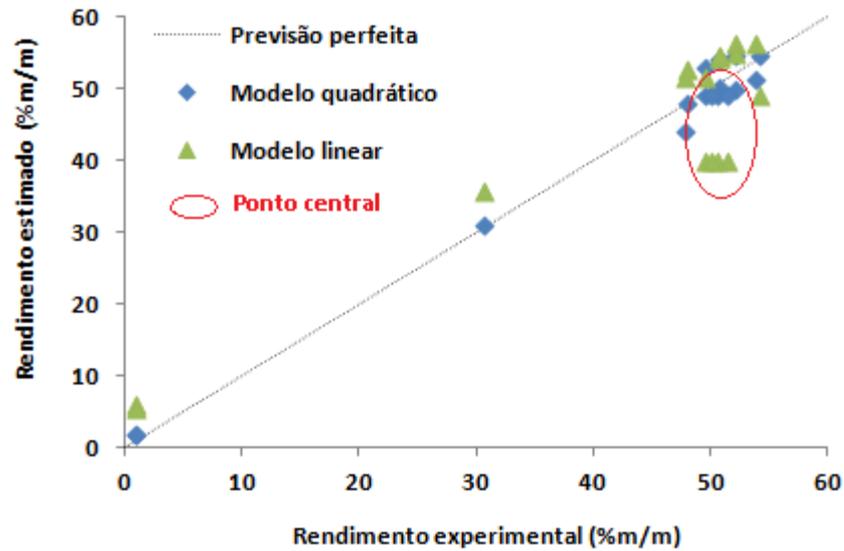
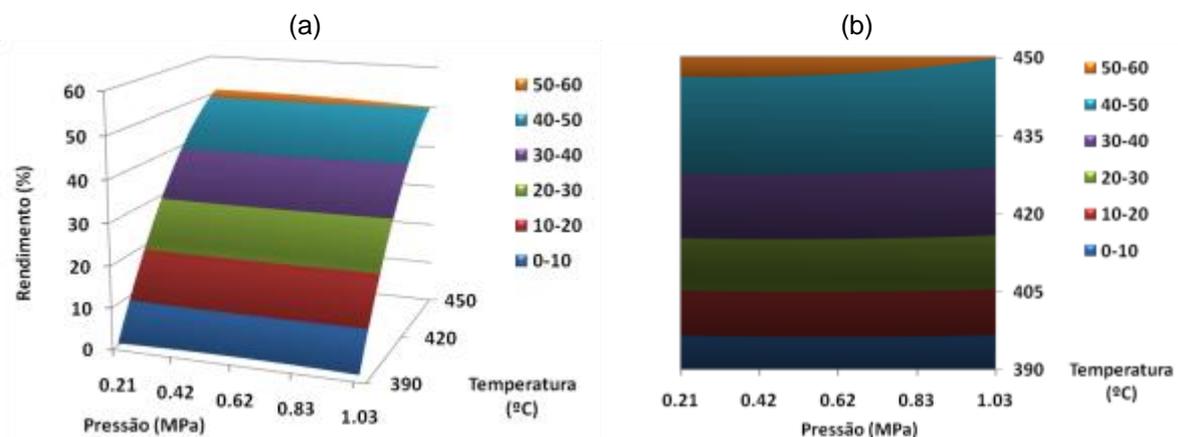


Figura 4.102: Líquidos decantados do segundo intervalo. Avaliação gráfica do ajuste dos dois modelos.

As superfícies de resposta geradas pelo modelo quadrático para os líquidos decantados (equação (4.8)) são apresentadas a seguir, para tempos fixos, refletindo a interação entre temperatura e pressão (Figuras 4-103 a 4-107). Consta-se que o modelo quadrático produziu superfícies com diversos graus de curvatura. Para tempos de reação inferiores a 25 minutos, o aumento da temperatura favoreceu a produção de líquidos decantados, enquanto que o aumento da pressão inicial não pareceu ter uma influência significativa. Para tempos de reação maiores (25 e 30 minutos), observa-se que se atingiu um máximo de produção a temperaturas intermédias e diminuição com temperaturas mais altas. Nestes tempos de reação maiores a pressão inicial revelou maior influência: até à temperatura do ponto máximo, o rendimento foi favorecido por pressões menores, mas a 450°C, esta situação inverteu-se.



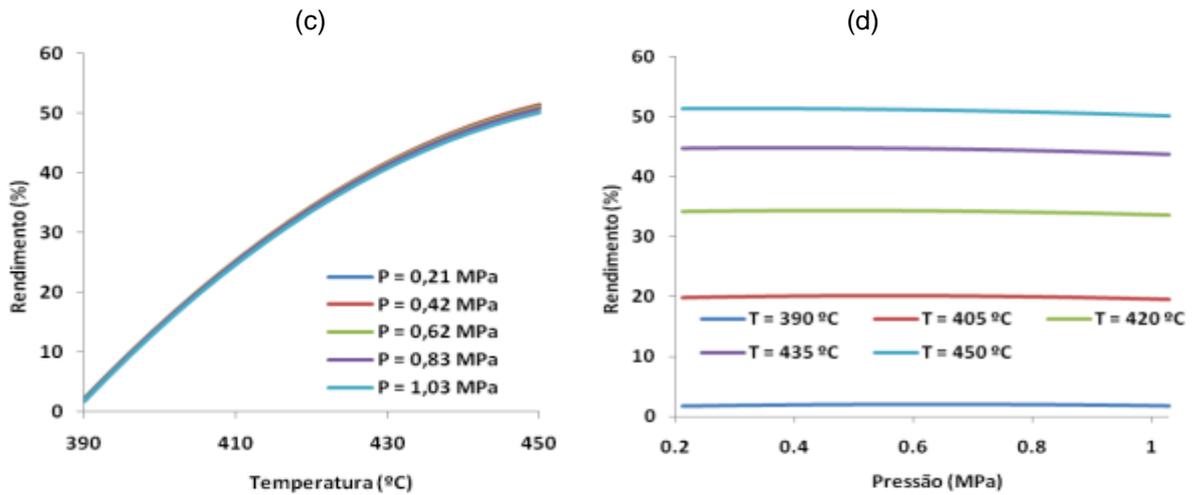


Figura 4.103: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 10 minutos.

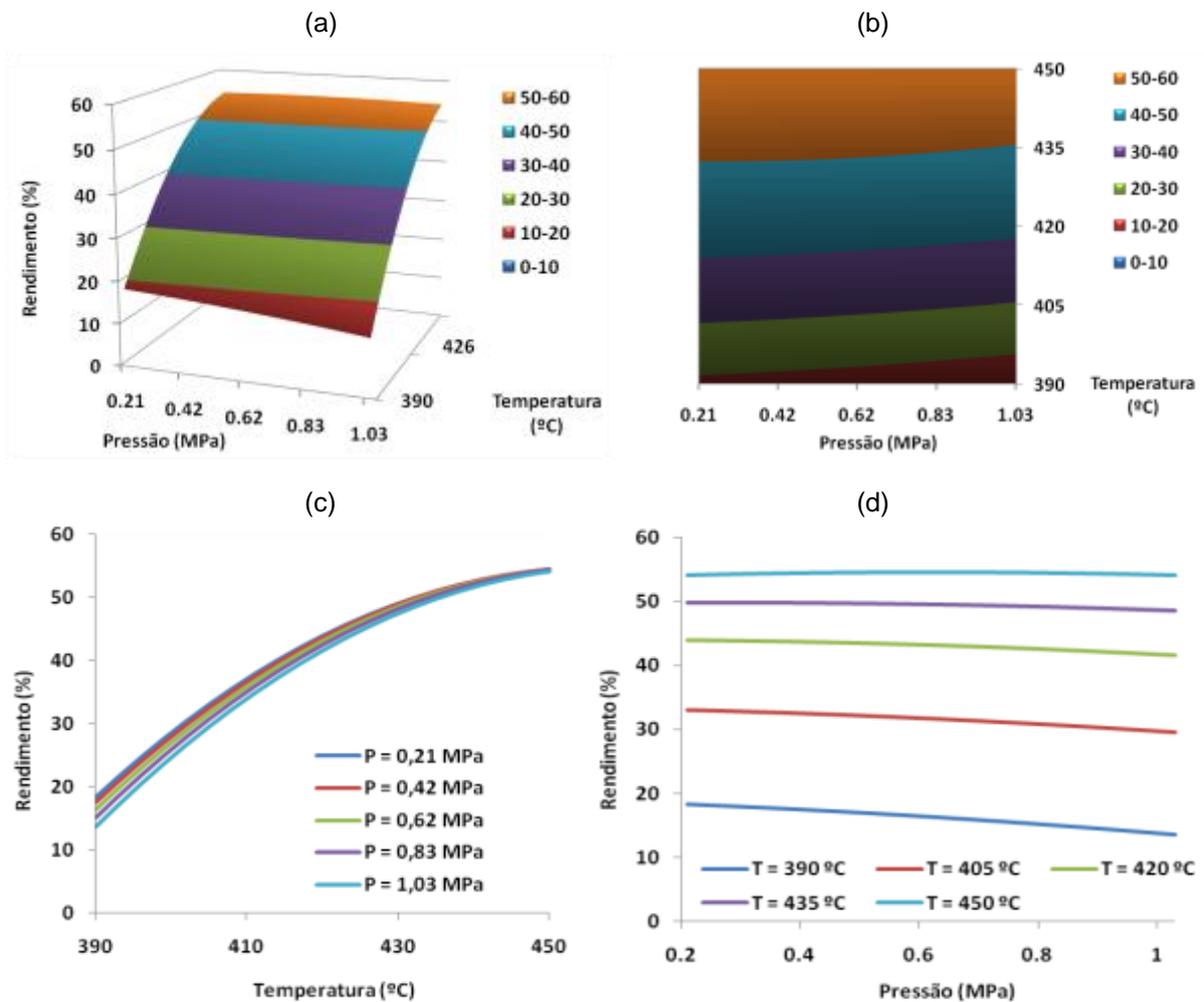


Figura 4.104: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 15 minutos.

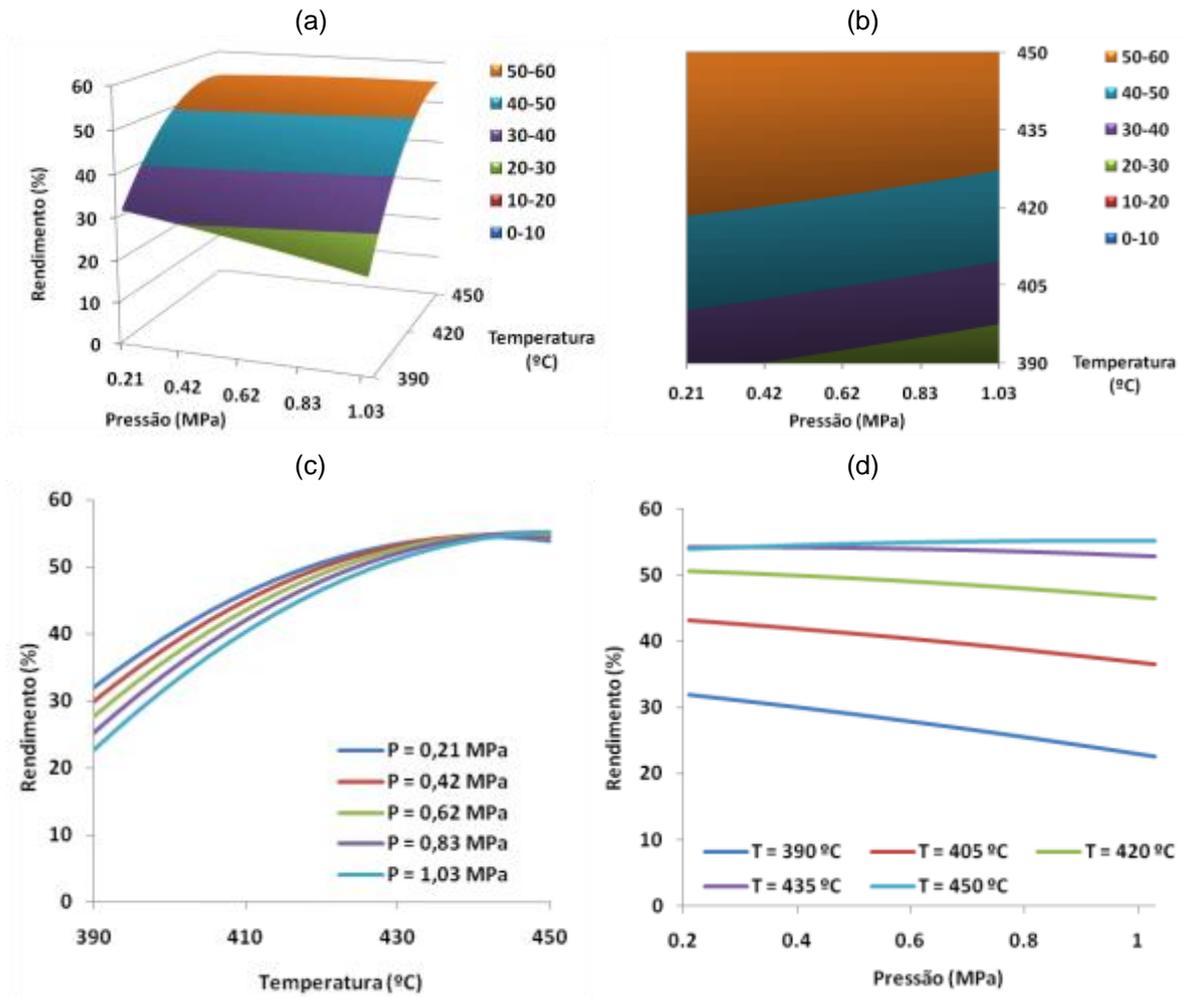
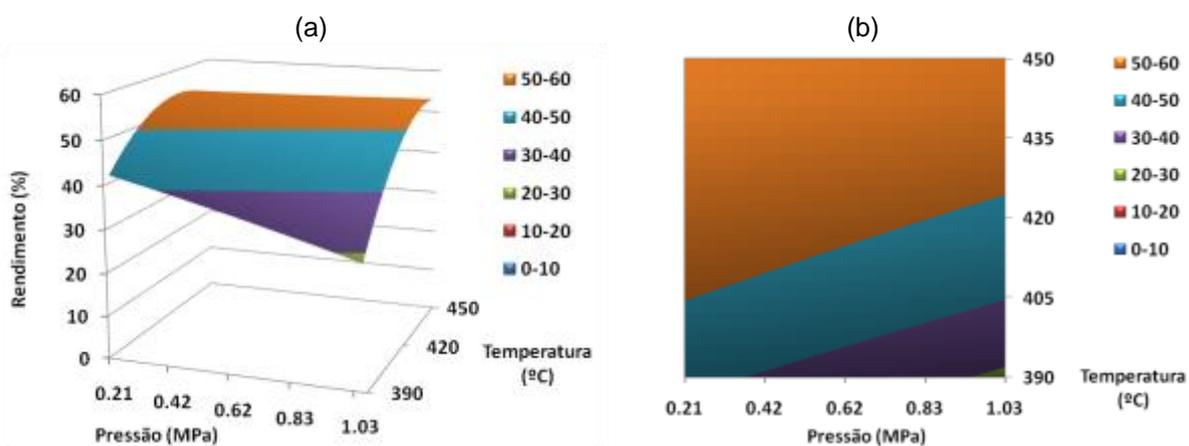


Figura 4.105: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 20 minutos.



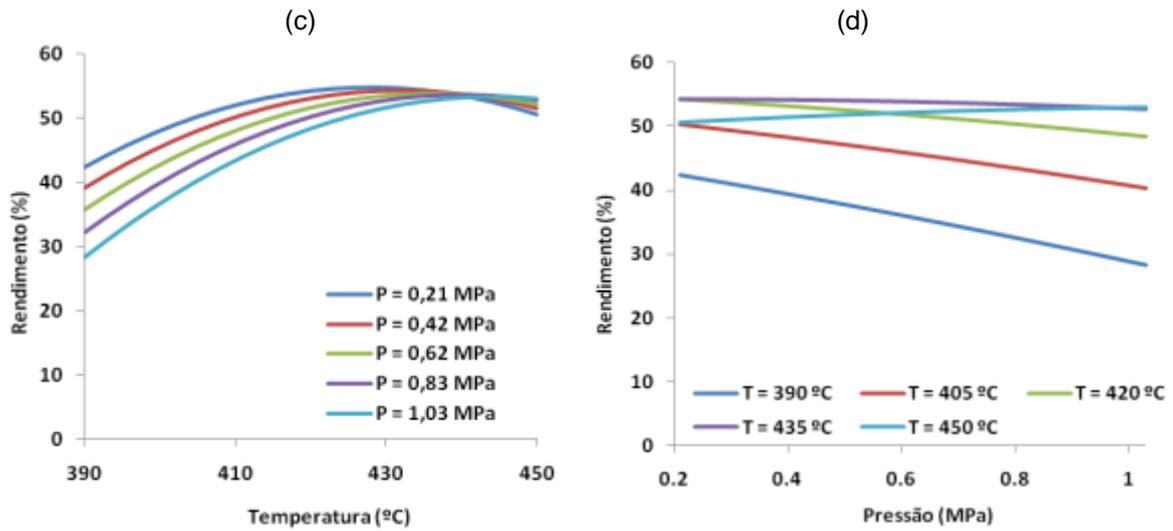


Figura 4.106: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 25 minutos.

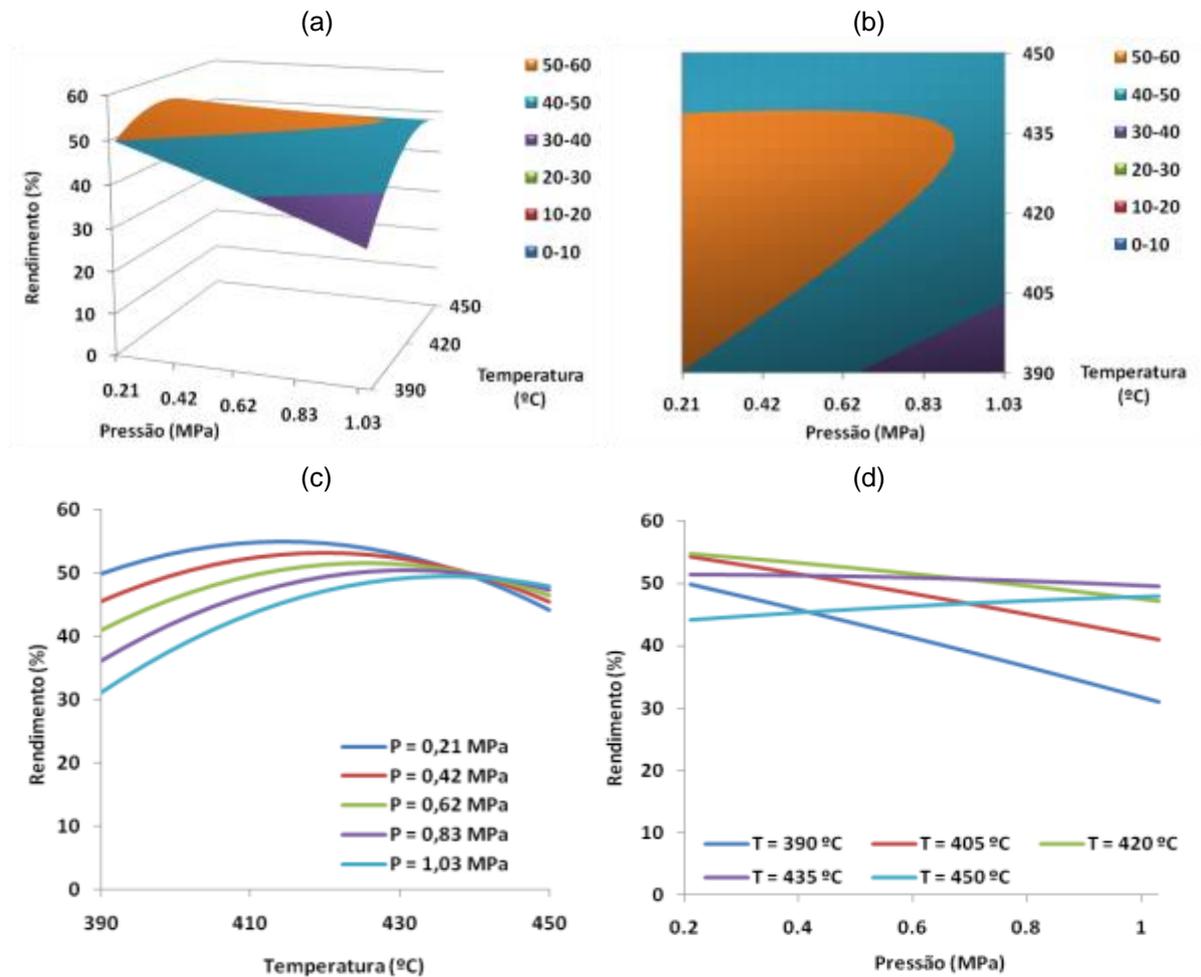


Figura 4.107: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Tempo constante: 30 minutos.

Se fixarmos a temperatura, as superfícies resultantes refletem as interações entre o tempo de reação e a pressão inicial (Figuras 4-108 a 4-112): para temperaturas mais baixas, o aumento do tempo de reação favoreceu fortemente a formação dos líquidos decantados. A pressão inicial teve uma maior influência a baixas temperaturas e maiores tempos de reação, com o seu aumento a resultar em menores rendimentos.

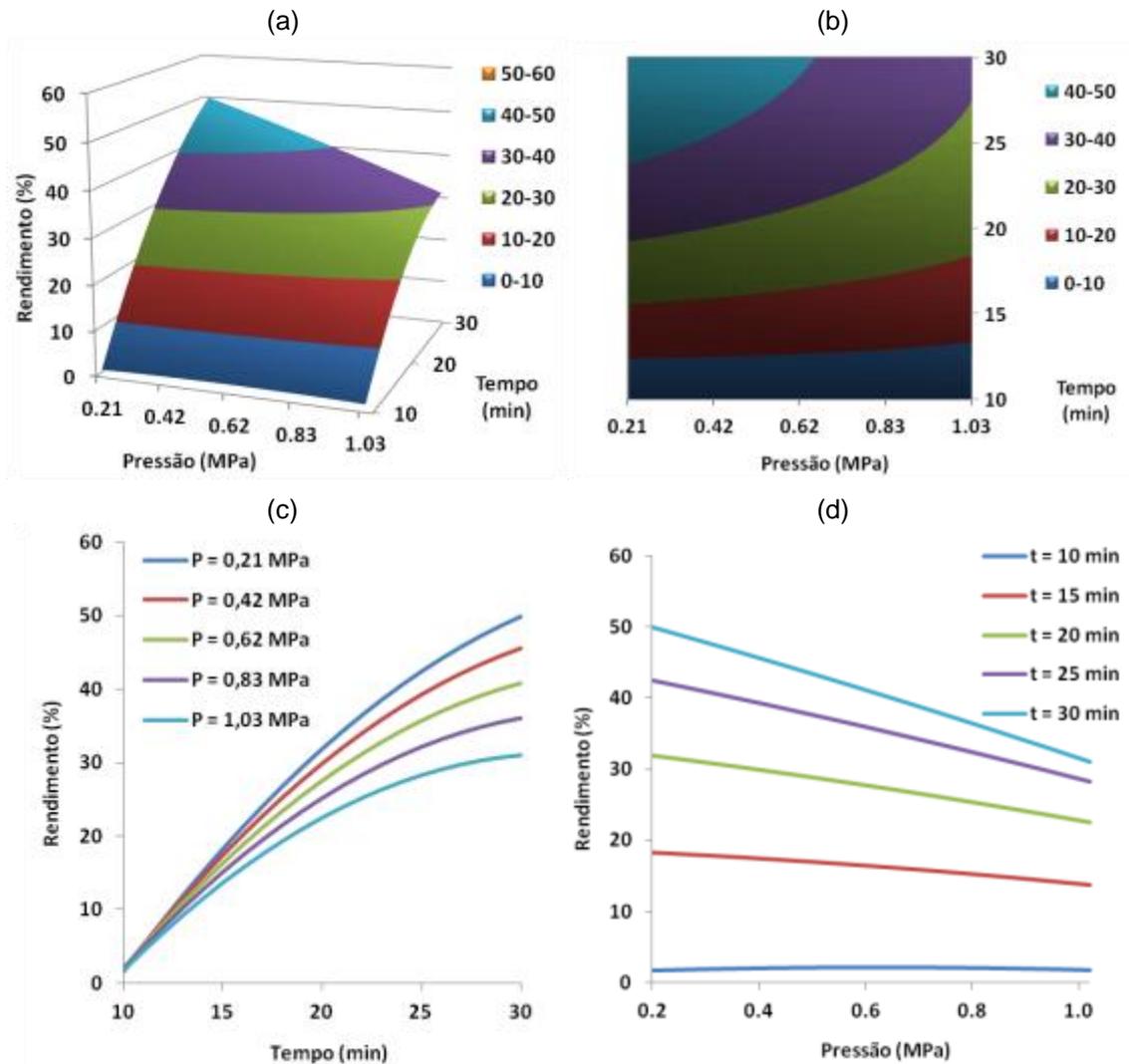


Figura 4.108: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação constante: 390°C.

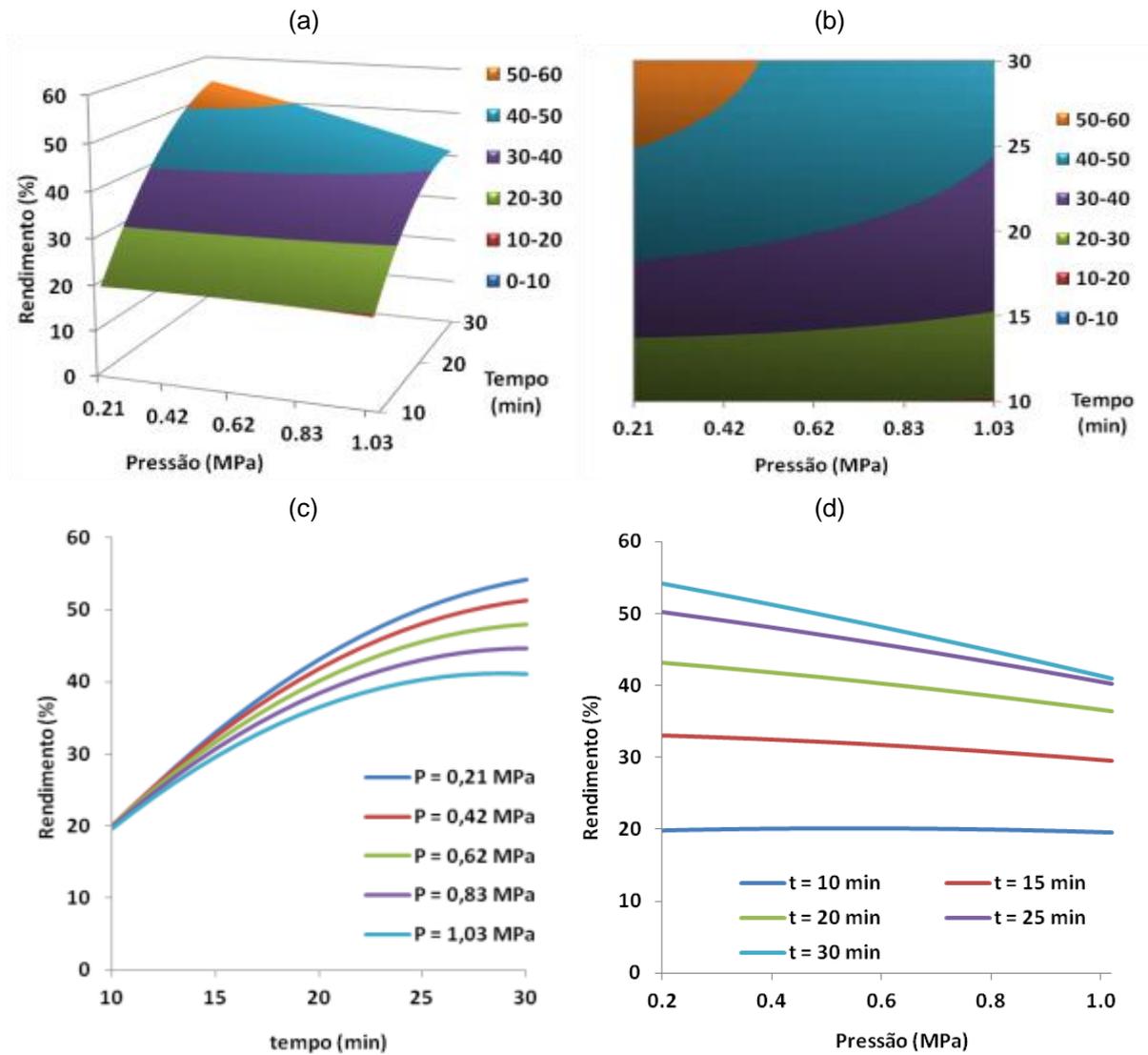
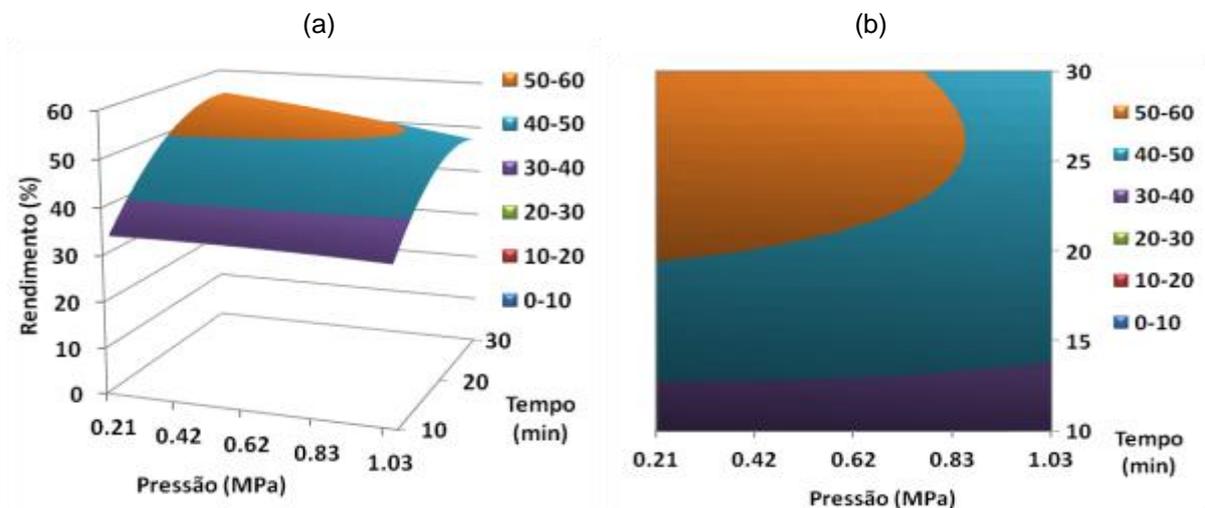


Figura 4.109: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Temperatura de reação constante: 405°C.



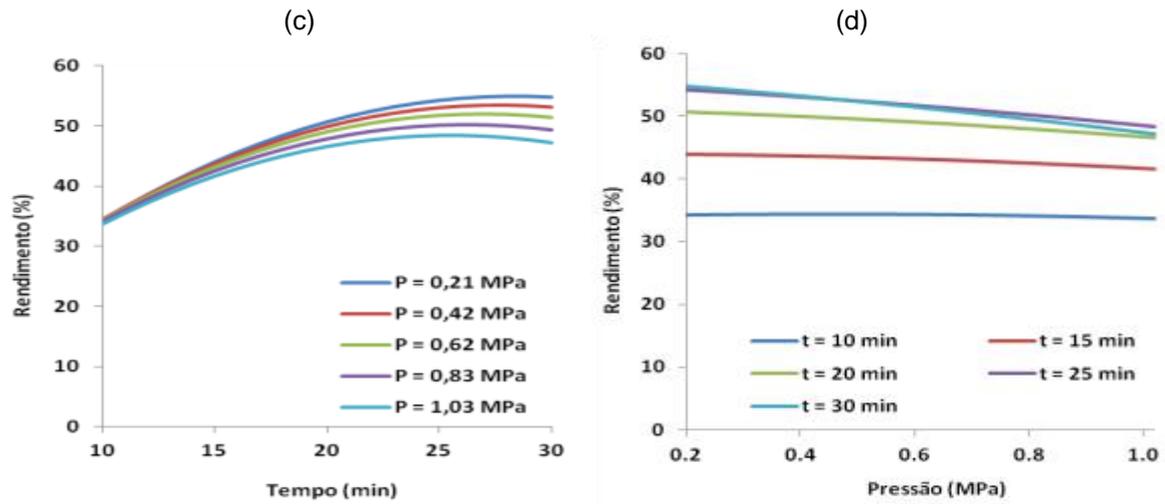


Figura 4.110: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação constante: 420°C.

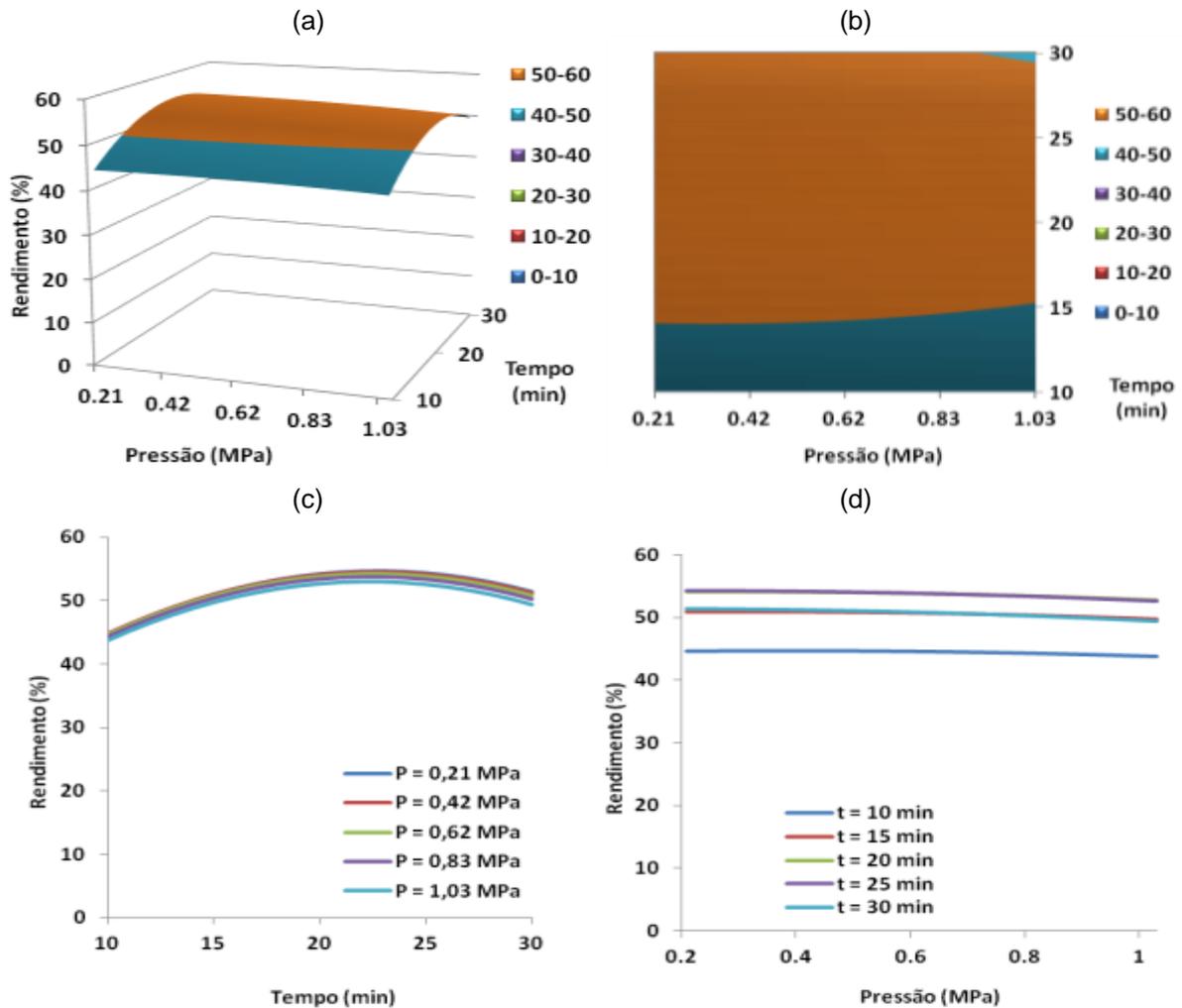


Figura 4.111: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Temperatura de reação constante: 435°C.

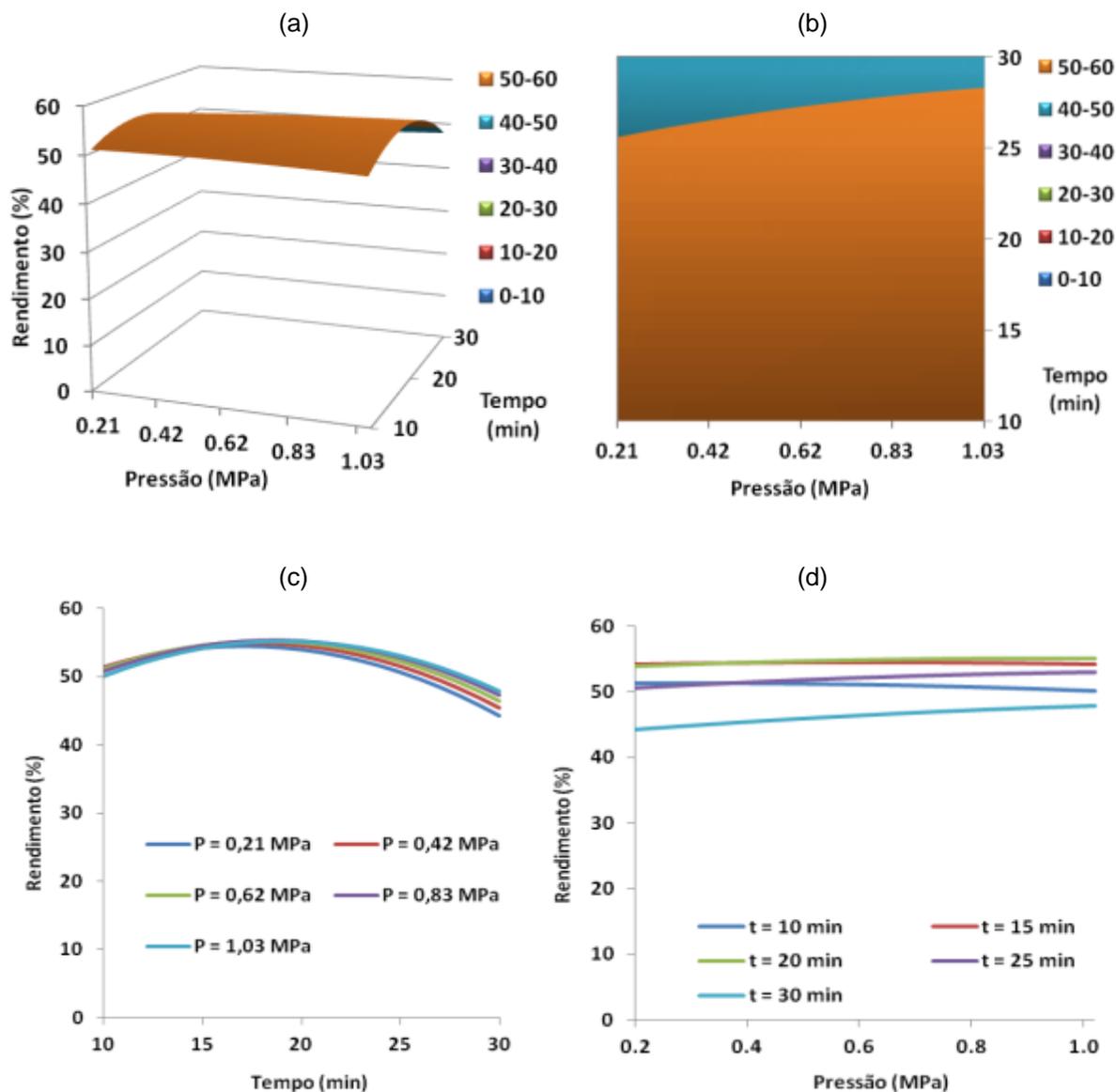


Figura 4.112: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaios. Temperatura de reação constante: 450°C.

Em relação à interação entre o tempo e a temperatura de reação (Figura 4.113 a Figura 4.117), verifica-se que esta se mantém praticamente constante com o aumento da pressão, sendo de realçar no entanto a diminuição do rendimento quando se utiliza o tempo de reação mais longo, diminuição esta tanto mais acentuada quanto menor a temperatura de ensaio.

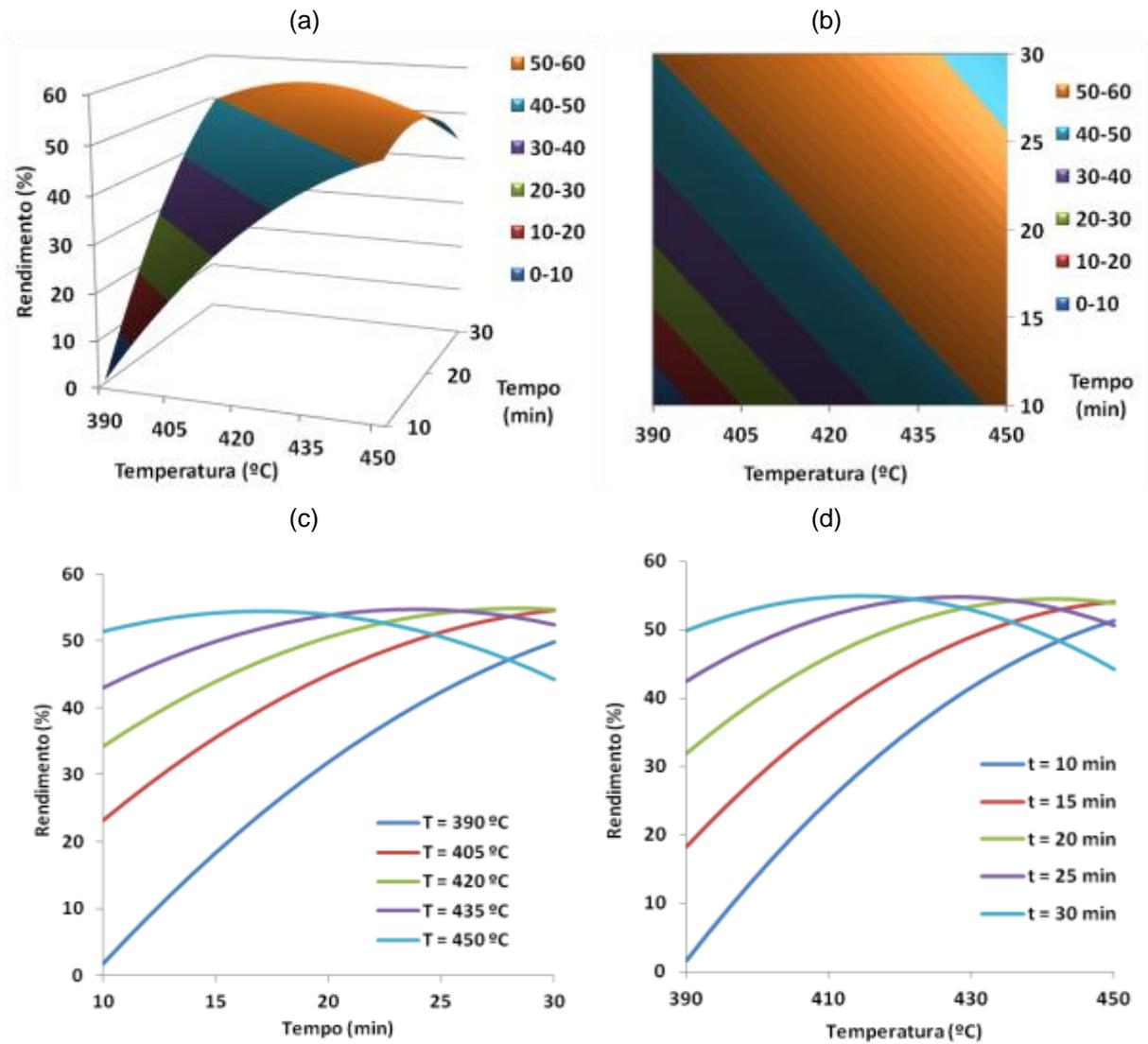
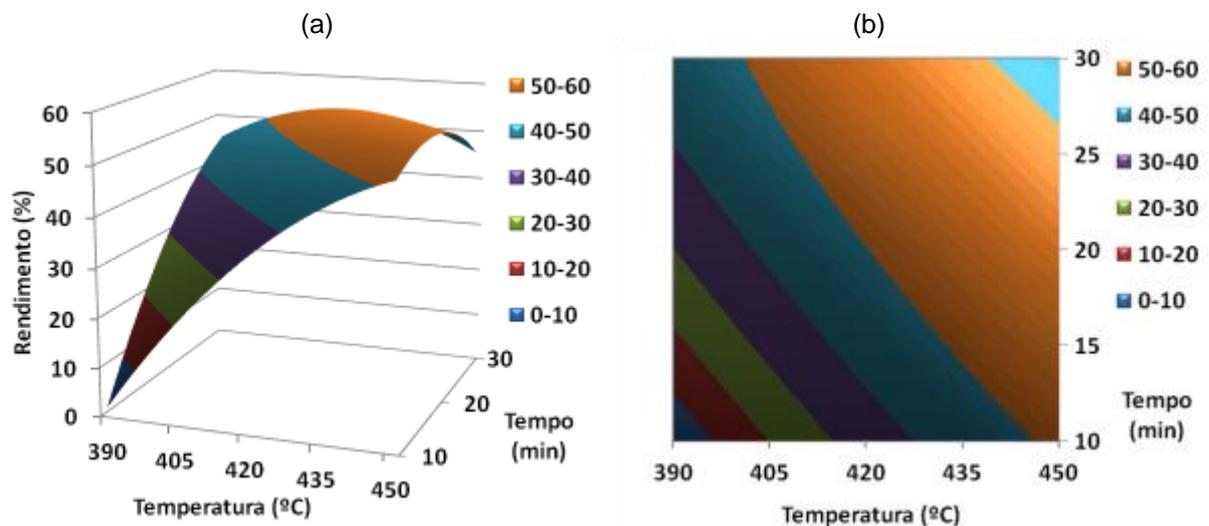


Figura 4.113: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Pressão inicial constante: 0,21 MPa.



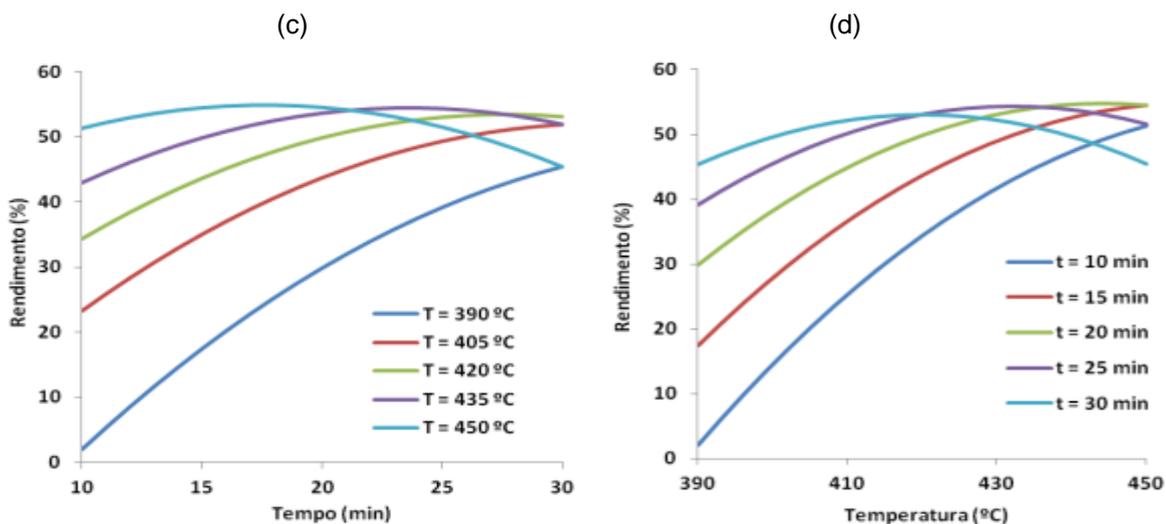


Figura 4.114: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Pressão inicial constante: 0,42 MPa.

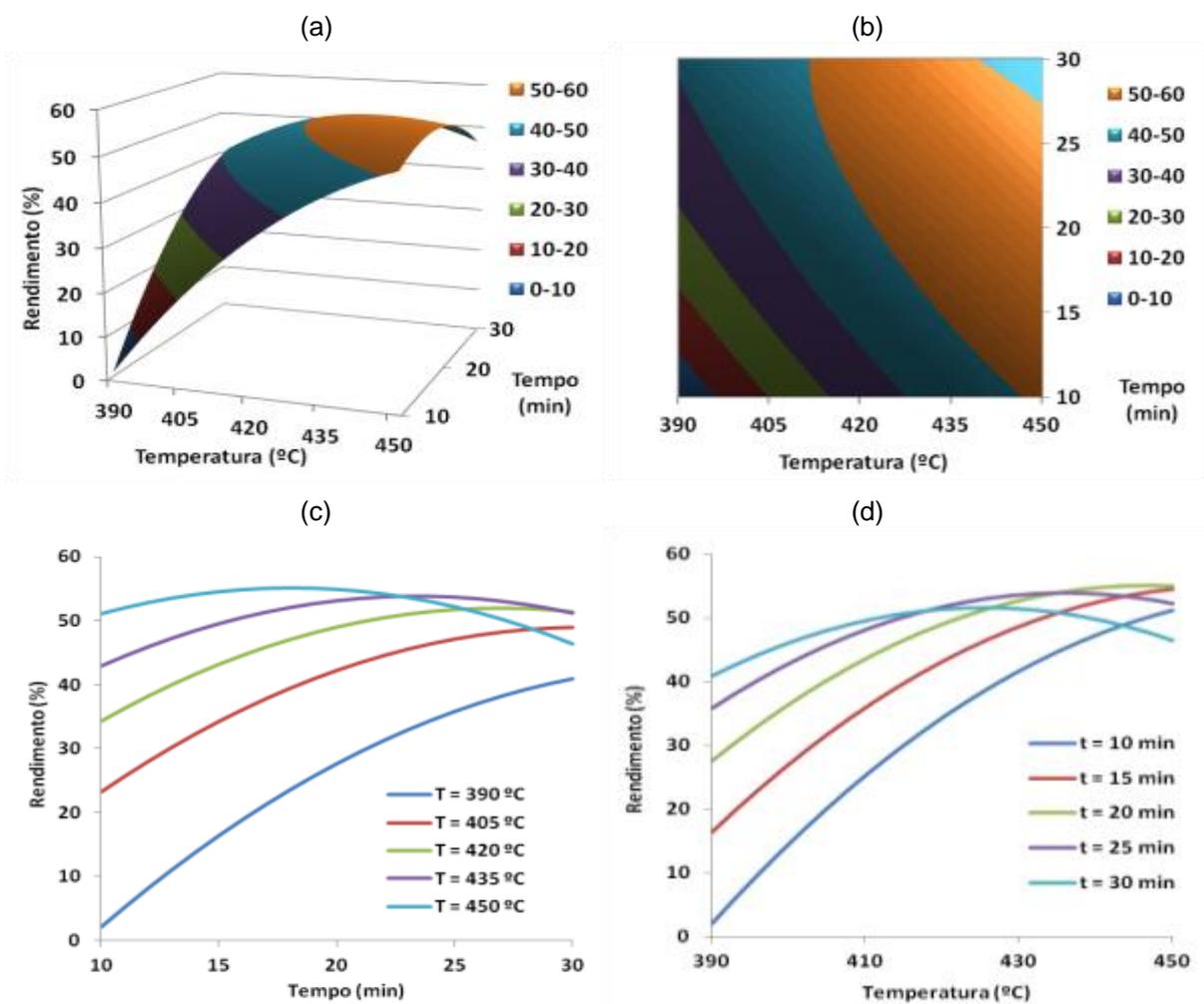


Figura 4.115: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Pressão inicial constante: 0,62 MPa.

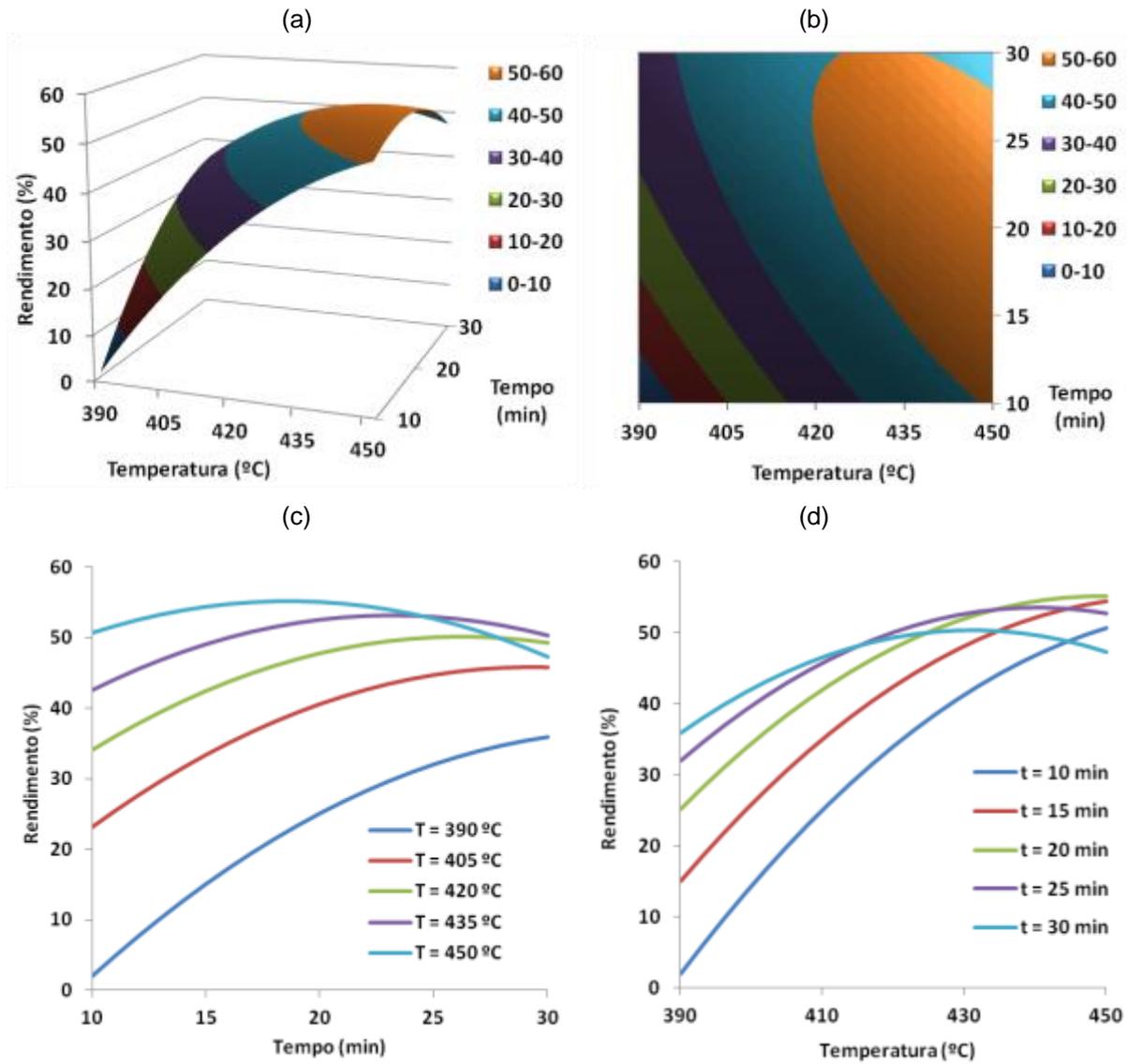
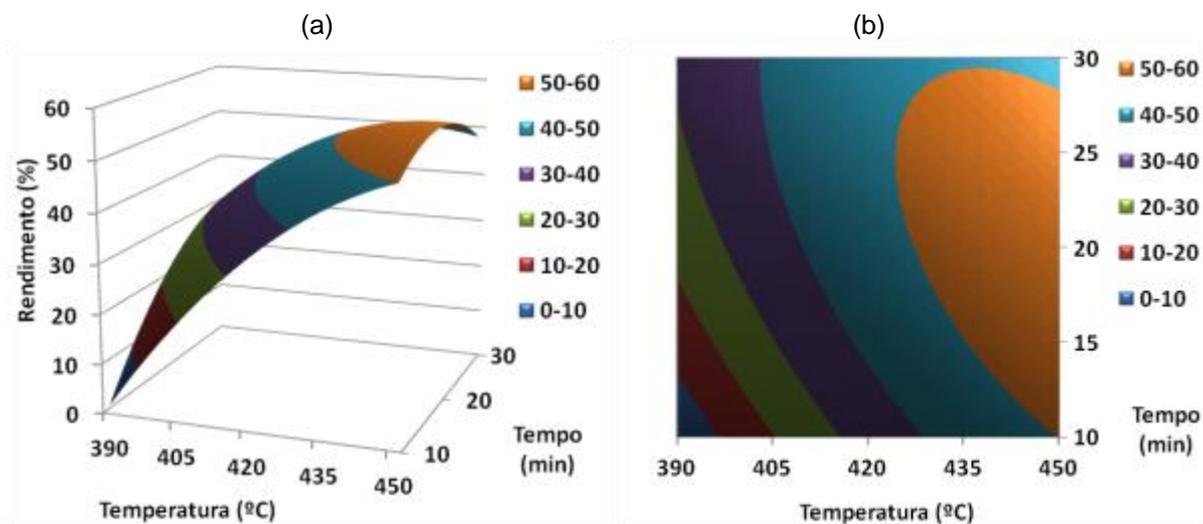
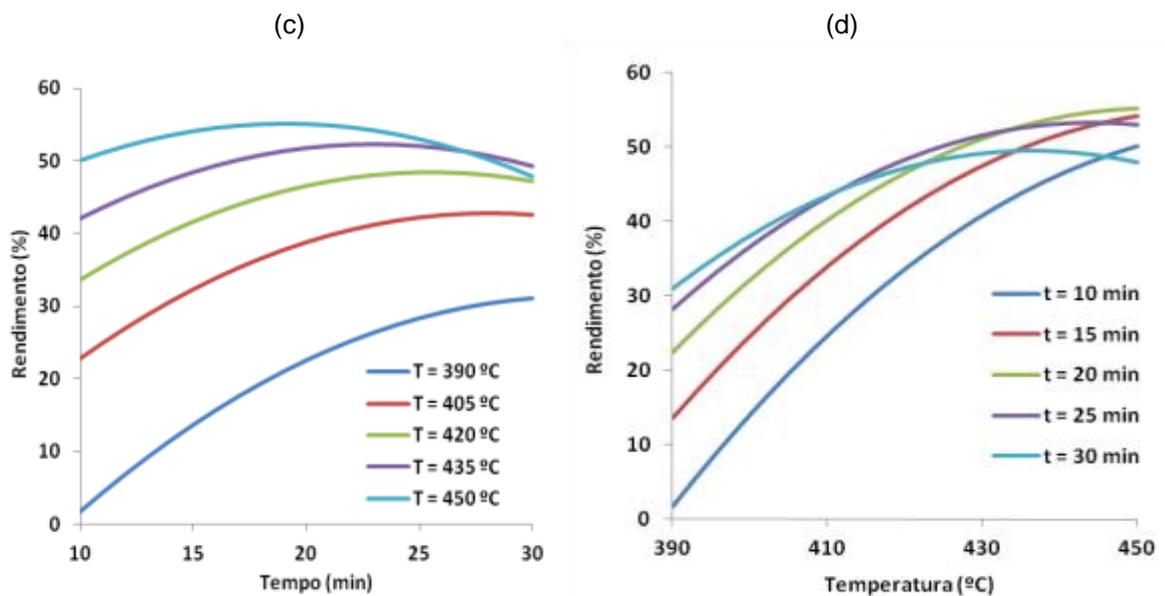


Figura 4.116: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Pressão inicial constante: 0,83 MPa.





**Figura 4.117: Modelo quadrático – líquidos decantados. Superfícies de resposta do 2º Programa Fatorial de Ensaio. Pressão inicial constante: 1,03 MPa.**

De acordo com a maximização da equação (4.8), corroborada pela análise das superfícies de resposta neste intervalo experimental, a maior produção de líquidos decantados é obtida quando se utilizam os seguintes valores: temperatura de reação de 450°C, 18 minutos de tempo de reação e pressão inicial de 0,8 MPa, produzindo teoricamente um rendimento máximo de 55,3%.

#### 4.4.3.4 Composição dos gases

Na Figura 4.118 apresenta-se a composição dos gases produzidos nos ensaios do segundo plano fatorial. Pode verificar-se que os principais compostos produzidos foram tal como no primeiro intervalo  $\text{CO}_2$ , etano, propano e metano.

Na Figura 4.119 esses compostos são agrupados por classes. Com a temperatura no nível baixo, os alcanos gasosos foram produzidos em maior quantidade quando se utilizaram tempos maiores (ensaios 15 e 16) e pode verificar-se que um aumento de pressão conduziu de novo a uma maior produção de gases, quer de alcanos quer de  $\text{CO} + \text{CO}_2$  (13  $\rightarrow$  14 e principalmente 15  $\rightarrow$  16, com 30 minutos de reação). Nos ensaios complementares (21 a 25) utilizando temperaturas mais elevadas, houve maior produção de gases. Nestes, foi no ensaio 23 (utilizando a temperatura no nível alto, mas a pressão intermédia de 0,6 MPa e tempo de reação de 15 minutos) que se produziram maiores quantidades de alcanos e de alcenos, enquanto que a produção de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  foi semelhante.

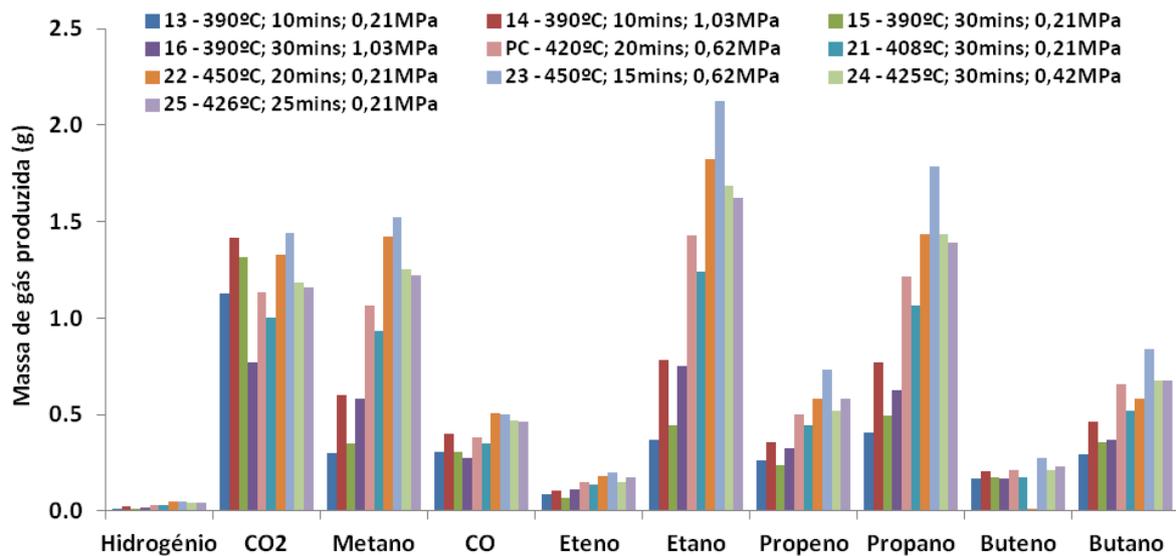


Figura 4.118: Produção de gases referente ao segundo Plano Fatorial de Ensaios.

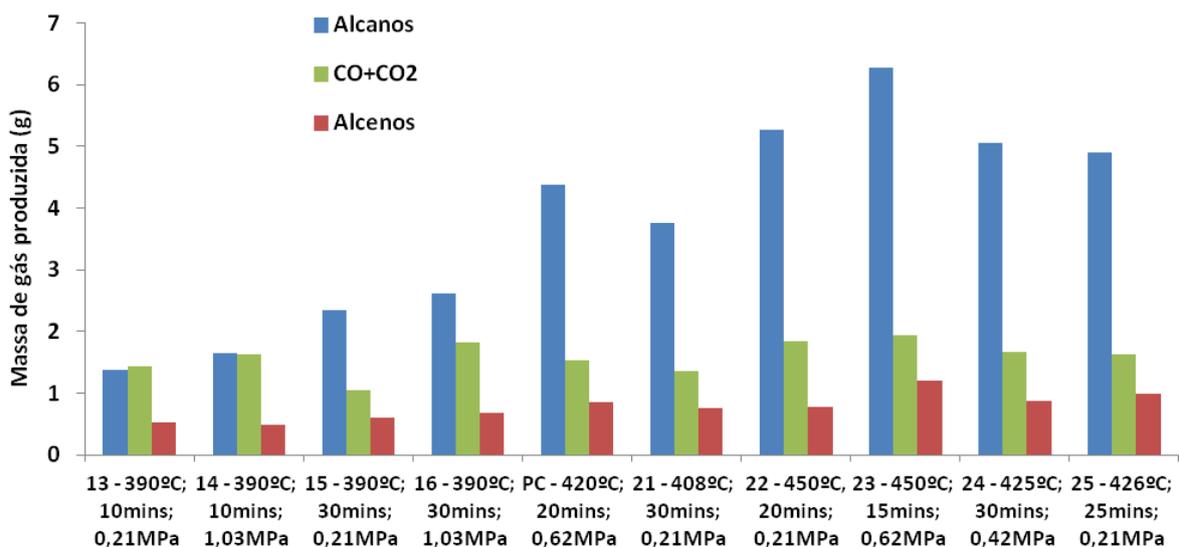


Figura 4.119: Produção de gases referente ao 2º Plano Fatorial de Ensaios, agrupados por classes.

#### 4.4.3.5 Composição dos líquidos

Verifica-se que à temperatura inferior do intervalo, 390°C, o tempo de reação mais curto (10 minutos) não foi suficiente para produzir líquidos decantados (ensaios 13 e 14 da Figura 4.120). Nos ensaios com 30 minutos de reação, já se formaram líquidos recolhidos diretamente da autoclave e essa formação foi favorecida pela diminuição da pressão (16→15). O ensaio 15 apresentou um rendimento e proporção de compostos extraídos/decantados semelhantes ao ensaio do ponto central e aos ensaios complementares (21 a 25).

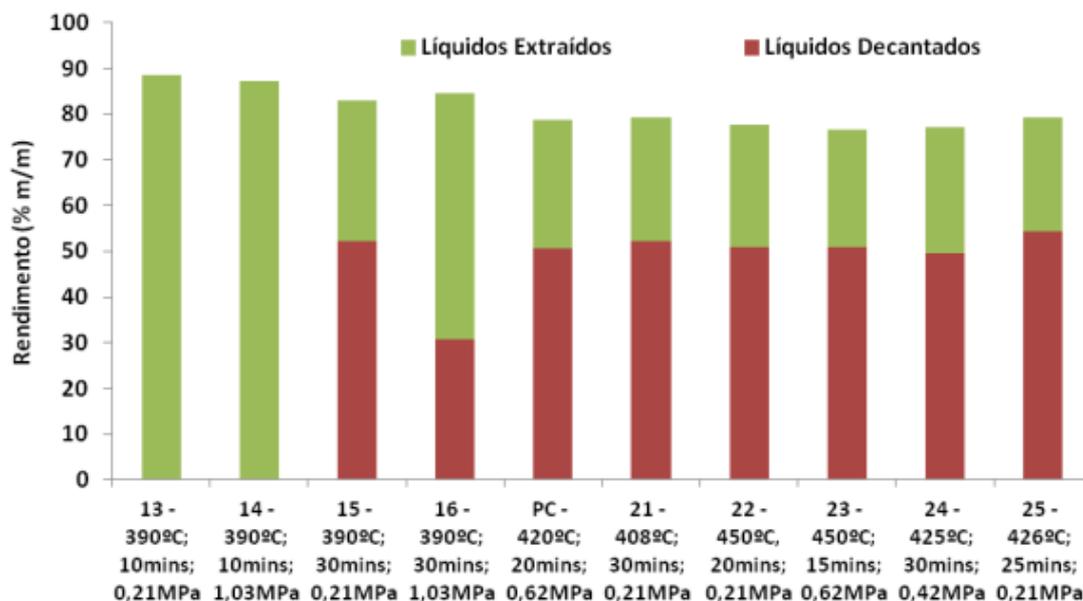


Figura 4.120: Proporção de líquidos decantados/extraídos no segundo intervalo.

Da observação das curvas de destilação (Figura 4.121) e das proporções das três frações da destilação (Figura 4.122) do segundo intervalo pode concluir-se que o líquido recolhido no ensaio 16 é um líquido pesado, com alta proporção de resíduo de destilação, e que a diminuição da pressão não só aumentou a produção de líquido decantado como também originou um líquido mais leve (ensaio 15).

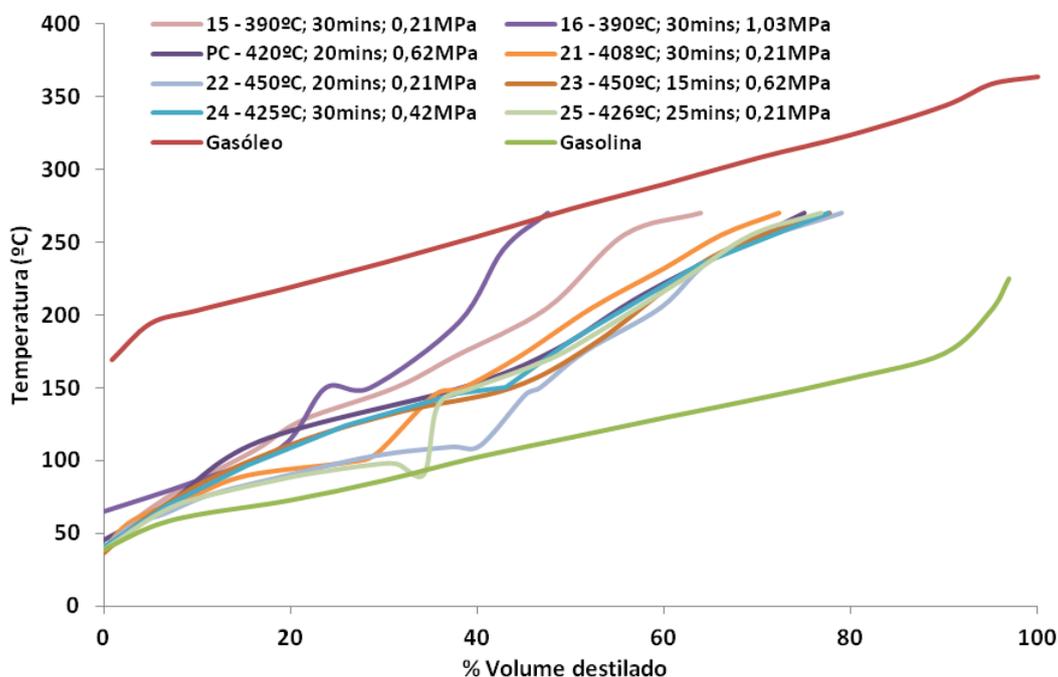
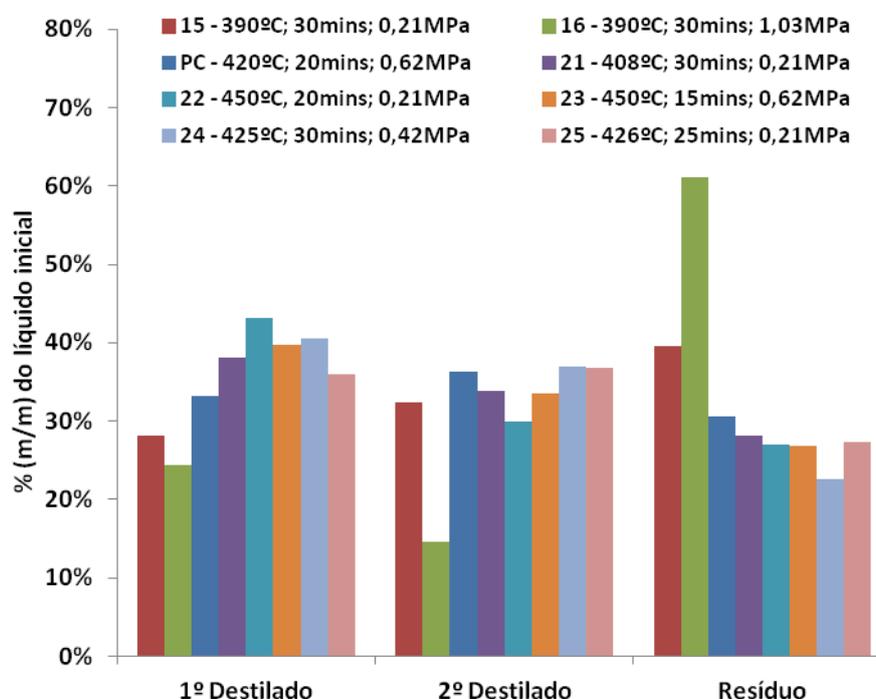


Figura 4.121: Curvas de destilação dos líquidos decantados do 2º plano fatorial de ensaios.

O ponto central, apesar do referido rendimento de líquidos decantados semelhante ao ensaio 15, deu origem a um líquido um pouco mais leve, com maior proporção de destilados e menor de resíduo. Os líquidos decantados dos ensaios complementares (21 a 25) apresentaram curvas de destilação semelhantes ao do ponto central, mas com maior proporção de primeiros destilados e menores de resíduos da destilação.



**Figura 4.122: Proporções das três frações provenientes da destilação dos líquidos decantados do segundo plano fatorial de ensaios.**

Em relação à composição dos líquidos totais, a Figura 4.123 mostra que para os ensaios à temperatura inferior, a utilização dos 10 minutos de tempo de reação (ensaios 13 e 14) produziu líquidos mais ricos em compostos aromáticos, enquanto que a utilização do tempo mais longo de 30 minutos (ensaios 15 e 16) favoreceu a formação de maiores quantidades de alcanos, especialmente no ensaio à pressão mais baixa (15). A figura mostra também que nos ensaios complementares os compostos em maior concentração foram os alcanos e a sua produção foi a mais influenciada pelas variações das condições experimentais, relativamente à dos compostos aromáticos e alcenos, que pouco variaram a sua concentração. De notar que o ensaio 23 (realizado a 450°C, 0,62MPa e 15 minutos) foi o que produziu menos alcanos líquidos, mas como se viu no subcapítulo anterior, foi onde se obteve maior quantidade de alcanos gasosos. Este resultado sugere que poderá ter ocorrido uma maior decomposição em espécies mais leves (gasosas) nestas condições de ensaio.

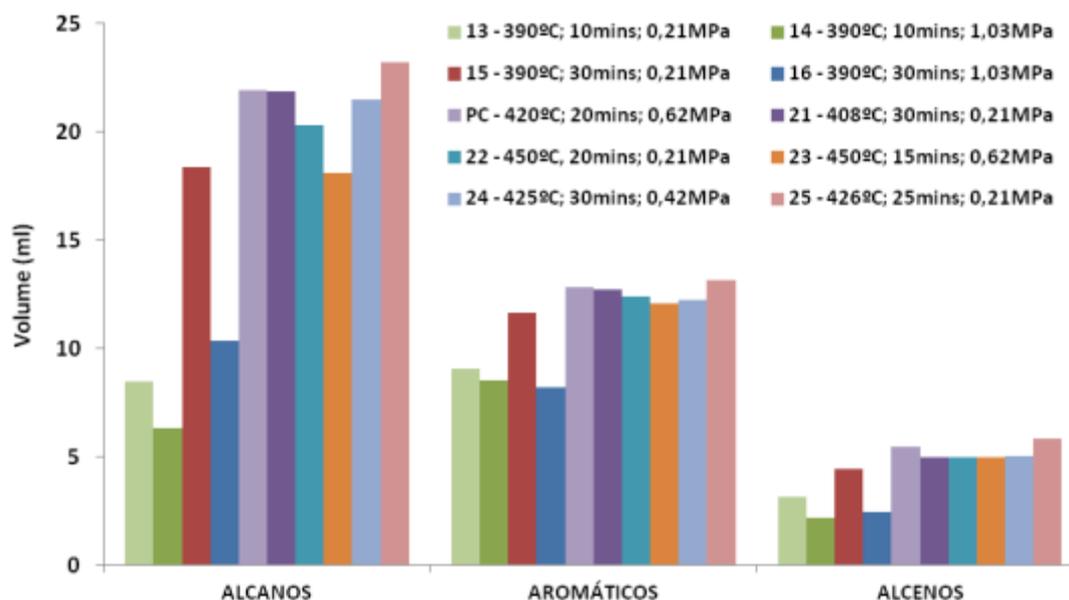


Figura 4.123: Proporções das classes dos compostos nos líquidos do segundo plano fatorial de ensaios.

Verifica-se que o ensaio 15 a temperatura mais baixa (390°C), tempo mais longo (30 mins) e pressão mais baixa (0,21 MPa) levou à produção de alcanos em quantidade semelhante à obtida nos ensaios à temperatura mais elevada e nos do ponto central (Figura 4.124), enquanto que os restantes ensaios à temperatura mais baixa produziram menores quantidades de alcanos. Observa-se que o aumento da produção de alcanos se deve à maior formação destes compostos na gama  $C_4 \sim C_{14}$ , acompanhada de uma diminuição dos alcanos mais pesados  $C_{15} \sim C_{25}$ .

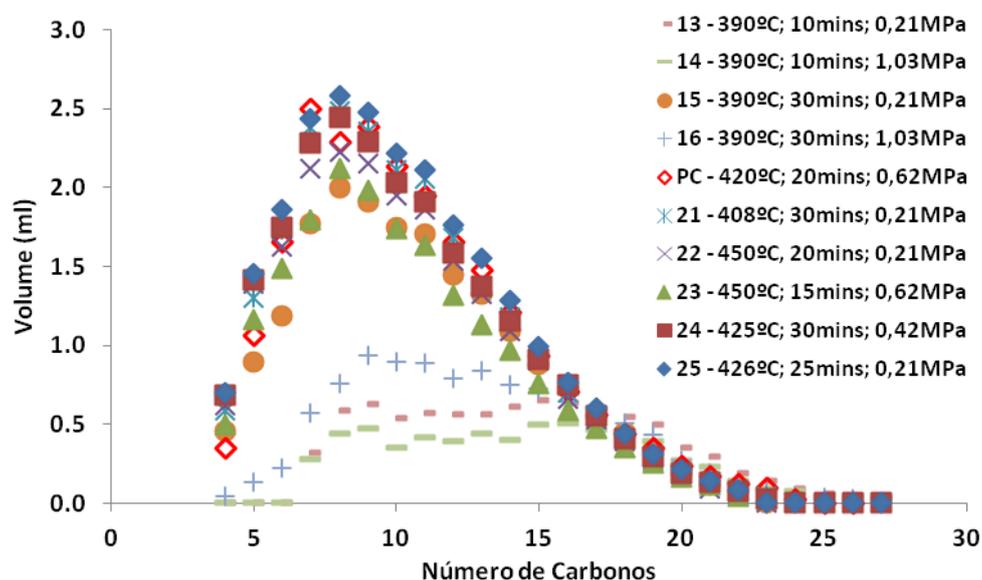


Figura 4.124: Produção de alcanos lineares no segundo Plano Fatorial de Ensaios.

A produção de cada composto aromático quantificado nos ensaios do segundo plano fatorial é apresentada Figura 4.125. O etilbenzeno foi de novo o composto aromático com maior concentração em todos os ensaios, seguido pelo tolueno. De notar que a influência da temperatura e

do tempo de reação no aumento da produção de tolueno parece ter sido mais significativa do que para o etilbenzeno (por exemplo a passagem de 10 para 30 minutos de reação na temperatura e pressão mais baixa (ensaio 13 → 15) provocou um aumento de 40% na produção de tolueno e de apenas 14% na de etilbenzeno; também o uso de uma maior temperatura com as restantes condições iguais (p.e.: ensaio 14 → 4 (do primeiro intervalo)) provocou um aumento de 43% na produção de tolueno e de 24% na de etilbenzeno).

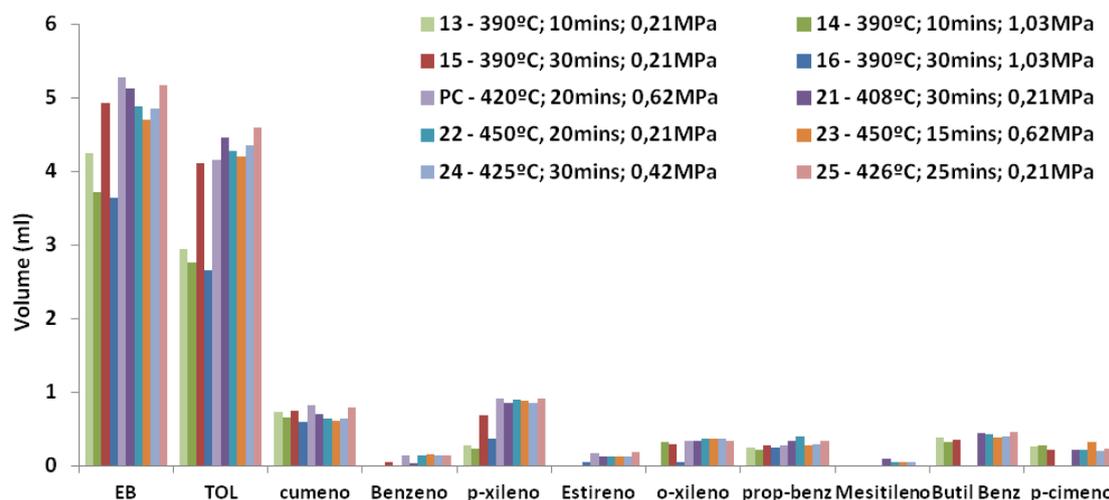


Figura 4.125: Produção de compostos aromáticos no segundo Plano Fatorial de Ensaios.

Nos alcenos, observou-se um padrão semelhante ao identificado anteriormente para os alcanos (Figura 4.126).

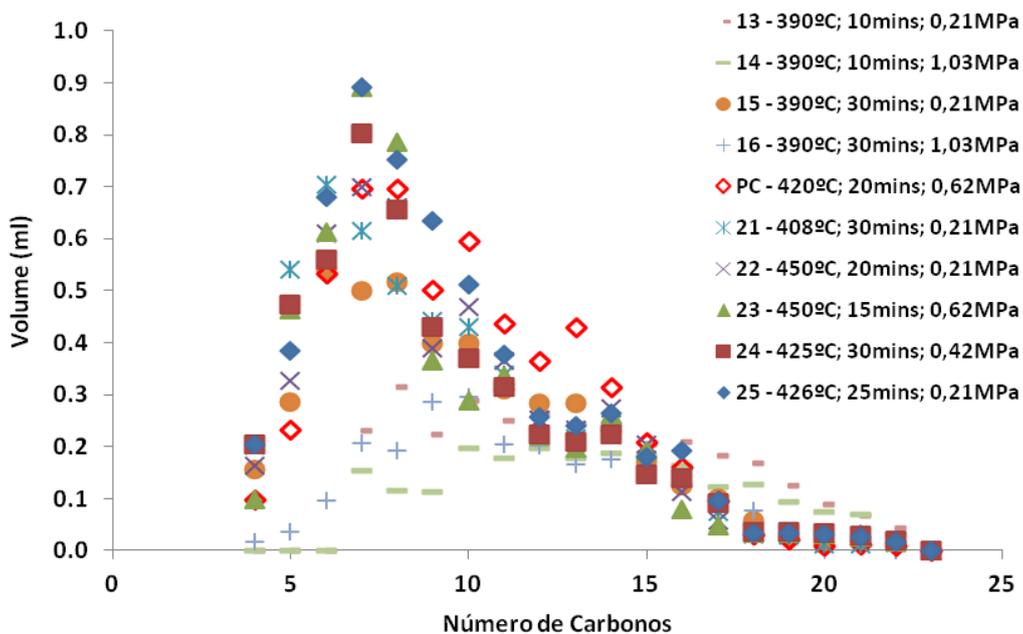


Figura 4.126: Produção de alcenos lineares no segundo Plano Fatorial de Ensaios.

#### 4.5 Análise de sinergias na mistura de resíduos

Na sequência da avaliação dos efeitos e interações dos principais fatores (condições experimentais tempo de reação, temperatura e pressão) estudaram-se as possíveis sinergias entre os três tipos de resíduos na mistura. Nesse sentido, para se obterem os valores teóricos relativos às misturas com diferentes teores dos componentes, utilizaram-se as médias ponderadas dos resultados obtidos quando foram processados cada um dos resíduos em separado.

Verifica-se que os valores dos rendimentos obtidos experimentalmente estão de acordo com os que teoricamente se obteriam (Figura 4.127). O valor que se afasta mais do teórico verificou-se na pirólise da mistura de 40% de pneus, 40% de pinho e 20% plásticos, tendo o rendimento líquido experimental sido ligeiramente superior ao calculado teoricamente. A presença dos plásticos poderia ter favorecido a quebra de ligações e as reacções subsequentes, pelo facto de facilitar a transferência de massa e de energia.

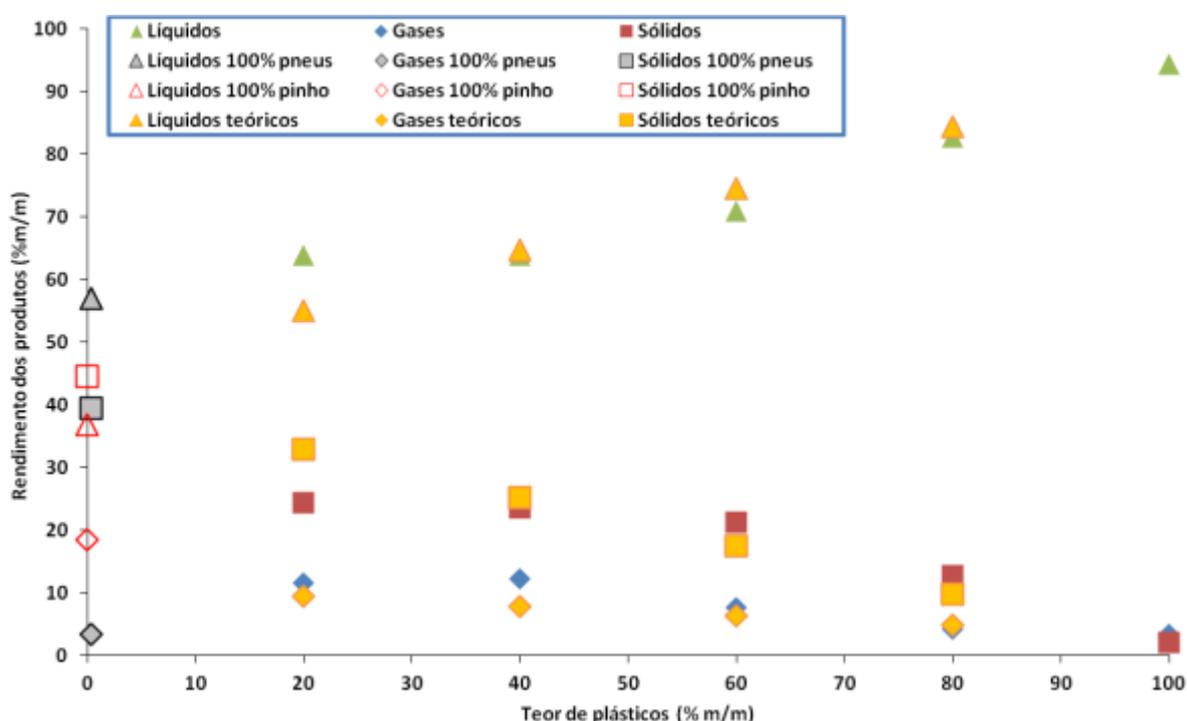


Figura 4.127: Rendimentos experimentais e teóricos das frações dos produtos.

A Figura 4.128 representa os rendimentos experimentais e calculados teoricamente dos compostos líquidos agrupados por classes. Observa-se que enquanto a produção de alcenos e compostos aromáticos é praticamente igual à teórica em todos os ensaios, a produção de alcanos foi maior que o valor esperado nos ensaios com 40, 60 e 80% de plásticos.

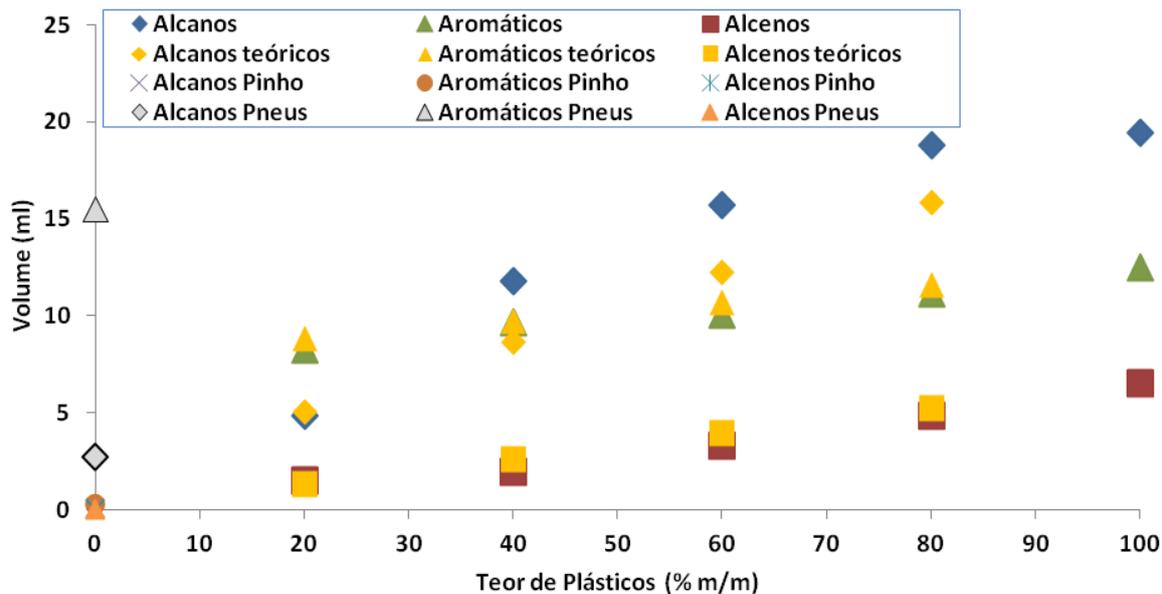


Figura 4.128: Produção experimental e teórica dos compostos líquidos.

Nos produtos gasosos (Figura 4.129), o maior valor observado nos ensaios com 20, 60 e especialmente 40% de plásticos parece ter sido devido à maior produção de alcanos em relação ao valor esperado, uma vez que as quantidades de CO + CO<sub>2</sub> e de alcenos foram praticamente iguais às calculadas teoricamente.

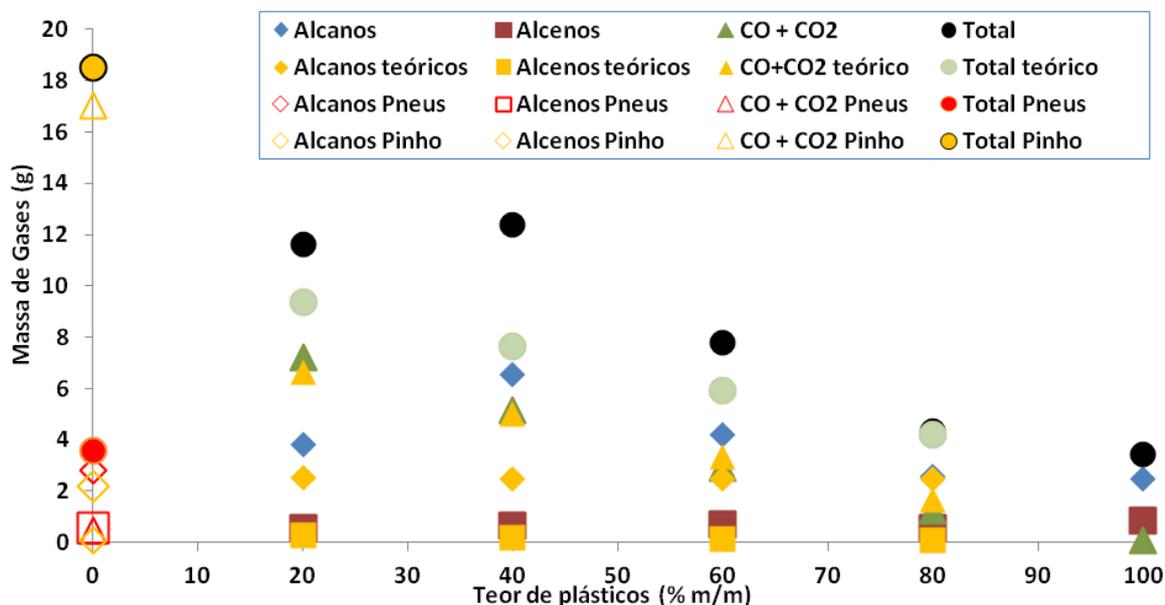


Figura 4.129: Produção das classes de produtos gasosos, experimental e teórica.

### 4.6 Estudos Cinéticos

Na sua maioria, os estudos cinéticos sobre pirólise encontrados na literatura baseiam-se em resultados obtidos por análise termogravimétrica (TGA). Esta técnica permite elevadas velocidades de aquecimento o que minimiza o tempo que a mistura reacional demora a atingir a temperatura de reação desejada, limitando as reações que ocorrem durante este período de aquecimento. Este facto é importante para se poder admitir que as reações de degradação principiam no tempo zero (inicial) de cada temperatura estudada. Contudo, o recurso a este método analítico adaptado a estudos cinéticos permite apenas considerar os fenómenos reacionais relacionados com a perda de massa dos seus constituintes e não estabelecer considerações mecanísticas. Assim, os modelos apresentados podem corresponder por vezes a aproximações simples dos fenómenos que ocorrem na realidade.

Pelo contrário, neste trabalho, os ensaios experimentais relativos aos estudos cinéticos foram realizados em microautoclaves tal como descrito em 3.2.2. Para cada valor de temperatura e de tempo de reação estudados, foram quantificados os vários produtos obtidos. Partindo de uma proposta de modelo cinético para o processo, foram estimadas as constantes cinéticas que conferiam um melhor ajuste entre os pontos experimentais e os teóricos estimados pelo modelo. As constantes cinéticas obtidas foram por sua vez representadas em função das várias temperaturas no sentido de verificar se esta dependência era descrita pela equação de Arrhenius. Por fim, foram calculados a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) para cada constante cinética que efetivamente seguisse a lei de Arrhenius (equação (4.9)), através da regressão linear de  $\ln k$  em função de  $1/T$ .

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.9)$$

Devido à complexidade do processo de pirólise em análise, ao elevado número de espécies envolvidas, reagentes e produtos obtidos, foram efetuadas as seguintes simplificações, no sentido de se poderem desenvolver hipóteses de mecanismos reacionais para o processo em estudo:

- Os mecanismos considerados englobam as espécies presentes pelo seu estado físico (sólidos, líquidos, gases);
- As reações consideradas são de primeira ordem e irreversíveis;
- A dependência das constantes de velocidade obtidas com a temperatura pode ser descrita pela equação de *Arrhenius*.

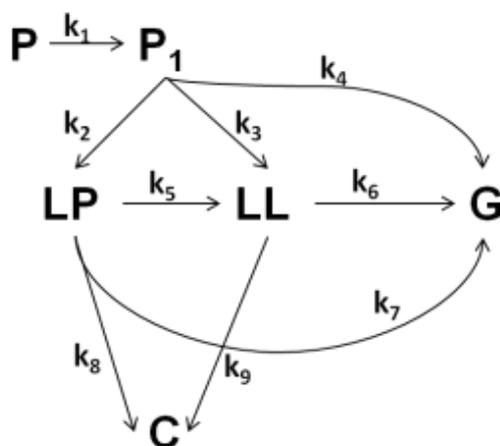
Assim, os estudos cinéticos efetuados incidiram sobre os mecanismos de formação das frações presentes, e não especificamente sobre os compostos envolvidos de forma individualizada. Esta abordagem foi semelhante à anteriormente utilizada por diferentes autores como Costa [78], Miranda [115], Lin et al. [156], Conesa et al. [157, 166], Ceamanos et al. [158], Johannes et al. [159], Ramdoss & Tarrer [165] e Karaduman et al. [180].

Como referido na parte experimental (capítulo 3.2.2) estes estudos foram realizados em reatores de 0,16L. Tal como sucedeu nos ensaios com a autoclave de 1L, os produtos líquidos foram

analisados de forma a verificar a influência do tempo e da temperatura de reação nos principais compostos. Contudo, com a composição da mistura escolhida para realizar os ensaios de cinética (10% pneus, 10% pinho e 80% plásticos) nunca se produziu gás em quantidade suficiente para poder ser recolhido e posteriormente analisado. Também a velocidade de aquecimento média nos ensaios de cinética foi bastante superior à dos ensaios na autoclave de 1L (28°C/min comparando com a velocidade média anteriormente referida de 5,5°C/min), o que poderá resultar em diferenças nos resultados, mesmo quando se utilizaram as mesmas condições experimentais (tempo e temperatura de reação e pressão inicial), uma vez que o tempo de residência dos reagentes até começar a degradação foi bastante menor.

Foram realizados ensaios a cinco temperaturas diferentes, utilizando tempos de reação que variaram de 0 minutos (arrefecimento logo que a autoclave atingiu a temperatura desejada) até 30 minutos. A pressão utilizada foi constante, igual ao valor otimizado nos ensaios preliminares, 0,42MPa (capítulo 4.3.4)

Na Figura 4.130 é apresentado o mecanismo reacional proposto para a pirólise de resíduos de borracha de pneus, plásticos e pinho, tendo como base os resultados experimentais obtidos. Podem ocorrer diferentes tipos de reações neste sistema complexo, em série ou em paralelo, que podem envolver diferentes mecanismos radiculares (isomerização, despolimerização, repolimerização, ciclização, transferência de hidrogénio intramolecular e intermolecular, entre outras) [35].



**Figura 4.130: Mecanismo reacional proposto para a pirólise de resíduos de borracha de pneus, plásticos e pinho.**

No mecanismo proposto, P designa a totalidade dos compostos iniciais dos resíduos (plásticos, pneus e biomassa), P<sub>1</sub> os produtos intermediários, de menor massa molecular (que se admite que sejam formados logo nos primeiros instantes da reação de pirólise, correspondendo a uma primeira etapa de fracionamento), G designa os produtos gasosos, LL os compostos líquidos mais leves (provenientes das destilações e da extração com DCM), LP os compostos líquidos mais pesados (provenientes da extração com THF) e C um resíduo sólido carbonoso. Considerou-se que a

fração sólida final obtida (denominada S) seria uma mistura dos compostos iniciais (P) e produtos intermediários não convertidos (P<sub>1</sub>), e do sólido resultante de possíveis polimerizações de produtos insaturados da reação de pirólise (C). Assim,  $S = P + P_1 + C$ , sendo que o valor de S foi obtido experimentalmente para cada ensaio, e os restantes foram estimados pelo modelo.

As equações diferenciais que descrevem as velocidades de consumo e formação das frações consideradas no mecanismo proposto são a seguir indicadas:

$$dP/dt = -k_1P \quad (4.10)$$

$$dP_1/dt = k_1P - k_2P_1 - k_3P_1 - k_4P_1 \quad (4.11)$$

$$dLP/dt = k_2P_1 - k_5LP - k_7LP - k_8LP \quad (4.12)$$

$$dLL/dt = k_3P_1 + k_5LP - k_6LL - k_9LL \quad (4.13)$$

$$dG/dt = k_4P_1 + k_6LL + k_7LP \quad (4.14)$$

$$dC/dt = k_8LP + k_9LL \quad (4.15)$$

As constantes cinéticas dos passos reacionais considerados no modelo foram determinadas através da resolução numérica das equações diferenciais, utilizando o método de Eüler. Para tal utilizou-se a ferramenta de regressão não linear Solver do software Microsoft Office® Excel, minimizando a soma do quadrado dos desvios entre os valores experimentais e os valores obtidos através da solução das equações.

No estabelecimento do modelo mecanístico proposto começou por se considerar a hipótese de a mistura inicial de polímero, P, se decompor diretamente em produtos líquidos e gasosos, tal como foi observado na pirólise de plásticos e borracha por Miranda [115] mas verificou-se que esse modelo não se ajustava aos resultados experimentais obtidos. Foi assim necessário considerar a formação de uma espécie intermediária P<sub>1</sub> resultante de um primeiro fracionamento do polímero P em cadeias de menor tamanho que iriam decompor-se progressivamente em espécies líquidas e gasosas. Este pressuposto já tinha sido considerado por Costa [78] na pirólise de plásticos.

Constatou-se experimentalmente que no ponto t=0 para todas as temperaturas, sobretudo as mais elevadas, tinha já ocorrido conversão dos compostos iniciais em produtos devido à temperatura da reação não ser atingida instantaneamente.

Foi realizada a regressão não linear das equações do modelo considerando o ponto (0,0). Nesta situação verificou-se que não era conseguido um bom ajuste sobretudo nos instantes iniciais.

Em consequência optou-se por considerar para t=0 o valor experimental dos rendimentos obtidos

4.6.1 *Rendimentos*

Nas Figuras 4.131 a 4.135 são apresentados os resultados experimentais dos rendimentos em produtos, obtidos ao longo do tempo de reação e as curvas resultantes do ajuste do modelo cinético proposto a diferentes temperaturas. Não foram realizados ensaios a temperaturas superiores a 450°C devido ao facto de o limite máximo de operação da autoclave ter sido atingido. Pode verificar-se que o modelo considerado resultou num ajuste bastante satisfatório aos valores experimentais, em todas as gamas de temperaturas e tempos estudados.

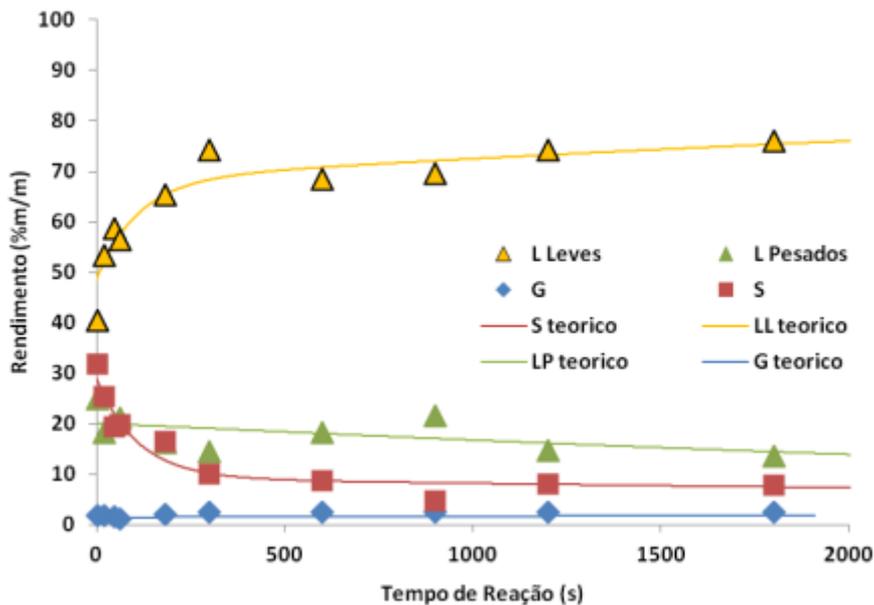


Figura 4.131: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=350°C.

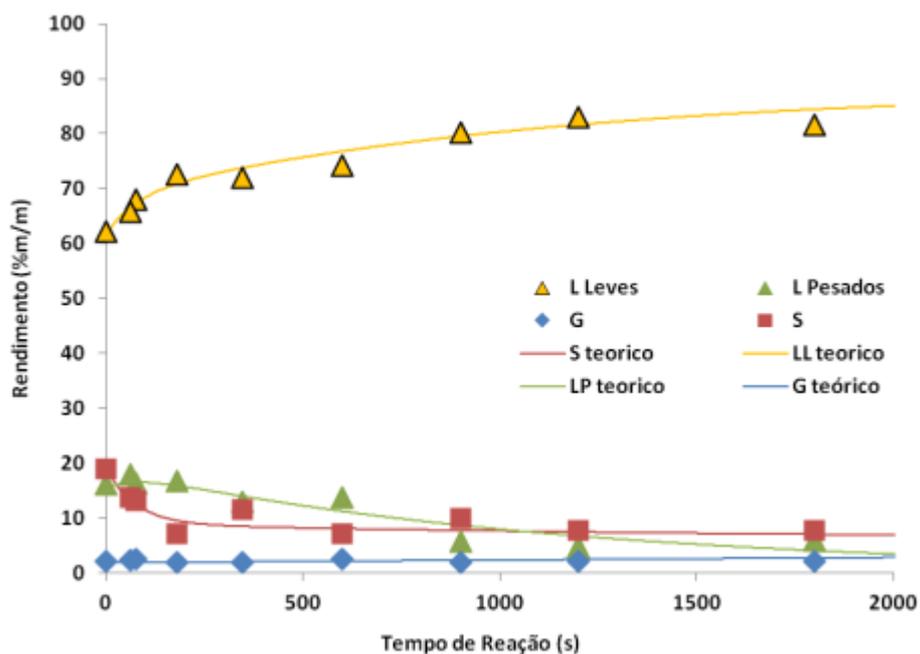


Figura 4.132: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=380°C.

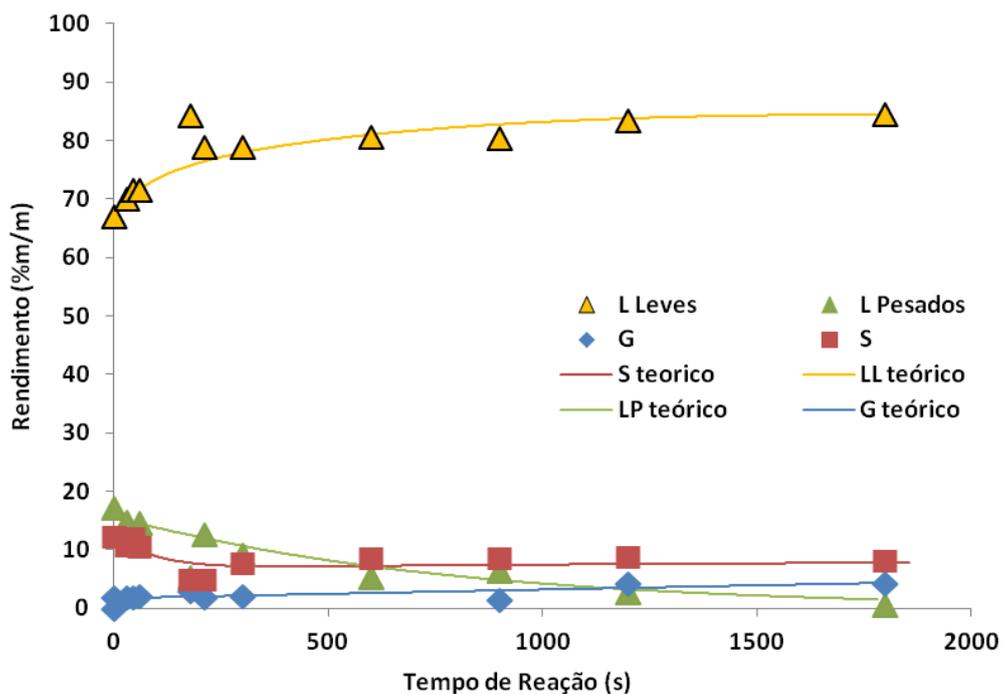


Figura 4.133: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=400°C.

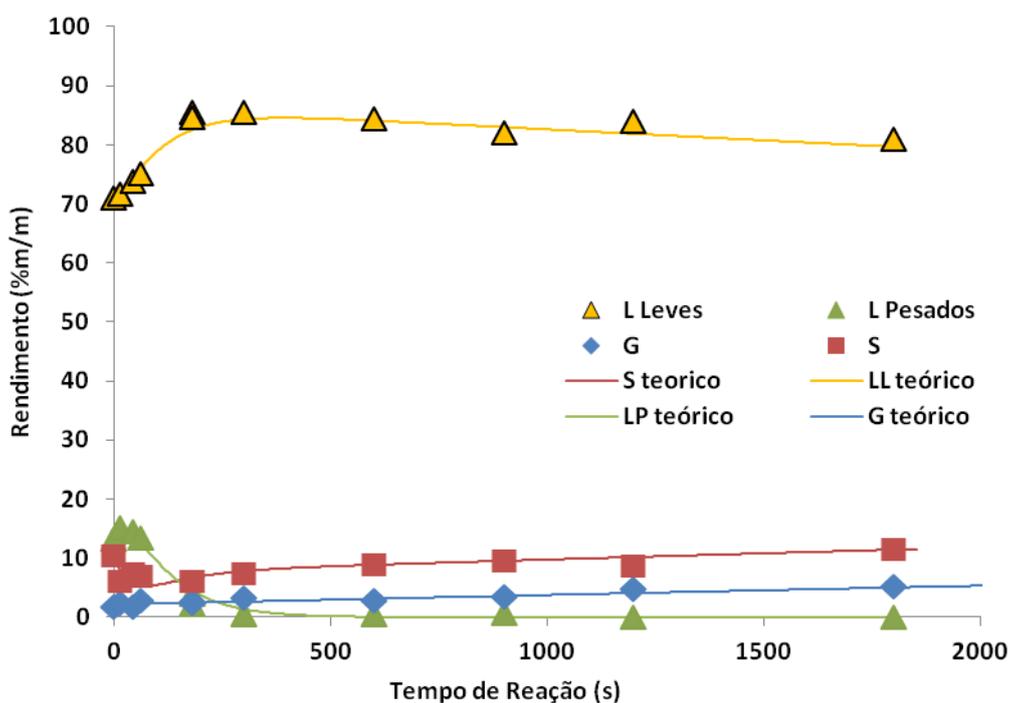


Figura 4.134: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=420°C.

A 450°C, para tempos de reação superiores a 15 minutos a soma das frações de produtos obtidos foi diminuindo, sendo cada vez menor que 100% (valor teórico), ou seja o erro de fecho do balanço ao sistema foi aumentando. Esta situação pode ser devida a que tenham sido produzidos

compostos cada vez mais pequenos e voláteis (hipótese reforçada pelo aumento verificado na produção de gases) e que alguns destes compostos não tenham sido contabilizados devido a perdas por evaporação.

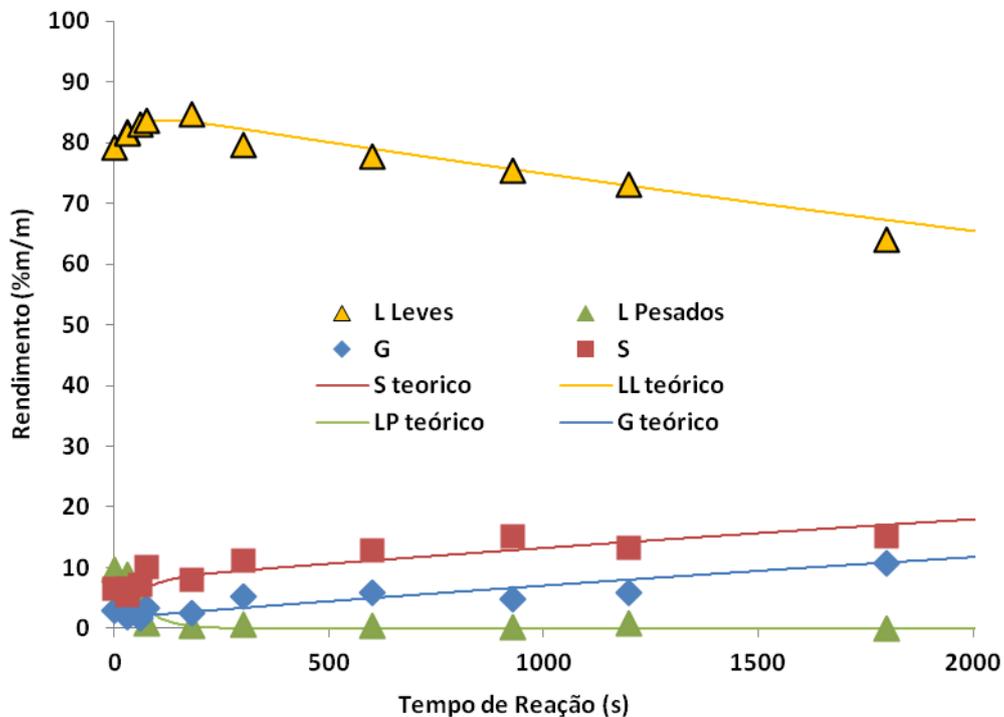


Figura 4.135: Modelação cinética da mistura de resíduos para T=450°C.

Para uma melhor visualização do efeito do aumento da temperatura na distribuição dos produtos obtidos, comparam-se nas Figuras 4.136 a 4.139 os rendimentos experimentais e os obtidos pela modelação de cada fração de produtos às temperaturas testadas.

Verifica-se que para temperaturas superiores a 400°C se observou um aumento da produção de gases com o tempo da reação (Figura 4.136), à qual correspondeu uma diminuição do rendimento em líquidos (Figura 4.137 e Figura 4.138), efeito mais acentuado para a temperatura mais alta, 450°C. A estas temperaturas poderá haver energia suficiente para a decomposição prosseguir até à formação de compostos gasosos em condições normais de pressão e temperatura.

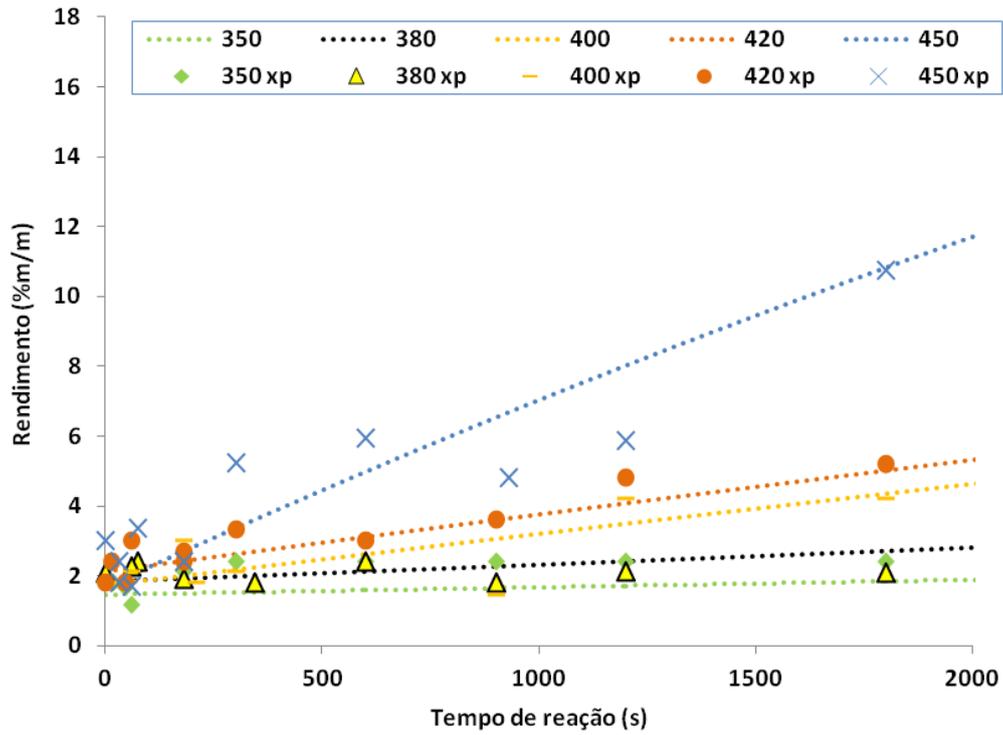


Figura 4.136: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos gases às temperaturas testadas.

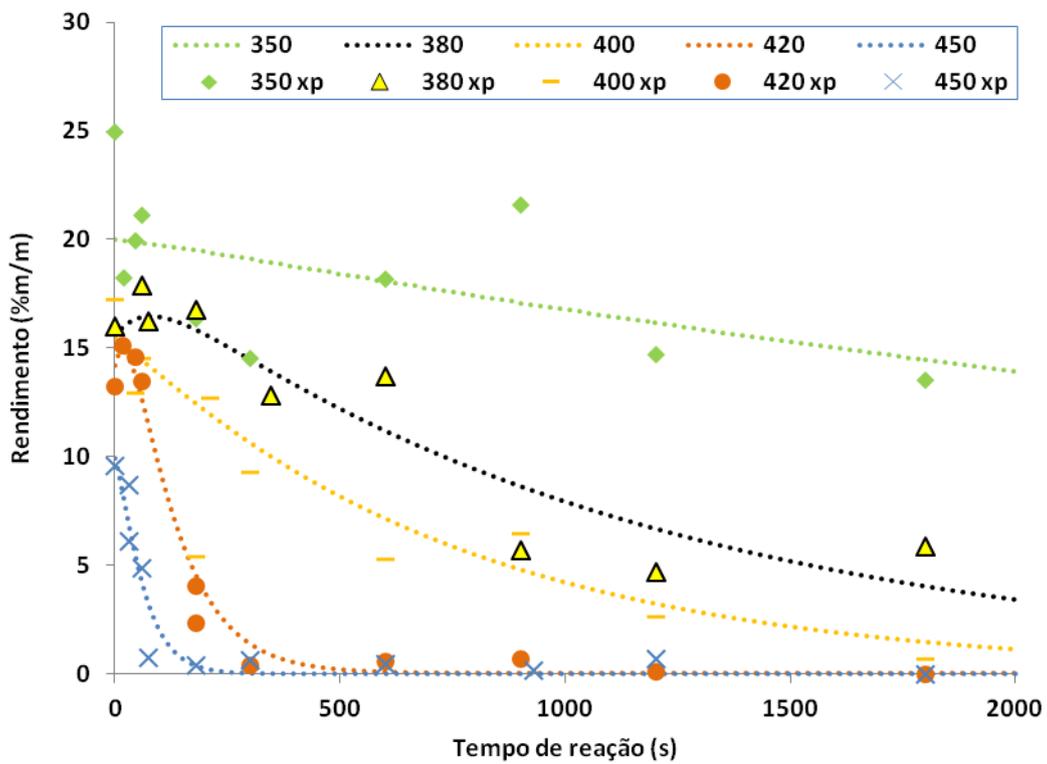


Figura 4.137: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos líquidos pesados às temperaturas testadas.

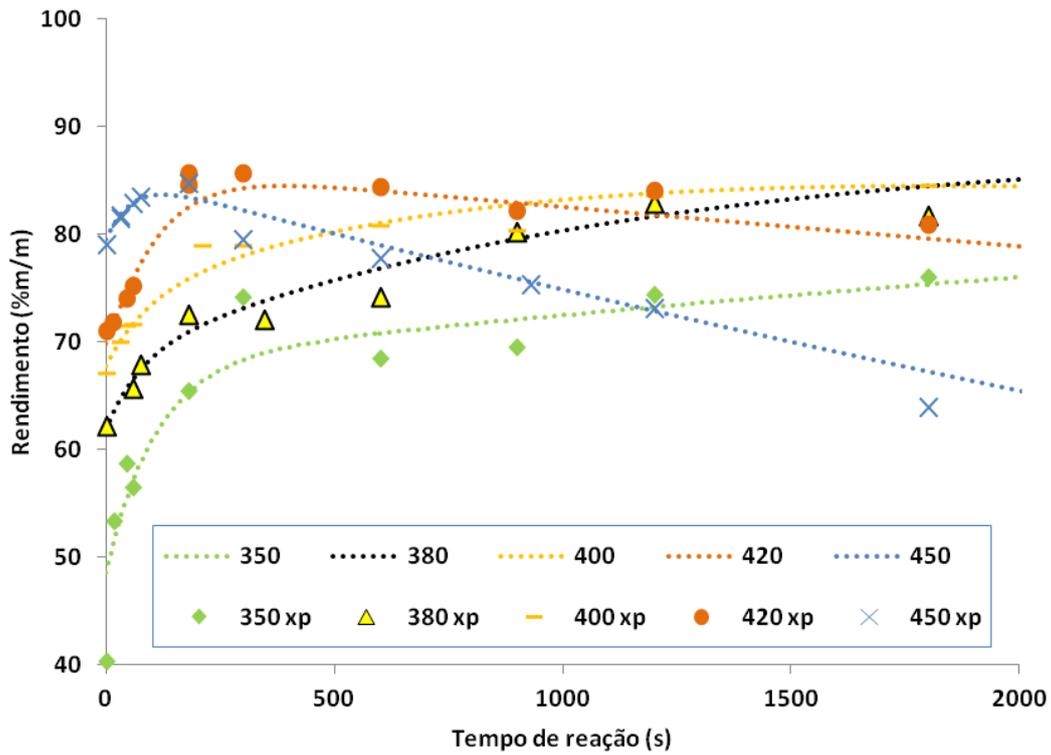


Figura 4.138: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos líquidos leves às temperaturas testadas.

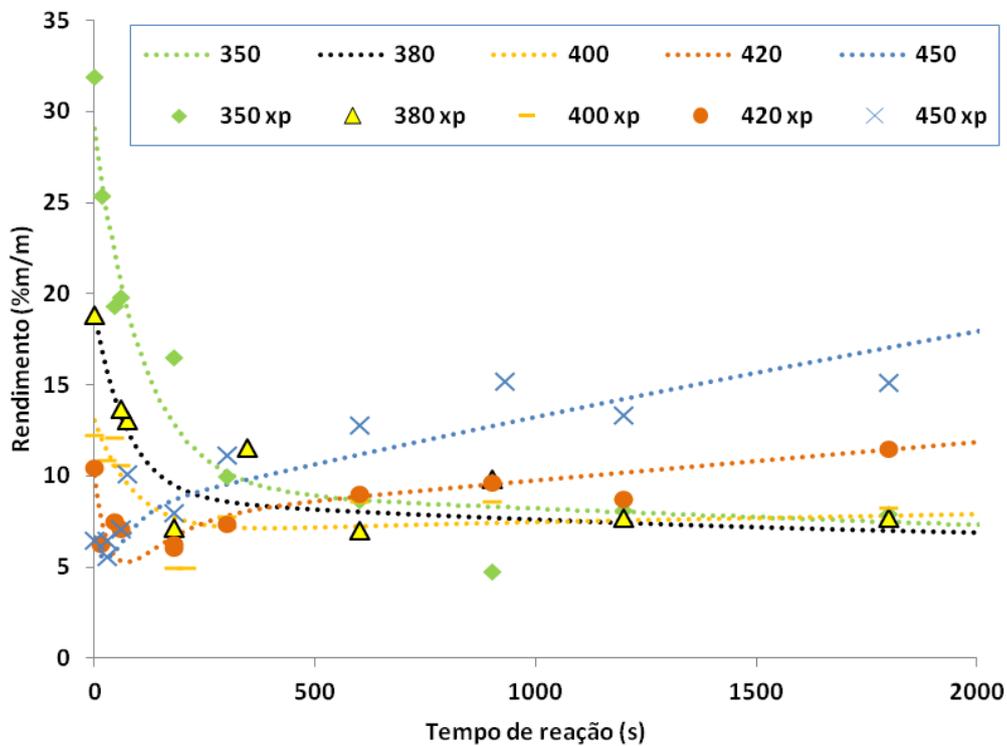
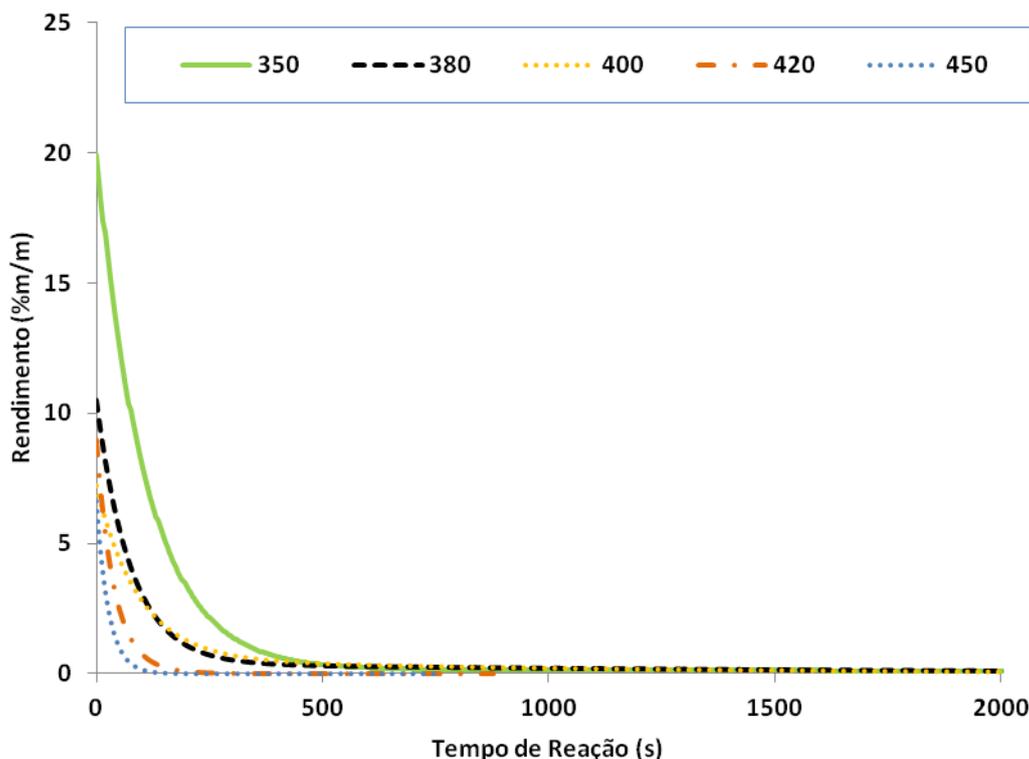


Figura 4.139: Resultados experimentais e da modelação cinética referentes ao rendimento dos sólidos totais às temperaturas testadas.

Como referido, para se proceder à modelação assumiu-se que o sólido proveniente da extração era uma mistura dos compostos iniciais não convertidos, de produtos intermediários e do resíduo resultante de repolimerizações.

Nas figuras 4.140 e 4.141 apresentam-se os resultados da modelação para os rendimentos dos produtos intermediários e do sólido formado. Uma vez que não se pôde diferenciar experimentalmente as espécies componentes das cinzas da extração, não se obtiveram resultados experimentais para comparar com a modelação. Num futuro trabalho poder-se-ia por exemplo analisar a massa molecular dos sólidos, através de cromatografia líquida de exclusão molecular (SEC), para se poder verificar o grau de polimerização/degradação dos sólidos obtidos por comparação com o polímero inicial.

A modelação pressupõe a produção de um polímero intermédio como primeiro passo da degradação, antes da sua transformação em líquidos ou gases. Este produto intermédio é consumido no início da reação e a sua presença diminui com o aumento da temperatura e do tempo da reação (sendo praticamente nula para tempos superiores a 500 segundos) (Figura 4.140).



**Figura 4.140: Resultados da modelação cinética referentes ao rendimento dos produtos intermediários às temperaturas testadas.**

De acordo com o modelo estabelecido, o sólido resultante da polimerização dos produtos intermediários (designado por C, Figura 4.130) aumenta com a temperatura e o tempo de reação, sendo que a 350°C a sua produção é praticamente nula (Figura 4.141).

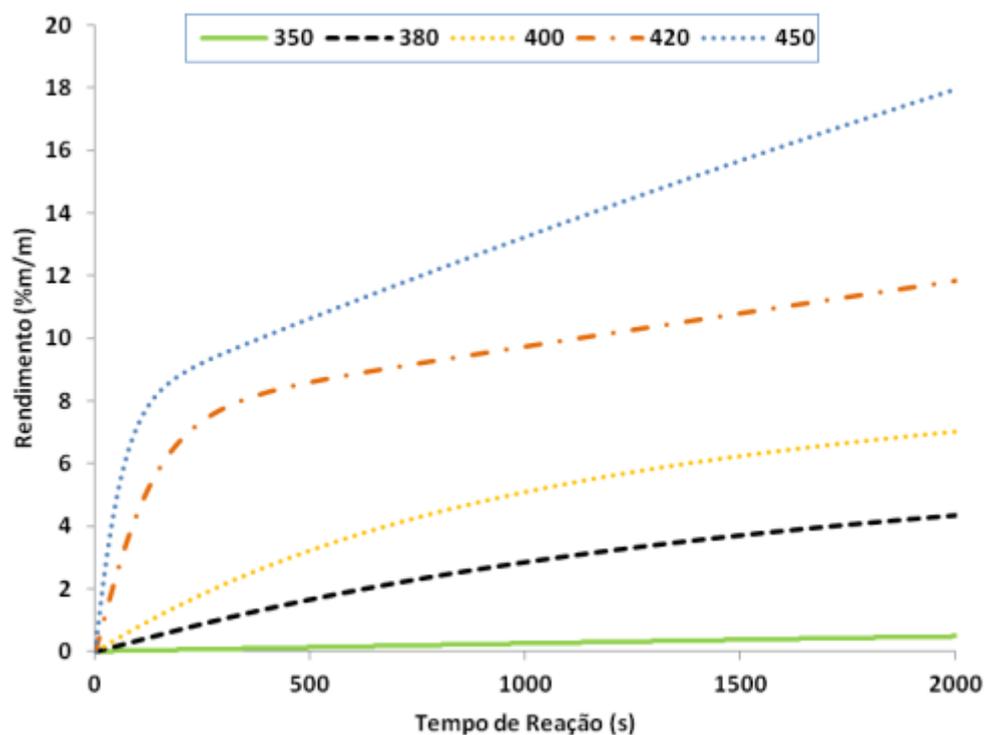


Figura 4.141: Resultados da modelação cinética referentes ao rendimento do sólido resultante da polimerização dos produtos intermediários (C) às temperaturas estudadas.

Na Tabela 4.13 apresentam-se as constantes de velocidade do modelo (Figura 4.130) obtidas para as várias temperaturas.

Tabela 4.13: Constantes de velocidade do modelo.

T (°C)	$(k \times 10^5 \text{ s}^{-1})$								
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$
	P→P1	P1→LP	P1→LL	P1→G	LP→LL	LL→G	LP→G	LP→C	LL→C
<b>350</b>	15,2	10,0	894,2	0,0	17,6	0,3	0,1	1,0	0,1
<b>380</b>	61,7	400,0	890,5	0,4	76,8	0,6	0,2	20,0	0,5
<b>400</b>	100,0	60,0	984,7	4,0	84,9	1,6	0,4	50,0	0,9
<b>420</b>	1501,5	2506,9	100,0	30,0	700,0	1,9	0,6	331,5	2,6
<b>450</b>	4150,2	2000,0	115,8	1390,3	900,0	6,7	0,8	1216,5	6,7

Os valores obtidos para as constantes cinéticas do modelo confirmam a evidência experimental de que a velocidade global de pirólise aumenta com a temperatura. Todos os passos reacionais considerados apresentam esta dependência, com exceção da transformação do polímero intermédio, P1, em líquidos leves, LL, que diminui.

A hipótese estabelecida para a formação de produtos intermédios resultantes de um primeiro fracionamento da mistura inicial parece ser confirmada pela ordem de grandeza das constantes cinéticas dos passos envolvidos na sua formação e desaparecimento. Os valores das constantes  $k_1$ ,

$k_2$  e  $k_3$  são das mais elevadas o que sugere que a formação da fração líquida ocorre a partir dessa espécie.

A 350°C, as constantes cinéticas apresentam valores baixos, com exceção da correspondente à transformação de P1 em líquidos leves; a transformação de P1 em gases ainda não ocorre, como se confirma pelo valor nulo obtido para a constante cinética  $k_4$ .

A 420°C e 450°C, verifica-se que a formação de P1 é praticamente imediata (constantes cinéticas muito elevadas, uma ordem de grandeza superior às temperaturas mais baixas), e a sua transformação em líquidos pesados é igualmente rápida. Uma vez formado, P1 é preferencialmente convertido em líquidos pesados (sugerido pelo valor de  $k_2$  ser superior ao dos outros passos através dos quais P1 é convertido em produtos). A esta temperatura, a transformação de líquido pesado em coque é favorecida ( $k_8$  elevado e superior a  $k_5$ ), enquanto que o aumento da formação de gases deverá provir da transformação dos líquidos leves.

Na Figura 4.142 encontra-se a representação de Arrhenius das nove constantes cinéticas do modelo, ou seja, o seu logaritmo versus o inverso da temperatura, para verificar as possíveis dependências lineares.

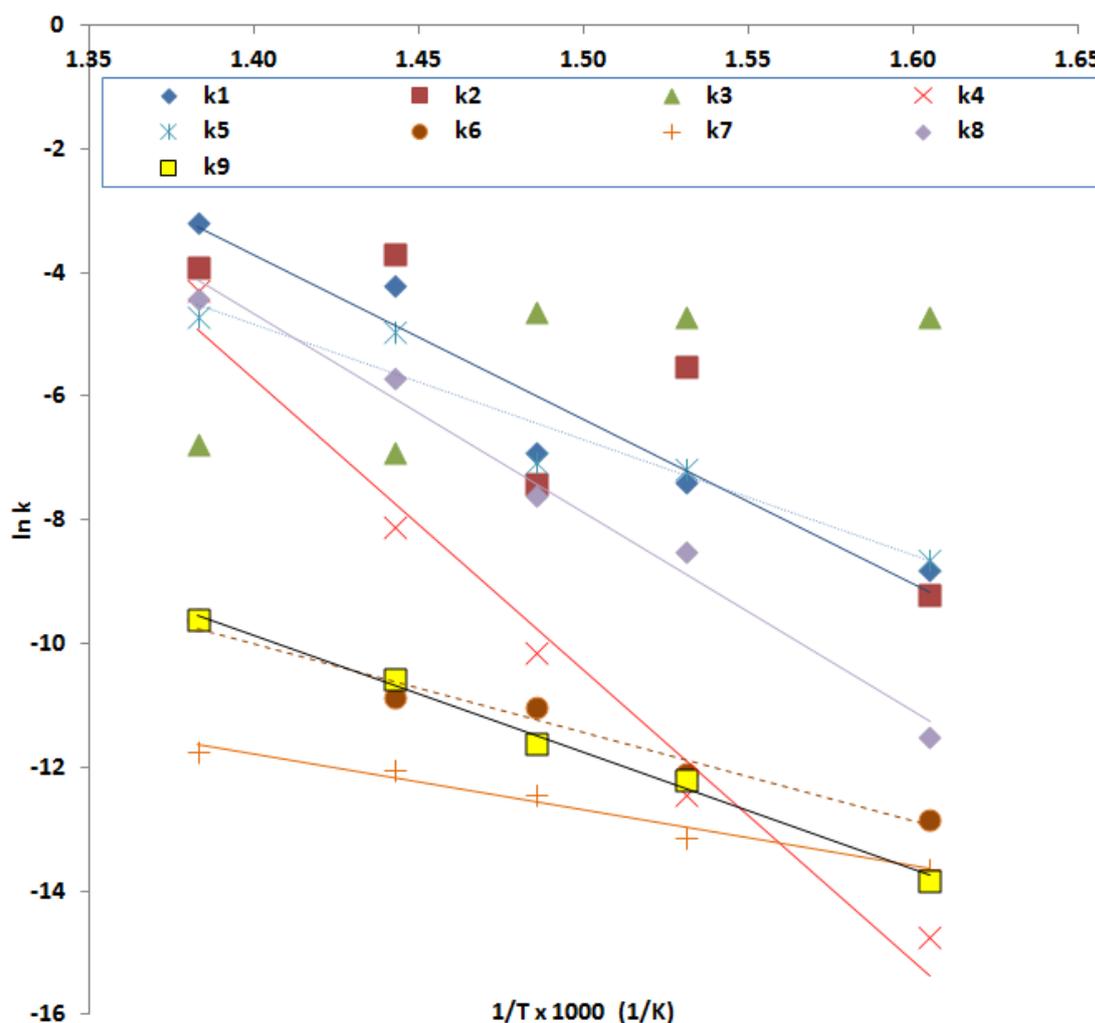


Figura 4.142: Representação de Arrhenius das constantes cinéticas.

Nos casos onde esta relação se verificou, determinaram-se a energia de ativação e o fator pré-exponencial, por regressão linear da variação e os correspondentes valores obtidos são apresentados na Tabela 4.14. Com exceção de  $k_2$  e  $k_3$  obtiveram-se ajustes satisfatórios (coeficientes de correlação aceitáveis). Verifica-se também que apenas a constante cinética da transformação de P1 em líquidos leves,  $k_3$ , parece não obedecer à lei de Arrhenius.

**Tabela 4.14: Energias de ativação e fatores pré-exponenciais determinados.**

	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$
	P→P1	P1→LP	P1→LL	P1→G	LP→LL	LL→G	LP→G	LP→C	LL→C
<b>Ea (kJ/mol)</b>	221,3	196,4	d.n.l.	391,0	155,8	119,9	75,8	266,9	157,5
<b>A x 10<sup>-11</sup> (s<sup>-1</sup>)</b>	3,7E <sup>3</sup>	5,0E <sup>1</sup>	d.n.l.	1,3E <sup>15</sup>	2,0E <sup>-2</sup>	2,7E <sup>-7</sup>	2,7E <sup>-11</sup>	3,1E <sup>6</sup>	1,7E <sup>-4</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,933	0,717	0,643	0,979	0,917	0,972	0,970	0,985	0,994

\*d.n.l.: dependência não linear com a temperatura

Procurou comparar-se estes resultados com valores disponíveis na literatura [65, 72, 116, 156-161, 166, 174-178]. No entanto, como referido anteriormente, a maioria dos trabalhos publicados utilizou a técnica de TGA para obter as energias de ativação e fatores pré-exponenciais da reação de pirólise global, e não dos passos envolvidos na formação dos vários produtos, para além de terem sido utilizados maioritariamente plásticos como resíduo inicial. Assim, os resultados obtidos não são diretamente comparáveis com os dos trabalhos acima citados.

Aboulkas et al. [177] obtiveram energias de ativação de 165, 219 e 180 kJ/mol para a reação global de degradação da hemicelulose, celulose e poliestireno, respetivamente, utilizando termogravimetria. É possível verificar que estes valores são da ordem de grandeza das energias de ativação obtidas na maioria dos passos do mecanismo proposto no presente trabalho.

No seu estudo da pirólise de PE, Johannes et al. [159] (utilizando autoclaves de 20ml) propuseram o modelo representado na Figura 4.143, em que: O são os compostos líquidos, G os gases e C o sólido formado na reação (coque). Na Tabela 4.15 são indicados os resultados que estes autores obtiveram.

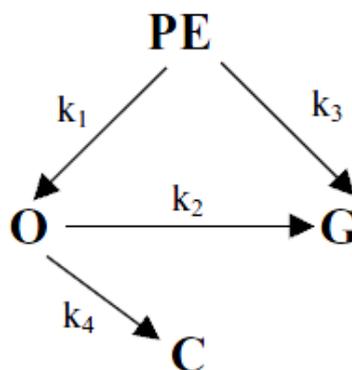


Figura 4.143: Esquema simplificado proposto por Johannes et al. [159].

Tabela 4.15: Constantes de Arrhenius obtidas por Johannes et al. [159].

	Energia de Ativação (kJ/mol)	Fator pré-exponencial s <sup>-1</sup>
k <sub>1</sub>	91,7	9,8E <sup>5</sup>
k <sub>2</sub>	110	2,0E <sup>6</sup>
k <sub>3</sub>	140	3,6E <sup>8</sup>
k <sub>4</sub>	225	4,8E <sup>13</sup>

Comparativamente ao modelo proposto no presente trabalho (Figura 4.130), verifica-se que Johannes não considera um polímero intermédio, pelo que os passos 1 e 3 não podem ser comparados. O passo 2 do modelo de Johannes compreende os passos 6 e 7 do presente modelo (produção de gases) e o passo 4 engloba os passos 8 e 9 (produção de coque). Apesar de uma comparação direta não ser possível, pode verificar-se que os passos que dão origem ao produto sólido (coque) têm maiores energias de ativação e fatores pré-exponenciais que os que dão origem ao gás, nos dois modelos.

Kumar et al. [179] referem uma energia de ativação de 250 kJ/mol e um fator pré-exponencial de  $1,71E^{17}$  para uma constante cinética global da degradação de PEAD em produtos voláteis e produtos residuais. Contudo, o autor considerou que a ordem de reação (n) era de 0,65.

Comparam-se agora os resultados do presente trabalho com os obtidos por Costa [78] e Miranda [115], já anteriormente citados, devido a terem sido obtidos na mesma instalação experimental, usando a mesma metodologia de ensaio e métodos analíticos, embora tenham sido usadas misturas de resíduos diferentes, como já referido.

A Figura 4.144 apresenta o mecanismo reacional proposto por Costa [78] mais representativo do seu sistema. Esta autora também optou por considerar as reações englobadas em transformações das frações de produtos, em que neste caso H representa os líquidos pesados e não se observou a formação de sólidos.

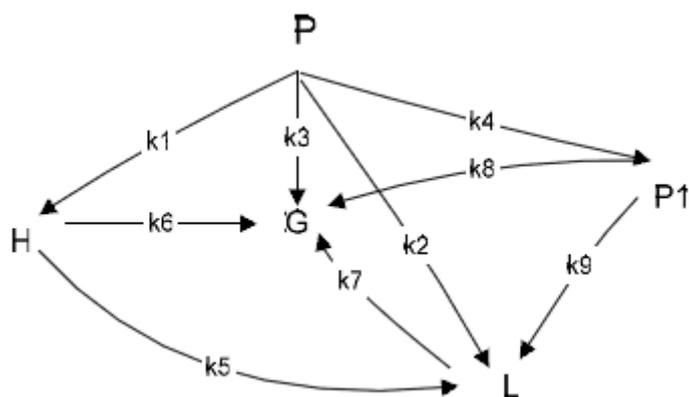


Figura 4.144: Mecanismo reacional proposto por Costa [78] para a pirólise de resíduos plásticos.

Apenas dois dos passos propostos no modelo demonstraram seguir a lei de Arrhenius. A autora obteve os seguintes valores: para  $k_2$ , uma  $E_a$  de 94,7 kJ/mol e um  $A$  de  $1,60E^5 \text{ s}^{-1}$ , e para  $k_5$  uma  $E_a$  de 211,4 kJ/mol e um  $A$  de  $1,96E^{14} \text{ s}^{-1}$ . A autora referiu que o facto de a maioria das constantes de velocidade não seguirem a lei de Arrhenius pode ser explicado pela alteração do mecanismo reacional com a temperatura. A energia de ativação obtida para um passo semelhante ao 5 da autora, neste trabalho (LP→LL, também passo 5) foi um pouco menor, 155,8 kJ/mol, enquanto que o passo 2 da autora não pode ser comparado, por não ser considerada a transformação direta de P em L no modelo proposto no presente trabalho.

Na Figura 4.145 apresenta-se o mecanismo proposto por Miranda [115] para a pirólise de misturas de resíduos de pneus e de plásticos, tendo como base os seus resultados experimentais. Neste caso, HL designa os líquidos pesados.

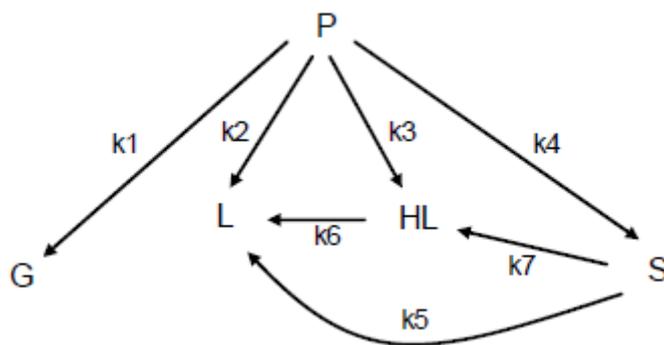


Figura 4.145: Mecanismo reacional proposto por Miranda [115] para a pirólise de misturas de resíduos de pneus e de plásticos.

O autor verificou que três constantes cinéticas seguiam a lei de Arrhenius e chegou aos seguintes valores: para  $k_1$  uma  $E_a$  de 46,0 kJ/mol e um  $A$  de  $9,8E^5 s^{-1}$ , para  $k_2$  uma  $E_a$  de 80,6 kJ/mol e um  $A$  de  $6,7E^{14} s^{-1}$  e para  $k_6$  uma  $E_a$  de 73,3 kJ/mol e um  $A$  de  $4,7E^{13} s^{-1}$ . Estes valores de energia de ativação são inferiores aos obtidos no presente trabalho, o que poderá dever-se à diferença existente entre os sistemas de resíduos estudados: Miranda utilizou 30% de borracha de pneu e 70% de plásticos.

O facto de os resultados obtidos no presente trabalho apresentarem maior semelhança aos obtidos por Costa [78] do que aos obtidos por Miranda [115] leva a supor que o comportamento dos plásticos na pirólise, nestas condições, é o preponderante no sistema global, dado que Costa utilizou 100% de plásticos, Miranda 70% e este estudo 80%.

#### 4.6.2 Composição dos líquidos

Como já foi referido, os produtos não condensáveis à temperatura e pressão ambiente não foram formados em quantidade suficiente para a sua recolha e posterior análise cromatográfica. Deste modo, o rendimento da fração dos gases foi determinado por diferença para o total de resíduo inicial após a pesagem das restantes frações.

Em relação à produção de líquidos a 420°C, a Figura 4.146 mostra que inicialmente os líquidos vêm exclusivamente da extração dos sólidos, sendo que os primeiros líquidos decantados foram obtidos a partir de cerca de 3 minutos de reacção. Posteriormente observa-se uma diminuição da contribuição dos líquidos da extração acompanhada de um aumento dos líquidos decantados.

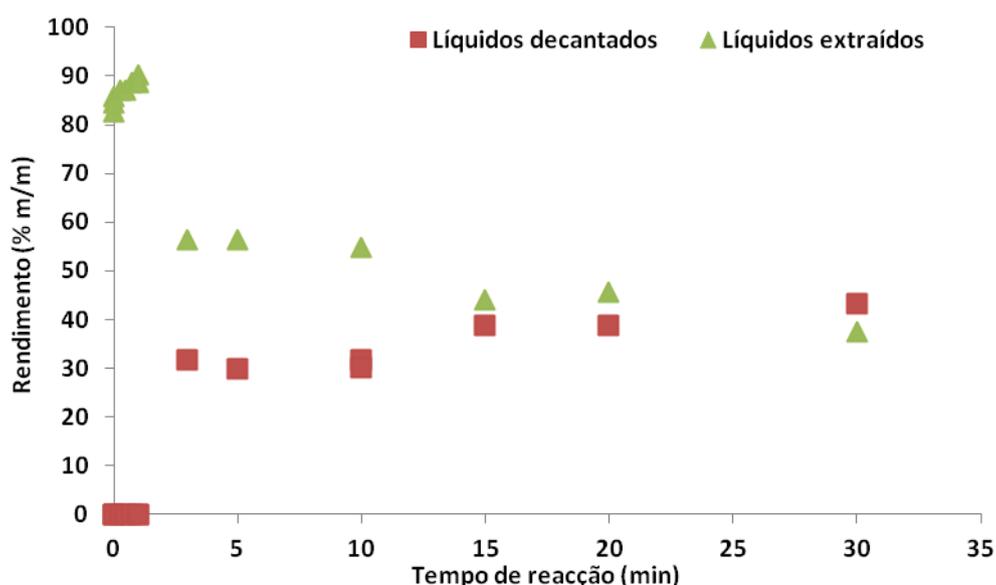


Figura 4.146: Proporção de líquidos decantados/extraídos nos ensaios a 420°C.

As figuras seguintes mostram que o aumento do tempo de reação produz líquidos decantados mais leves, ou seja com curvas de destilação mais próximas da gasolina (Figura 4.147) e com maior proporção de destilados e menor de resíduo (Figura 4.148).

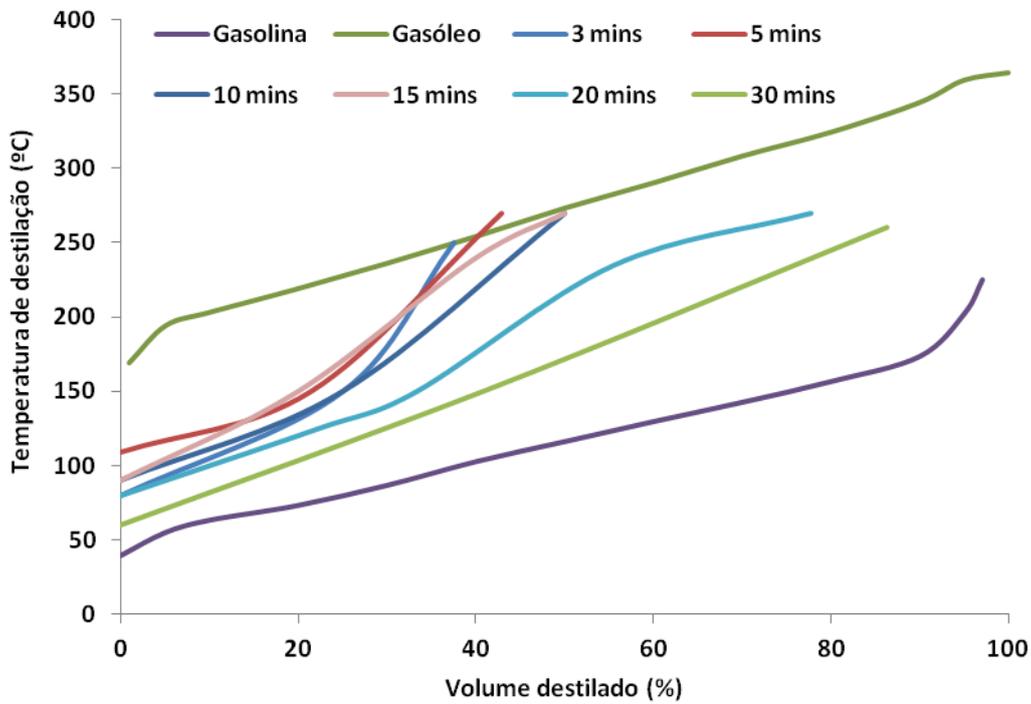


Figura 4.147: Efeito do tempo de reação nas curvas de destilação dos líquidos decantados dos ensaios a 420°C.

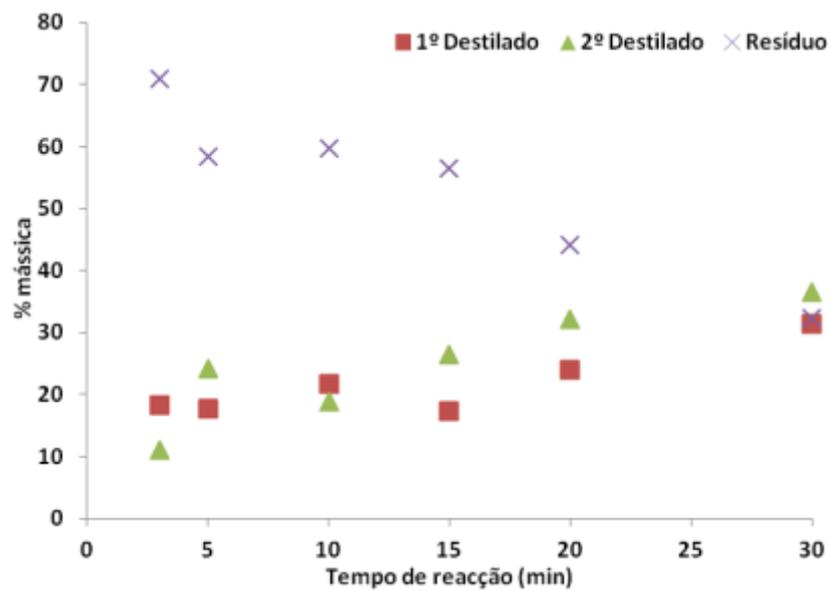


Figura 4.148: Efeito do tempo de reação nas proporções dos destilados dos ensaios a 420°C.

A 450°C, de novo os primeiros líquidos (tempos mais curtos) encontram-se exclusivamente adsorvidos nos sólidos, mas os primeiros líquidos decantados formam-se a tempos mais curtos do que a 420°C, a cerca de 1 minuto (Figura 4.149). Também o efeito da produção de líquidos mais leves com tempos de reação mais longos foi mais pronunciado nos ensaios a 450°C (Figura 4.150 e Figura 4.151).

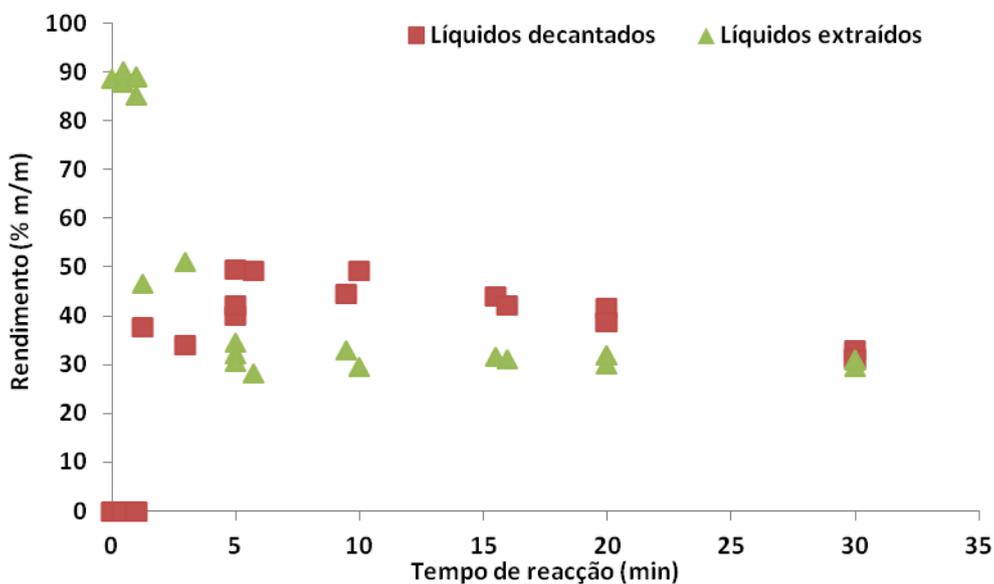


Figura 4.149: Proporção de líquidos decantados/extraídos nos ensaios a 450°C.

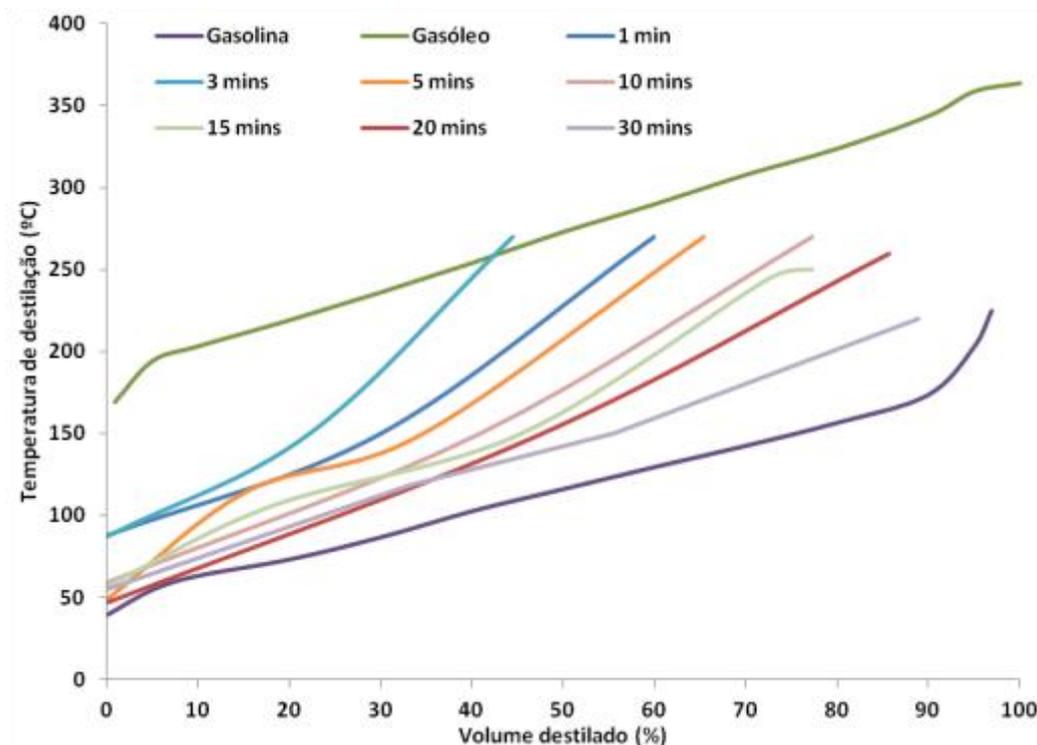


Figura 4.150: Efeito do tempo de reação nas curvas de destilação dos líquidos decantados dos ensaios a 450°C.

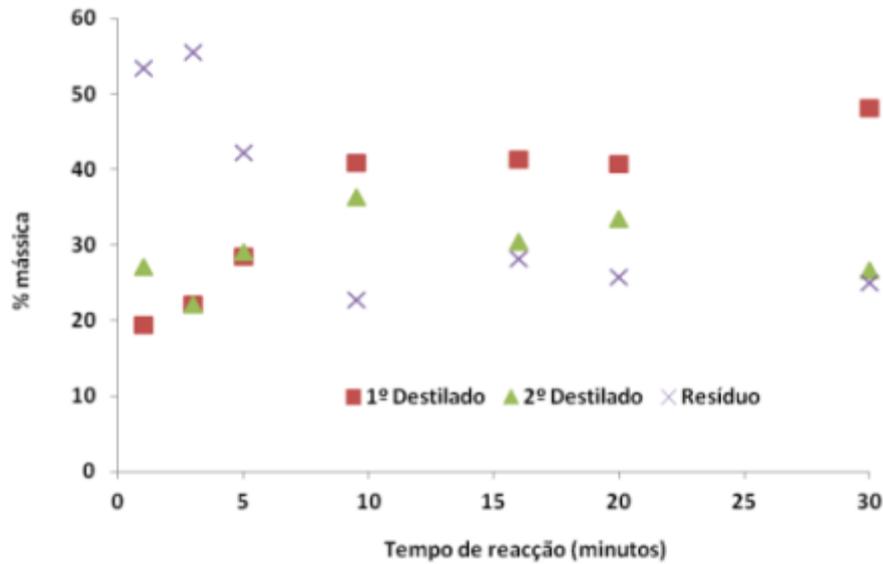


Figura 4.151: Efeito do tempo de reação nas proporções dos destilados dos ensaios a 450°C.

Relativamente à composição da fração líquida total, os resultados obtidos são apresentados nas figuras seguintes, correspondendo a cada temperatura estudada.

Como pode ser observado nas Figuras 4.152 a 4.156, à semelhança do já verificado nos ensaios preliminares (capítulo 4.3), a produção de alcanos lineares aumentou com a temperatura e com o tempo de reação, este último tendo um efeito mais acentuado às temperaturas mais elevadas, sobretudo na gama  $C_6$ - $C_{15}$ .

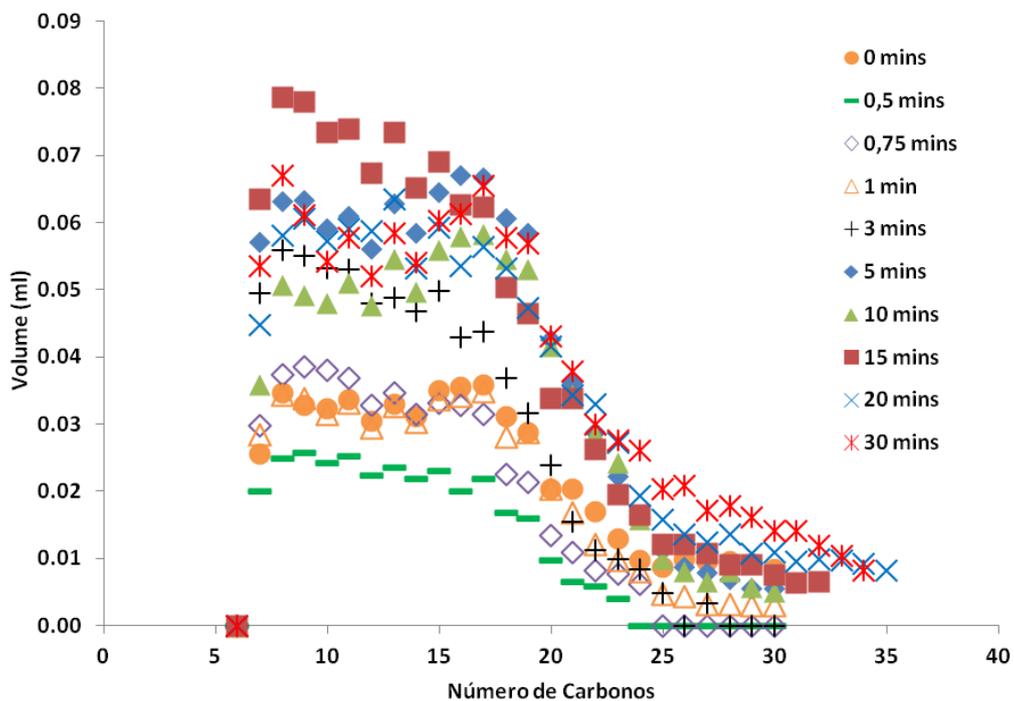


Figura 4.152: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 350°C.

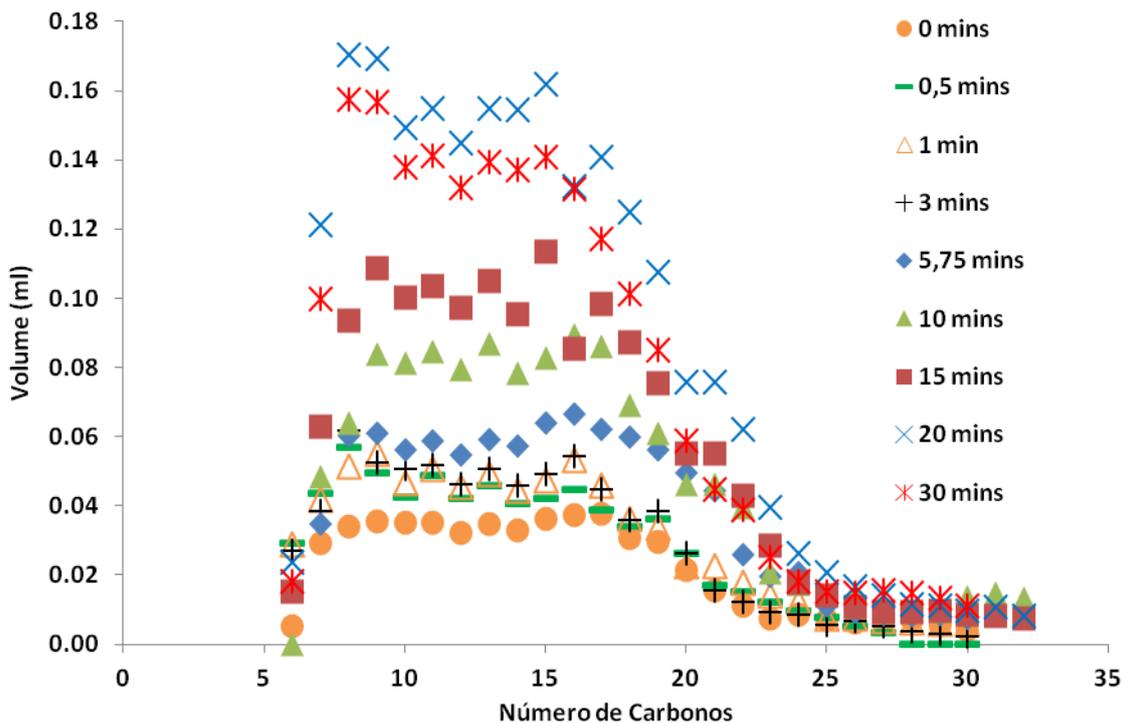


Figura 4.153: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 380°C.

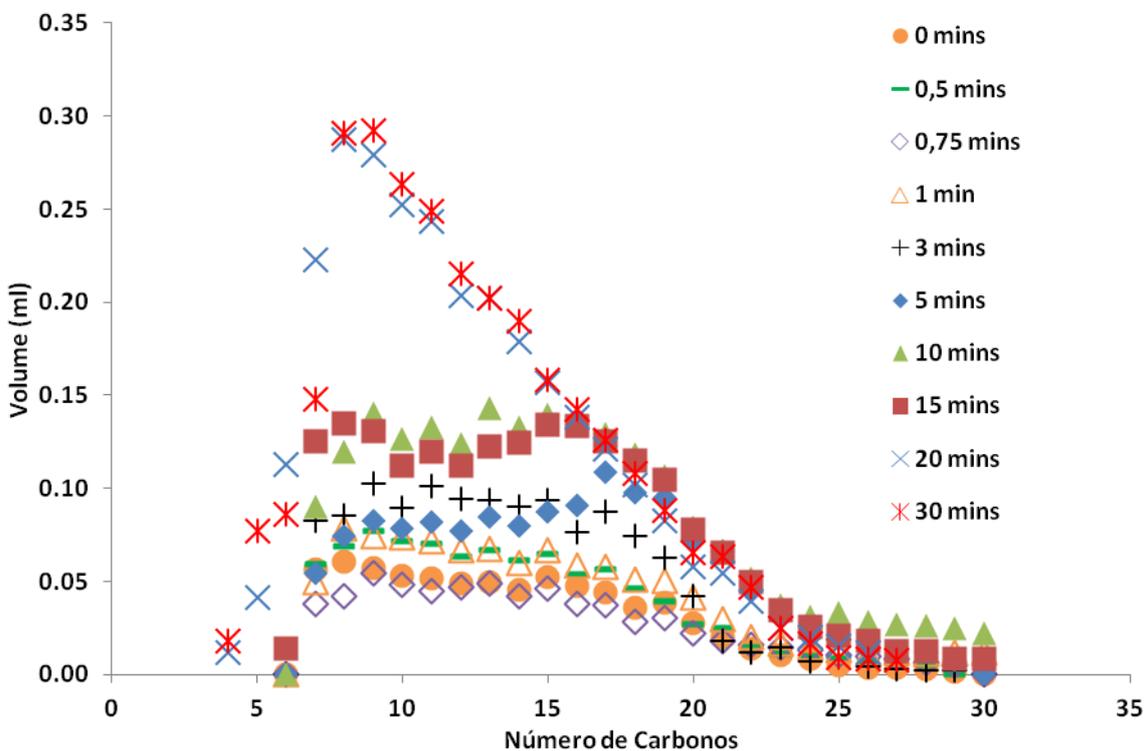


Figura 4.154: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 400°C.

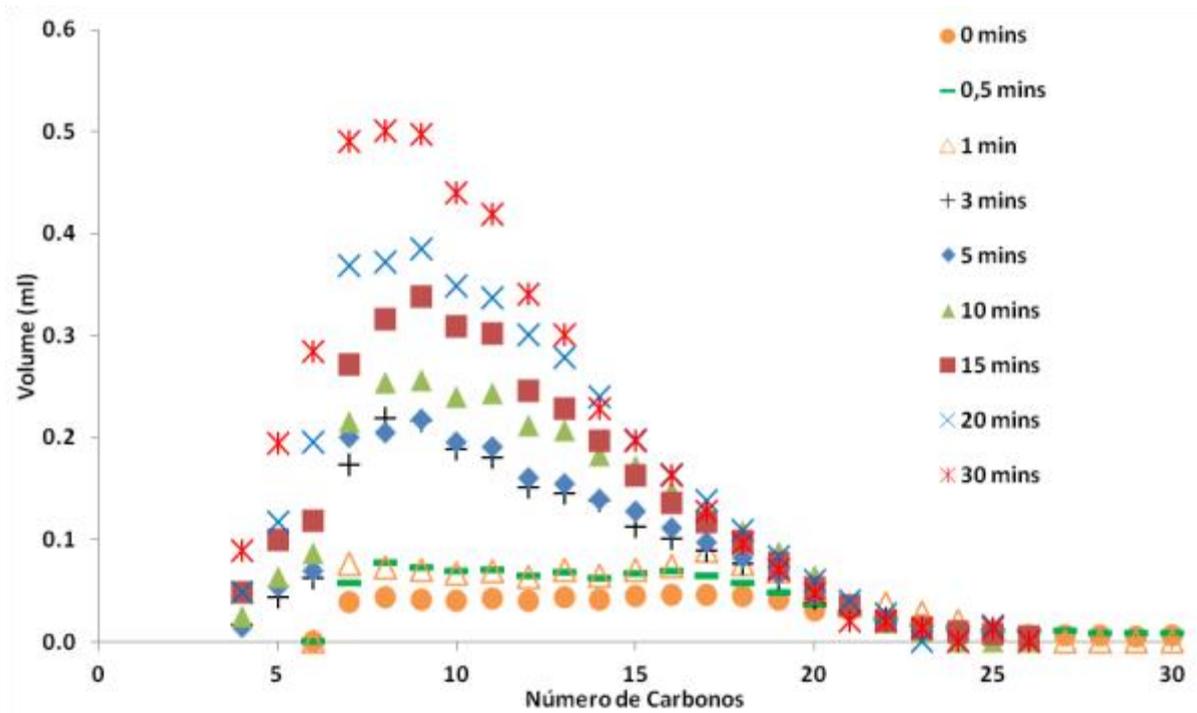


Figura 4.155: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 420°C.

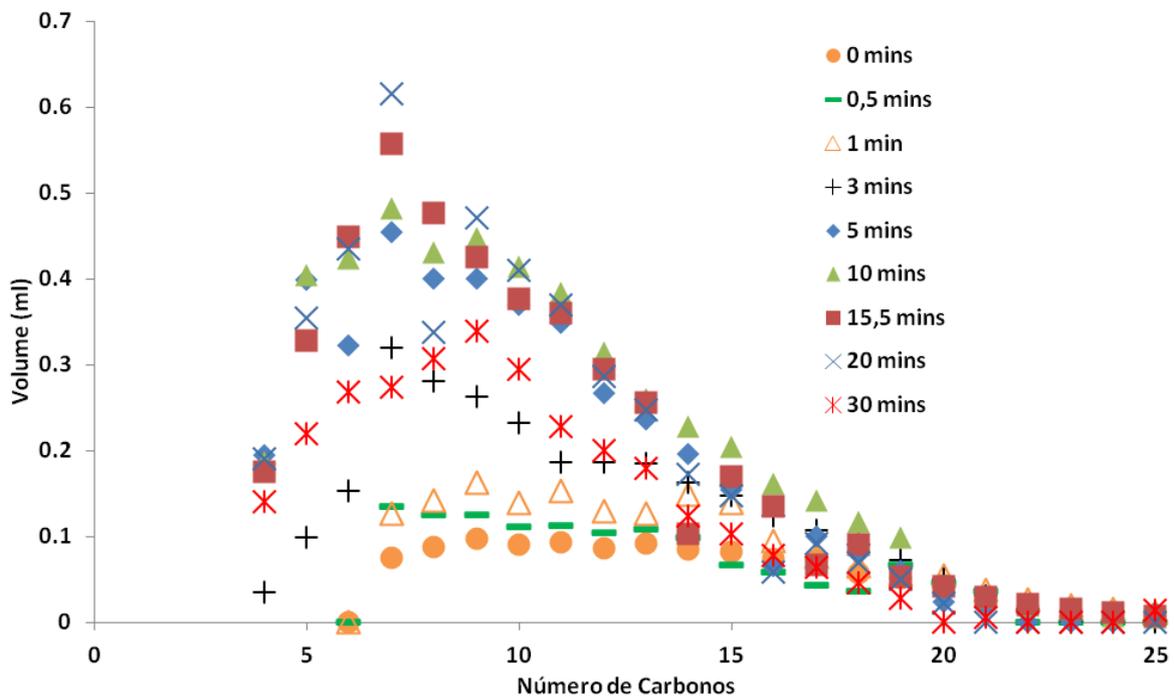
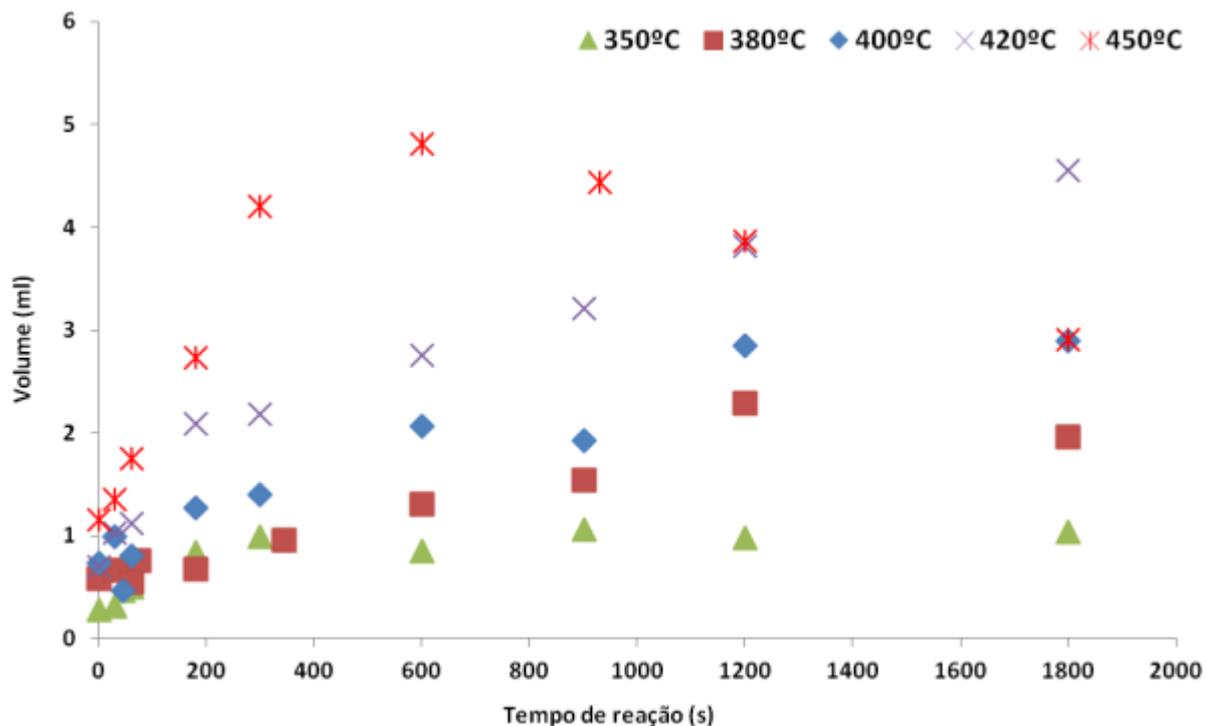


Figura 4.156: Produção de alcanos lineares nos ensaios a 450°C.

Na Figura 4.157 pode verificar-se o aumento da produção total de alcanos líquidos com o tempo de reação para todas as temperaturas estudadas, exceto a 450°C. O aumento foi tanto maior quanto maior a temperatura de reação. A 450°C, a partir de cerca de 1000 segundos de reação, parece haver um decréscimo da produção de alcanos, contudo, este decréscimo pode ser devido ao

facto da soma das frações dos produtos ter sido algo inferior a 100% (devido a maiores erros experimentais) nestes casos, como já foi referido.



**Figura 4.157: Evolução da produção de alcanos lineares ao longo do tempo às temperaturas de reação estudadas.**

Nas figuras 4.158 a 4.162 verifica-se que os principais compostos aromáticos produzidos foram o etilbenzeno e o tolueno, tal como nos ensaios preliminares e nos ensaios dos planos fatoriais, embora em menor quantidade devido a se terem usado apenas 20g de mistura de resíduos. A produção destes dois compostos aumentou com o tempo para todas as temperaturas testadas, verificando-se que o aumento da temperatura pareceu promover um maior aumento na produção de tolueno que de etilbenzeno. Todos os outros compostos aromáticos foram obtidos em quantidades muito menores. Verifica-se também uma pequena produção de estireno e metilestireno nos tempos iniciais, seguida de uma diminuição para tempos mais longos. É possível que estes compostos sejam espécies formadas inicialmente pela degradação dos polímeros iniciais (provavelmente do PS ou da borracha do pneu) e que sirvam de precursores para a posterior formação do tolueno e do etilbenzeno.

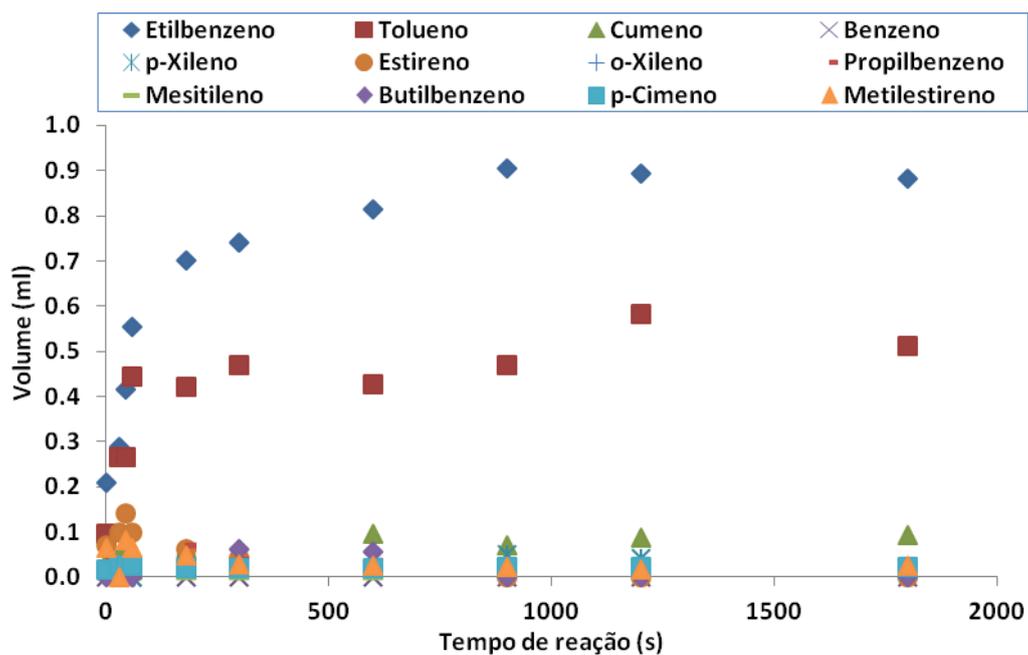


Figura 4.158: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 350°C.

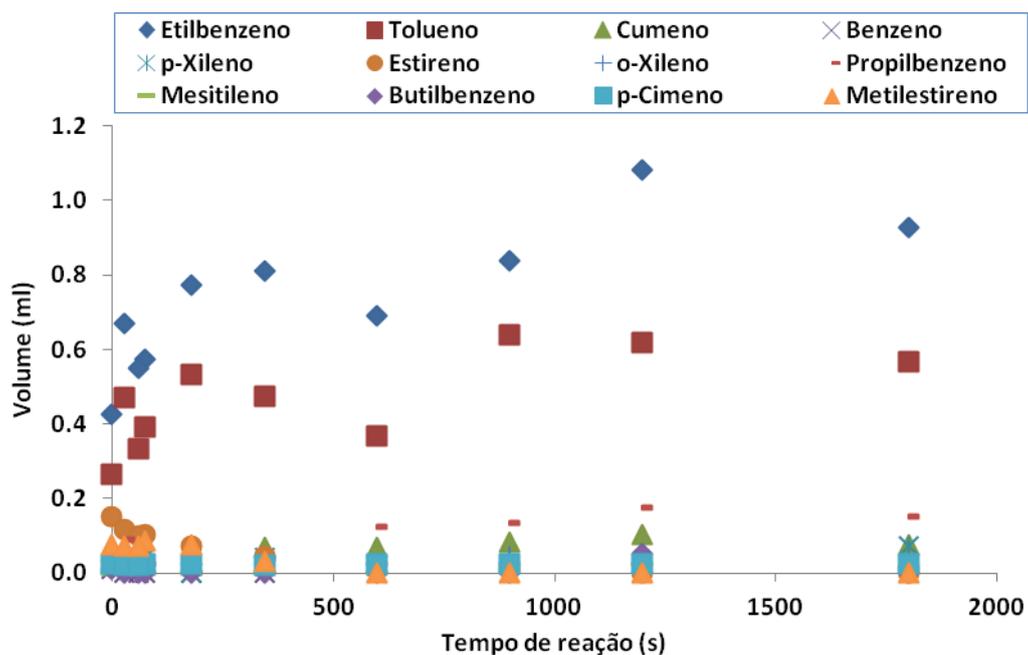


Figura 4.159: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 380°C.

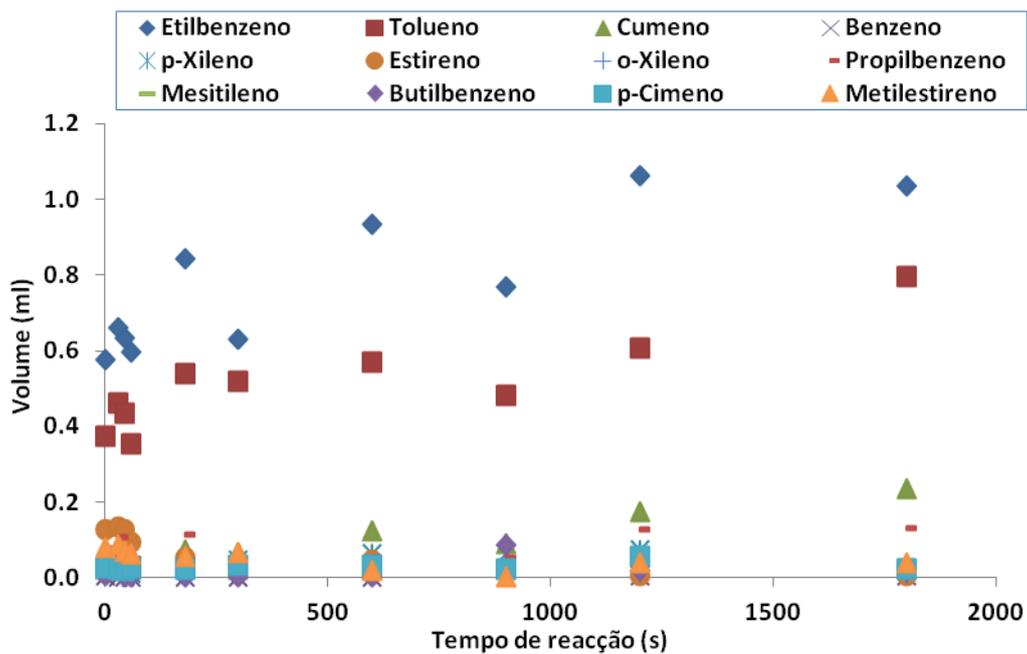


Figura 4.160: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 400°C.

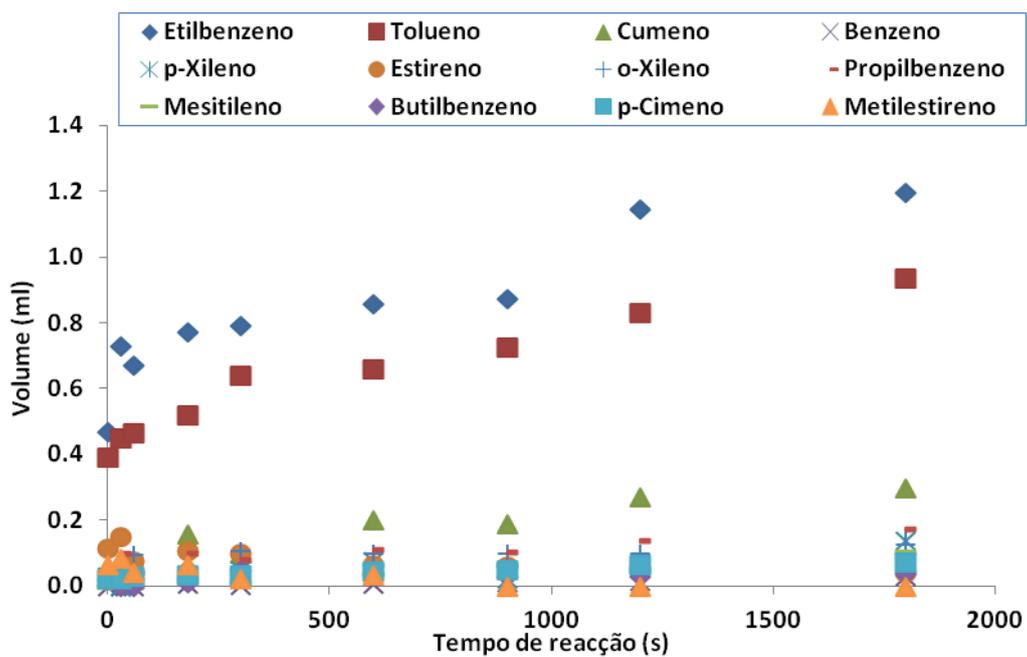


Figura 4.161: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 420°C.

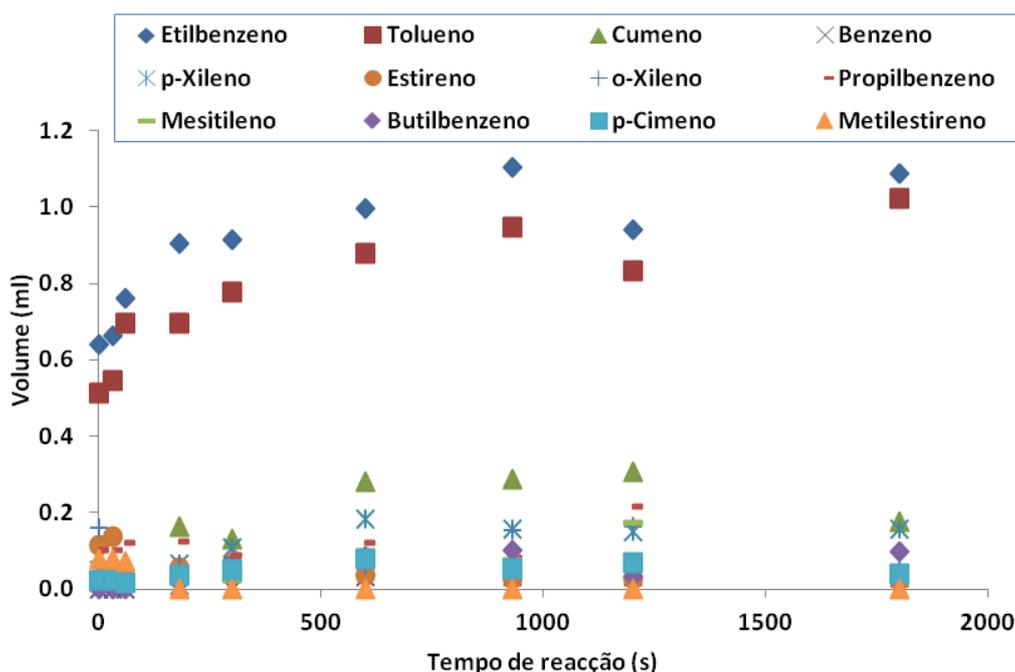


Figura 4.162: Evolução da produção de cada composto aromático quantificado a 450°C.

A Figura 4.163 mostra o aumento da produção de compostos aromáticos com o tempo de reação, principalmente quando foram usadas as duas temperaturas mais elevadas.

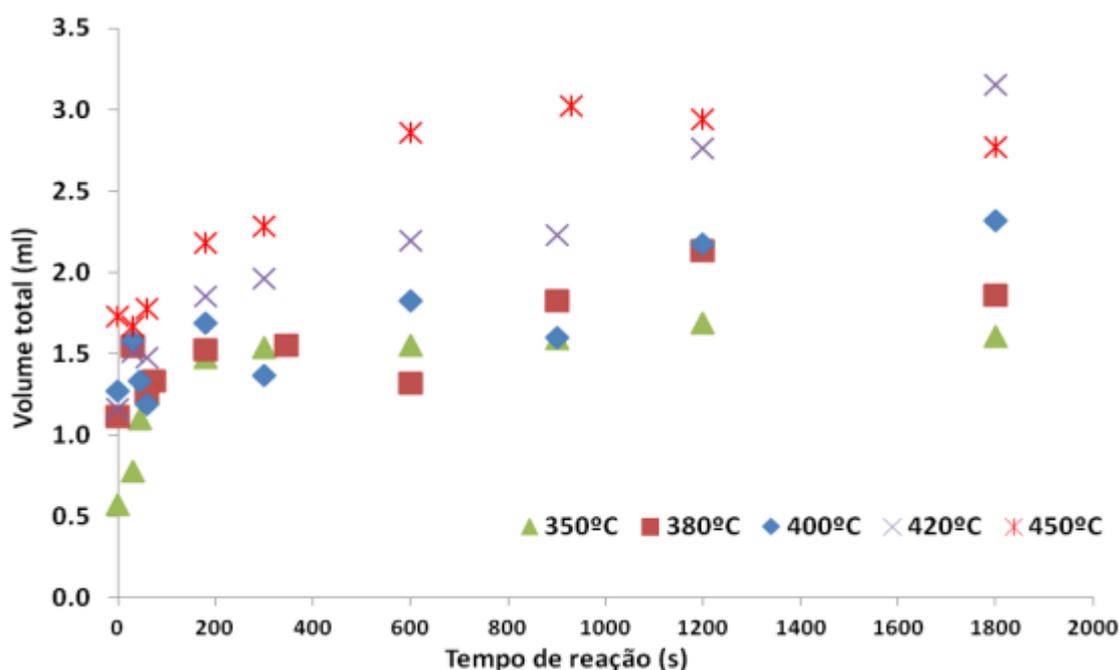


Figura 4.163: Evolução da produção de compostos aromáticos ao longo do tempo às temperaturas de reação estudadas.

Os alcenos apresentaram uma tendência de produção semelhante à dos alcanos lineares, embora sempre em menor quantidade (Figura 4.164 a Figura 4.169). Os compostos predominantes (especialmente a temperaturas mais elevadas) foram os alcenos na gama  $C_6$ - $C_{14}$ , com o aumento do

tempo de reação a favorecer esta gama de compostos mais leves depois dos tempos iniciais em que se verifica a produção de compostos de cadeia mais longa ( $C_{15}\sim C_{25}$ ).

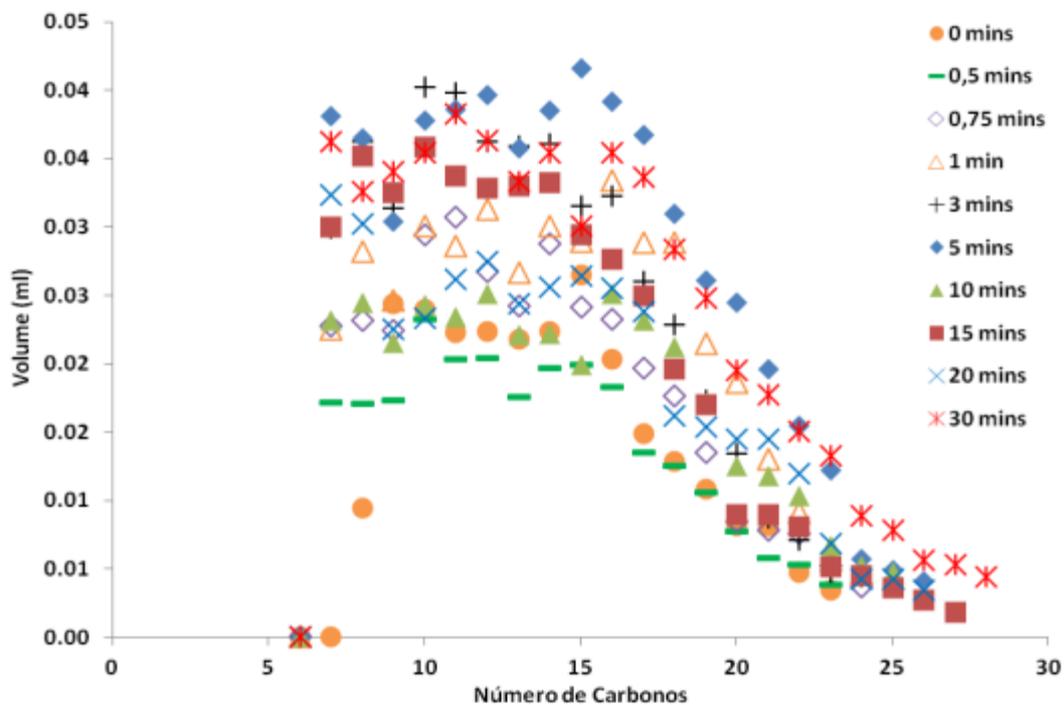


Figura 4.164: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 350°C.

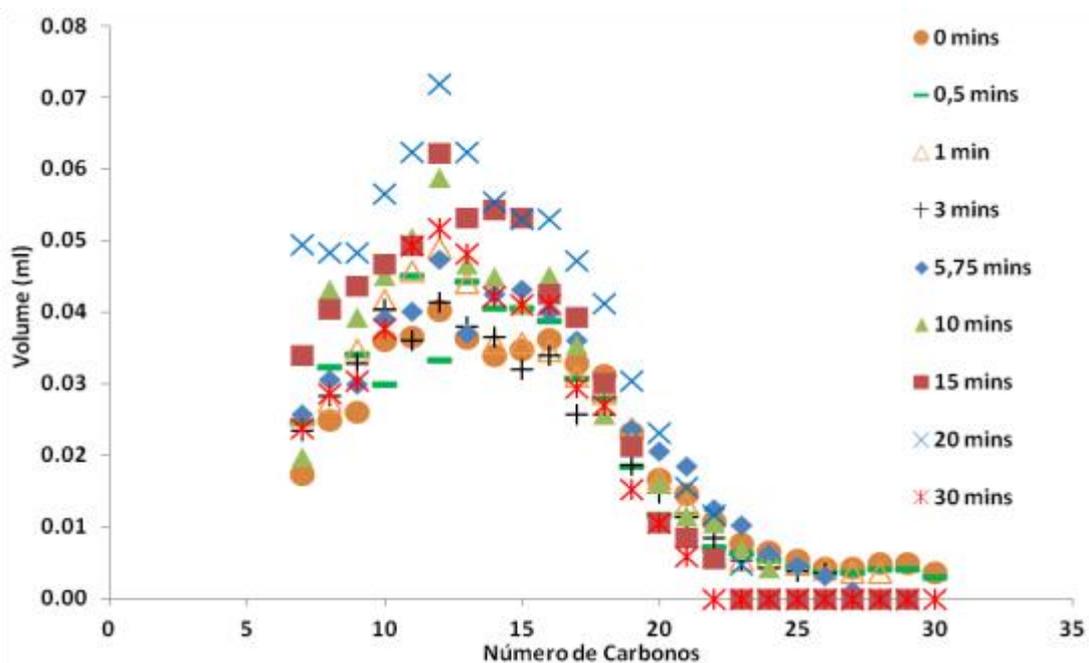


Figura 4.165: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 380°C.

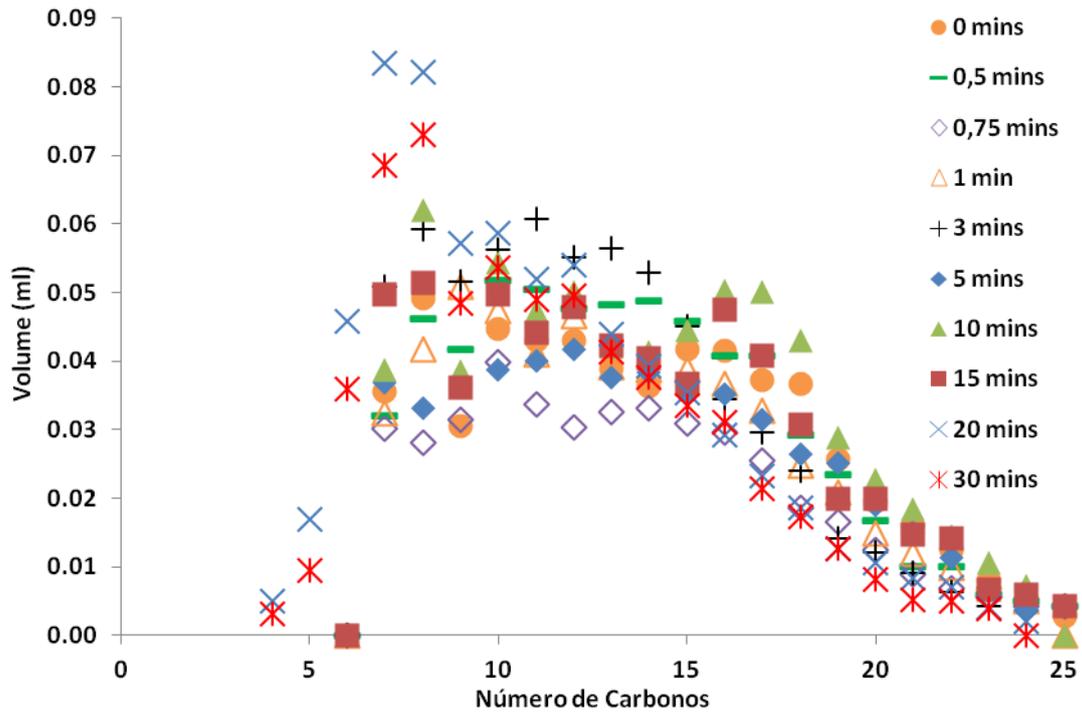


Figura 4.166: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 400°C.

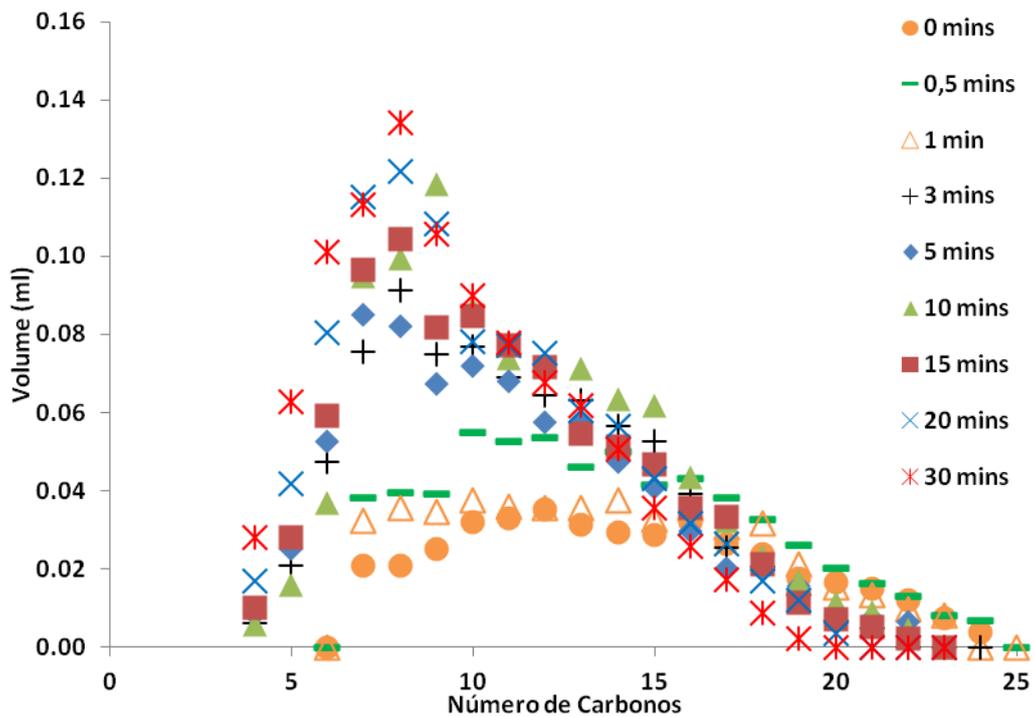


Figura 4.167: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 420°C.

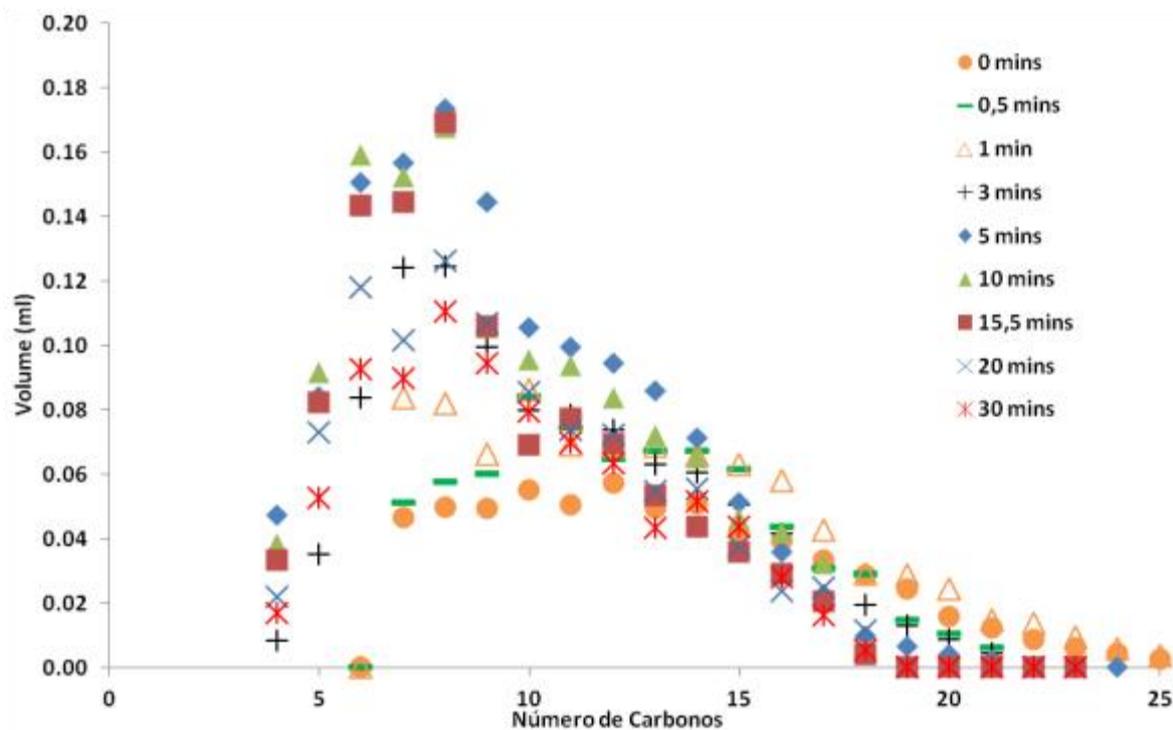


Figura 4.168: Produção de alcenos lineares nos ensaios a 450°C.

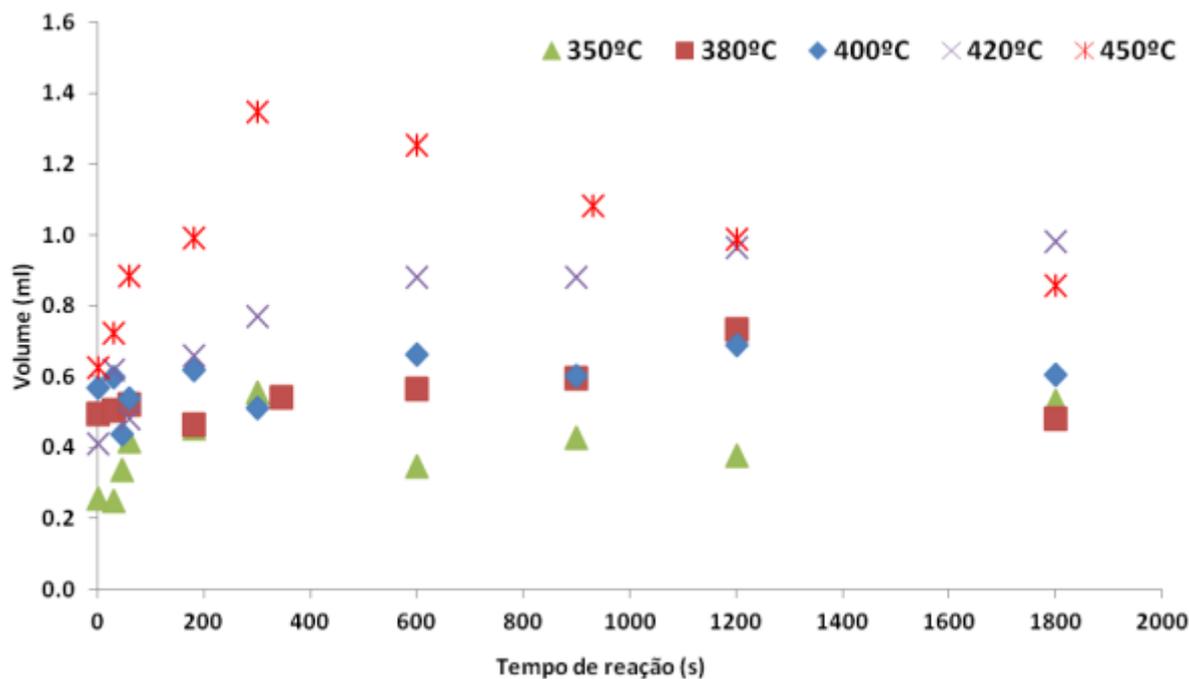


Figura 4.169: Evolução da produção de alcenos lineares ao longo do tempo às temperaturas de reação estudadas.

As figuras 4.170 a 4.174 retratam a evolução da formação das classes dos compostos quantificados, para cada temperatura de reação testada. Observa-se que a 350°C e 380°C os primeiros compostos a serem formados são majoritariamente os aromáticos e que a produção de

alcanos é maior para tempos de reação maiores, principalmente quando se utilizaram temperaturas mais elevadas. Pode verificar-se também que enquanto a produção de alcenos parece atingir um patamar logo nos primeiros tempos de reação, a de alcanos continua a aumentar até tempos mais longos, bem como a de compostos aromáticos, embora em menor grau.

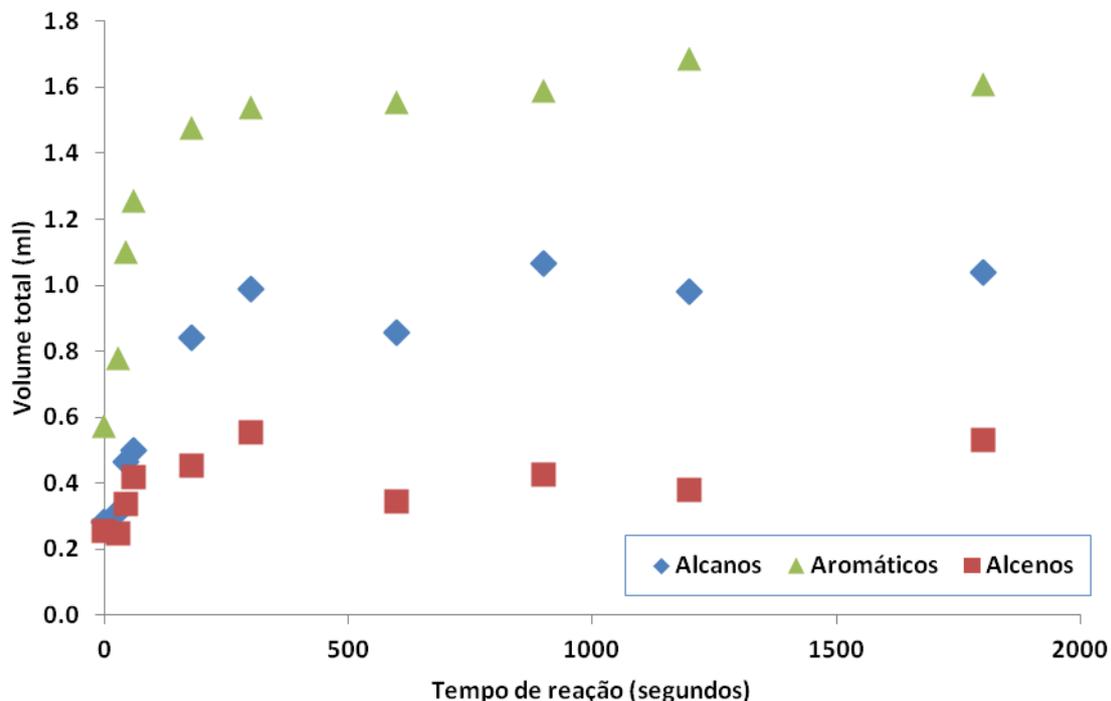


Figura 4.170: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 350°C

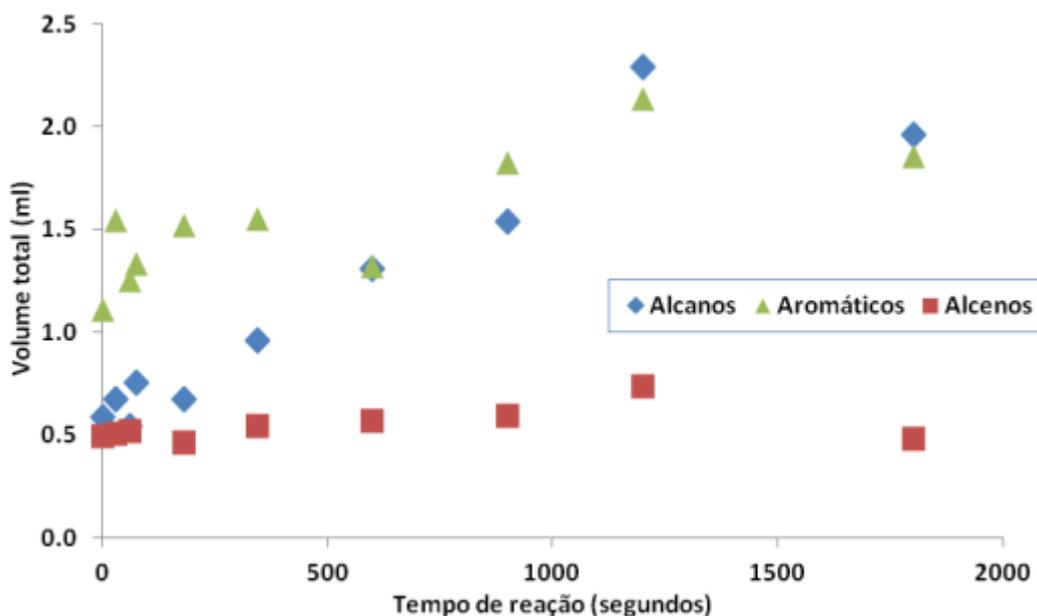


Figura 4.171: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 380°C

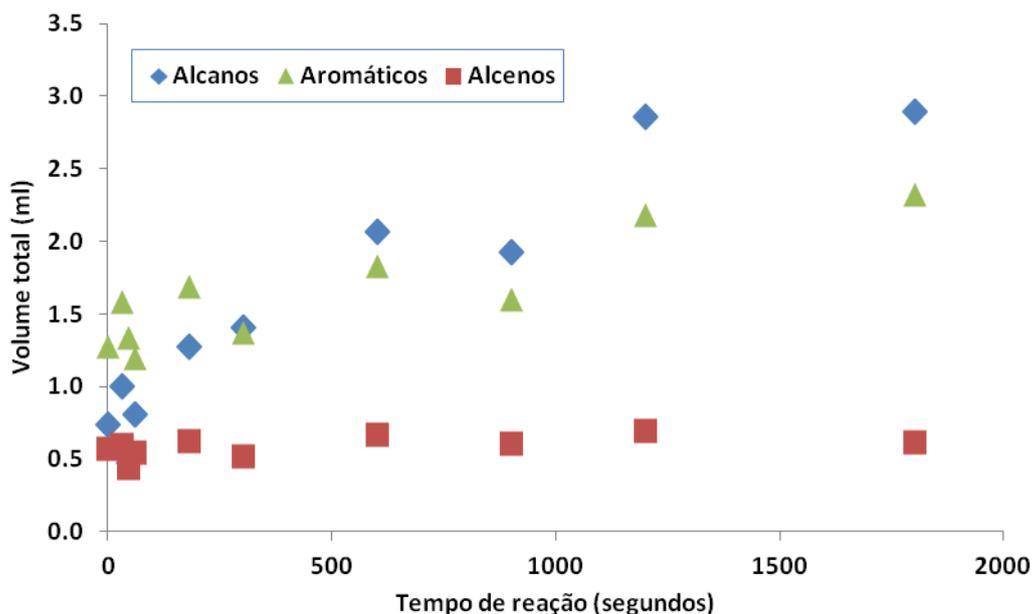


Figura 4.172: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 400°C.

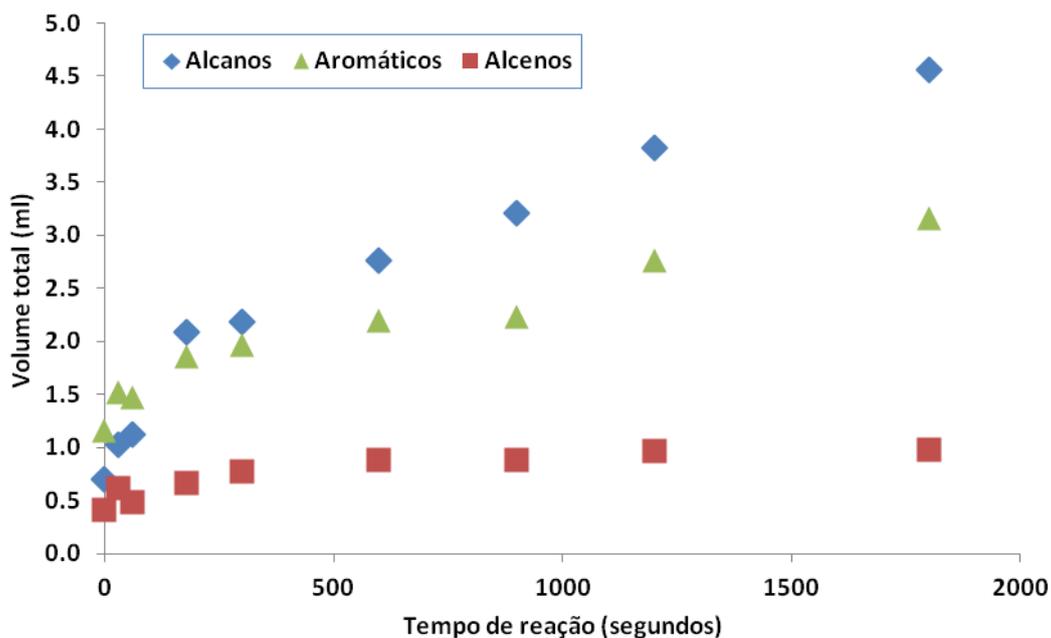


Figura 4.173: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 420°C.

Verifica-se na Figura 4.174 que a diminuição da produção de líquidos a partir de cerca de 500 segundos observada anteriormente (Figura 4.135) pode associar-se mais a uma diminuição nos alcanos e, em menor escala, nos alcenos, visto que a produção dos compostos aromáticos se manteve praticamente constante. O aumento da produção de gases observado poderá ser então devido à transformação dos alcanos, nomeadamente, à formação de parafinas de cadeia cada vez mais curta (através de craqueamento), que são gases em condições normais de pressão e

temperatura. Também a maior formação de sólidos poderá ser devida a uma recombinação destas partículas mais pequenas (polimerização).

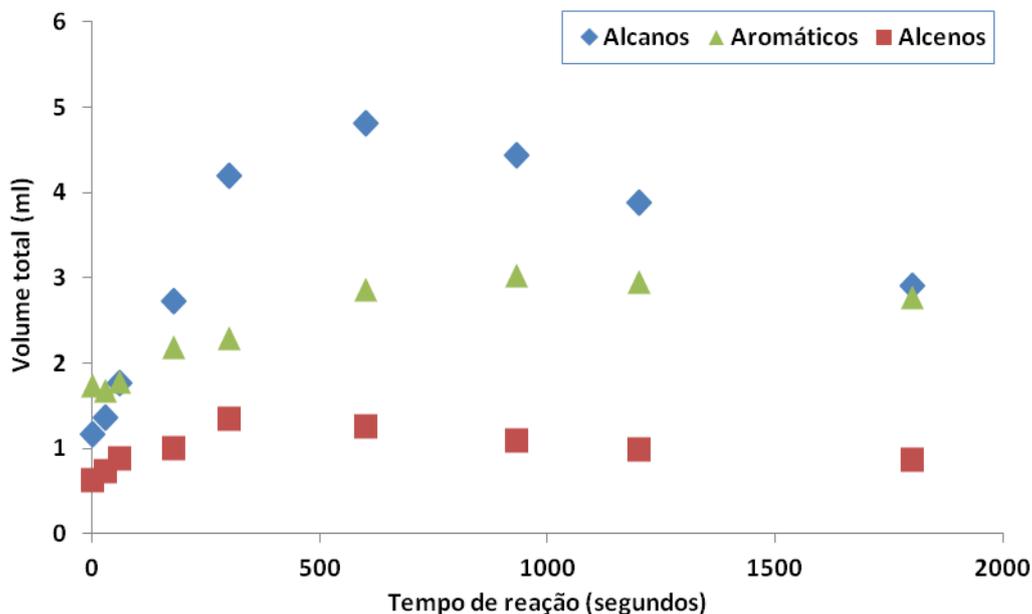


Figura 4.174: Evolução da produção das classes de compostos com o tempo de reação a 450°C.

No seu estudo cinético sobre a pirólise de uma mistura de teores iguais de PE, PP e PS [78], Costa observou também um aumento da concentração dos alcanos (principalmente à temperatura mais alta, 420°C), acompanhado de uma diminuição dos alcenos, enquanto que a concentração dos compostos aromáticos se manteve praticamente constante. Os principais compostos aromáticos produzidos foram também tolueno e etilbenzeno, mas também cumeno, principalmente à temperatura mais elevada.

Já Miranda [115], utilizando uma mistura de 30% de borracha de pneus, 20% de PE, 30% de PP e 20% de PS, concluiu que o aumento da temperatura e do tempo de reação não conduziu a variações significativas nas concentrações dos compostos agrupados. Os rendimentos variaram aproximadamente entre 60 e 75% para os compostos aromáticos, 15 a 30% para os alcenos e 8 a 18% para os alcanos. Os principais compostos obtidos pelo autor foram xilenos, etilbenzeno, 4-etil,2-metoxifenol, isopreno, pentacosano, hexacosano, dodecano, e, às temperaturas mais elevadas (430°C e 450°C) decano.

#### 4.7 Propriedades físico-químicas das frações líquidas e sólidas

Foi efetuada a análise elementar das frações líquidas e sólidas produzidas no ensaio do ponto central do segundo plano fatorial ensaios (realizado com 80% de plásticos, 10% de pinho e 10% de pneus, a 420°C, tempo de reação de 20 minutos e pressão de 0,62 MPa), como exemplo. A composição elementar total dos dois destilados foi também estimada através da composição elementar de cada composto quantificado, tendo em conta a sua concentração. Para o resíduo da destilação e para os sólidos não foi possível efetuar esta estimativa, uma vez que não se procedeu à sua análise qualitativa. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.16.

Foi também estimado o PCS dos líquidos através da fórmula de Channiwala (equação 4), usando os resultados da análise elementar. Na Tabela 4.16 podem comparar-se os resultados obtidos com os de Marco et al. [181], referentes a um líquido da pirólise de uma mistura de 1:1:1 de PE/PS/PP e com os resultados obtidos por Miranda na pirólise de uma mistura de 30% de borracha de pneus, 20% de PE, 20% de PS e 30% de PP [115]. Os resultados obtidos são semelhantes aos destes autores e também são comparáveis à composição típica de um gasóleo rodoviário [13].

**Tabela 4.16: Comparação dos valores estimados e experimentais da composição elementar e do PCS.**

Análise Elementar (%m/m)	1º destilado	1º destilado (calculado teoricamente)	1º destilado de Miranda [115]	2º destilado	2º destilado de Miranda [115]	Líquido Total	Líquido de pirólise [181]	Gasóleo [13]
Carbono	85,9	86,8	81,9	84,9	85,7	85,2	86,5	87,3
Hidrogénio	13,1	13,0	11,8	12,8	12,0	12,6	12,3	12,6
Azoto	0,5	0	1,6	0,5	1,7	0,6	-	-
Enxofre	0,03	0	<0,1	0,03	<0,1	0,03	-	0,22
Oxigénio (por diferença)	0,47	0,2		1,77		1,57	1,2	0,04
PCS (MJ/kg) calculado	45,4	-	44,5	44,5	43,7	44,8	44,6	44,8

Os produtos sólidos dos ensaios de pirólise foram os resíduos carbonosos (“char”) provenientes da extração do sólido retirado da autoclave, e também alguns dos resíduos das destilações dos líquidos (compostos que não destilaram até 270°C, i.e. com ponto de ebulição superiores) que se revelaram ser sólidos à temperatura ambiente (provavelmente hidrocarbonetos pesados de massa molar maior que 288 g/mol (tetracosano: C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>)). Como se viu no capítulo 4.1, os

ensaios que produziram maior quantidade de resíduo carbonoso foram os realizados com 100% de pinho (44%) e 100% de pneus (38%) (a 420°C, 15 min de tempo de reação e pressão inicial de 0,41 MPa). Esta observação está de acordo com o facto da pirólise lenta de biomassa ser utilizada comercialmente para a sua carbonização, i.e. para a maximização do resíduo carbonoso.

Os resultados obtidos pela análise elementar são apresentados na Tabela 4.17. Para efeitos de comparação apresenta-se também a análise elementar e o PCS de um resíduo carbonoso referido na literatura (Tang e Huang [182]), assim como de um carvão comercial Wyodac [101] e os resultados obtidos por Miranda [115].

**Tabela 4.17: Análise elementar e PCS de produtos sólidos obtidos neste trabalho e comparação com materiais referidos na literatura.**

Análise Elementar (%m/m)	Cinzas da extração	Cinzas de Miranda [115]	Sólido t. q.	Sólido t. q. de Miranda [115]	Resíduo da destilação	Resíduo Carbonoso [182]	Carvão Wyodac [101]
Carbono	84,8	80,8	77,8	81,6	87,12	83,17	75,0
Hidrogénio	2,6	1,5	8,2	7,3	12,2	2,21	5,3
Azoto	1,3	1,1	1,4	1,8	0,6	0,3	0,1
Enxofre	0,98	1,9	0,45	0,9	0,07	0,5	0,5
Oxigénio (por diferença)	10,32	14,7	12,15	8,4	0	0,5	18
PCS (MJ/kg ssc) experimental	-	29,9	-	34,2	-	29,03	30,0
PCS (MJ/kg ssc) calculado	31,7	32,5	35,6	33,4	44,8	31,4	30,6

Os produtos sólidos obtidos neste trabalho parecem possuir um valor energético superior ao resíduo carbonoso referido na literatura e até ao do carvão Wyodac [101]. Contudo, os valores de PCS dos carvões são muito variados e existem carvões com PCS mais alto do que o utilizado nesta comparação.

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

Dos resultados pode concluir-se que a extração do sólido húmido concentra o enxofre e o carbono no sólido extraído, diminuindo o teor de oxigénio e de hidrogénio, através da extração de

compostos com maior teor destes elementos, reduzindo deste modo o poder calorífico do sólido obtido. Miranda [115] também observou esta situação no seu trabalho.

Bernardo et al. [167] estudaram as propriedades físico-químicas dos sólidos obtidos no ensaio com 30% de pneus, 30% de pinho e 40% de plásticos e obtiveram uma área superficial de 91,4 m<sup>2</sup>/g, um volume total de poros de 0,363 cm<sup>3</sup>/g, maioritariamente mesoporos (o diâmetro médio dos poros obtido foi 0,018 μm). Os autores observaram que estes valores eram da ordem de grandeza de resíduos carbonosos obtidos noutros trabalhos de pirólise mas que seria necessário um processamento subsequente para que os sólidos pudessem ser usados como carvão ativado.

#### 4.8 Outros compostos presentes nas frações líquidas

Como já foi referido, nos ensaios com maior quantidade de biomassa, observou-se a produção de pequenas quantidades de uma fase aquosa, que não pôde ser quantificada por GC. Foi contudo analisada por GC/MS, tal como os líquidos resultantes das extrações dos sólidos dos ensaios com menor teor de plásticos, cuja quantificação por GC apresentou valores muito baixos e indicou a presença de picos que não estavam identificados (i.e., cujos tempos de retenção não correspondiam aos produtos da calibração, usados para a análise dos outros ensaios).

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

Foram detetados alguns compostos referidos na literatura como sendo produtos típicos da fração líquida da pirólise rápida de biomassa (para além da água), de entre os quais se destacam os seguintes (os compostos que apresentaram picos com área mais significativa estão a negrito):

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

- Bifenil, 1,3-Difenilpropano, p-terfenil.
- Nitrilos: Acetonitrilo, Isobutironitrilo, Propanonitrilo, Butanonitrilo, **Benzenobutanonitrilo**, Pentanodinitrilo.
- Alcenos: 3-metil 1-buteno, Pentadien-3-ol.
- Outros compostos: Anidrido Acético, Ftalato dibutílico, Dehidro-4-epiabieta, Hidrazida do ácido acético, 1,2-dimetil piperidina, Isoquinolina, 2-metil 3-piridinol, 2-metil benzofurano.

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

#### **4.9 Constrangimentos e limitações experimentais**

A medição da pressão na autoclave foi dificultada pelo facto do controlador apenas apresentar valores com uma resolução de 10 psi (por exemplo um valor de 60 psi (0,42 MPa) poderia corresponder a um valor real entre 55 e 64 psi).

A recolha dos produtos da autoclave foi por vezes difícil em alguns ensaios em que se formou um sólido pastoso, dificultando a decantação dos líquidos e o processo de extração. Alguns ensaios também produziam sólidos que ficavam agarrados às pás e ao sistema de arrefecimento, o que dificultava a sua recolha, tendo a sua quantificação nestes casos sido efetuada por diferença para 100% menos os gases e os líquidos decantados.

A elevada volatilidade de alguns produtos pode ter levado a perdas por evaporação, que foram no entanto minimizadas tanto quanto possível, pelo rápido manuseamento na sua recolha e armazenamento a baixas temperaturas em recipientes estanques.

Nos ensaios dos estudos cinéticos observaram-se pequenas diferenças no perfil de aquecimento devido a diferenças de massa entre os seis mini reatores utilizados. Por esta razão, o tempo que o meio reacional demorava a atingir a temperatura pretendida não era sempre exatamente o mesmo, o que poderá ter resultado em pequenas diferenças entre os rendimentos dos compostos nos tempos iniciais dos ensaios.

Os compostos dos resíduos da destilação (a terceira fração, que não destilou até 270°C) não foram identificados/quantificados, por não haver colunas apropriadas devido à sua elevada viscosidade e alguns serem sólidos à temperatura ambiente.

Alguns líquidos provenientes da extração formavam uma película em suspensão (indicando uma possível polimerização dos compostos extraídos), que foi quantificada na percentagem de extração mas não foi analisada por cromatografia com os restantes compostos. Este facto poderá explicar as baixas percentagens de quantificação de compostos em alguns ensaios com maiores percentagens de extração.



## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho estudou a recuperação de misturas de resíduos (plásticos, pinho e pneus) através do processo de pirólise (utilizando condições de pirólise lenta: velocidades de aquecimento baixas e elevados tempos de residência dos produtos). Foi estudada a influência das condições experimentais (composição da mistura, pressão inicial de azoto, tempo e temperatura de reação) na distribuição e composição dos produtos. A proporção relativa dos resíduos plásticos utilizada ao longo do trabalho foi constante (56% de PE, 27% de PP e 17% de PS), procurando simular as concentrações em que estes plásticos se encontram nos resíduos sólidos urbanos.

Numa primeira fase efetuaram-se ensaios em grupos onde se variou uma condição experimental mantendo fixas as três restantes.

O teor de plásticos na mistura de resíduos foi o parâmetro experimental que apresentou uma maior influência na pirólise de misturas dos três tipos de resíduos. O aumento do teor de plásticos favoreceu a formação de líquidos (de um rendimento de 37% obtido com 100% de pinho e de 56% com 100% de pneu para um rendimento de 92% quando se utilizou 100% de plásticos), contudo aumentou a quantidade de resíduo proveniente da destilação dos líquidos decantados. A conversão de compostos aromáticos em alcanos e alcenos também parece ter sido beneficiada com o aumento do teor de plásticos. Foi também observada uma diminuição da produção de CO e CO<sub>2</sub> e um aumento da formação de hidrocarbonetos gasosos com o aumento do teor de plásticos, levando assim à produção de um gás com maior conteúdo energético. Verificou-se que cada grama de pinho presente na mistura de resíduos produzia cerca de 0,17g de CO e CO<sub>2</sub>, e que esta proporção era independente das variações nas outras condições experimentais.

O aumento do tempo de reação provocou uma diminuição no rendimento dos compostos líquidos, acompanhada de um aumento dos sólidos e gases. A utilização de tempos de reação mais longos permitiu a obtenção de líquidos mais leves (menor quantidade de resíduos da destilação), com maior teor de alcanos, e de gases com maior poder calorífico devido à maior produção de hidrocarbonetos gasosos. Estes resultados sugerem que os primeiros produtos gasosos, formados para tempos de reação curtos sejam originados pela desvolatilização da biomassa (CO e CO<sub>2</sub>). Os hidrocarbonetos gasosos formar-se-iam numa fase posterior da reação de pirólise, estando de algum modo relacionados com a diminuição dos produtos primários.

O aumento da temperatura de pirólise favoreceu a produção de gás com teores de alcanos mais elevados (de 39% para 70% m/m) e a formação de compostos líquidos mais leves (menos resíduo da destilação), embora o rendimento dos líquidos tenha diminuído ligeiramente. Em relação à composição da fração líquida, o aumento da temperatura levou ao aumento do teor de alcanos e alcenos derivado da diminuição da concentração de compostos aromáticos.

A pressão inicial de azoto foi o parâmetro que se revelou de menor influência na pirólise deste sistema. Apenas o rendimento dos gases sofreu um ligeiro aumento (devido a uma maior produção de alcanos gasosos).

Numa segunda fase do trabalho foi implementado um plano fatorial de ensaios no sentido de otimizar com rigor, baseado em métodos estatísticos, as condições operatórias e desenvolver

correlações estimativas dos rendimentos dos compostos líquidos gerando as respectivas superfícies de resposta para uma melhor interpretação visual dos efeitos das variáveis experimentais. Os líquidos totais foram ajustados satisfatoriamente por um polinómio de primeiro grau no primeiro intervalo de condições estabelecido; contudo foi necessário realizar um ajuste de segunda ordem num segundo intervalo para os líquidos decantados. A produção de líquidos totais é maximizada por uma temperatura de reação de 350°C, uma pressão inicial de azoto de 0,2 MPa e um tempo de reação de 30 minutos obtendo-se nestas condições 91,2% de líquidos totais, enquanto que a produção máxima de líquidos decantados ocorre quando se utiliza uma temperatura de 450°C, 18 minutos de reação e a pressão de 0,8 MPa de azoto inicial, produzindo 55,3% de líquidos decantados.

A última parte do trabalho consistiu no estudo cinético do processo. Foi obtido um bom ajuste entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo cinético desenvolvido. Foram calculadas as constantes de velocidade para os passos reacionais considerados no modelo. Foram também calculados a energia de ativação e o fator pré-exponencial para as constantes de velocidade que seguiram a Lei de Arrhenius.

A maioria dos **gases** formados nos ensaios de pirólise apresentaram um poder calorífico superior ao do gás de cidade e os gases formados na pirólise só de plásticos e só de pneus, embora formados em pequena quantidade, apresentaram um PCS da ordem do gás natural.

Os **líquidos** formados nos ensaios com biomassa apresentaram duas fases distintas, uma aquosa e outra orgânica. As fases orgânicas forma destiladas de acordo com as normas NP 1336 [146] e ASTM D86 [147], tendo se obtido duas frações. A primeira com temperatura de destilação inferior a 150°C e a segunda com temperatura de destilação entre 150°C e 270°C. Verificou-se que as fases orgânicas apresentaram um PCS elevado (1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> destilados analisados: 45,4 MJ/kg e 44,5 MJ/kg respetivamente), semelhante ao do gasóleo de aquecimento (44,8 MJ/kg). Os principais compostos líquidos constituintes desta fase orgânica foram alcanos lineares de seis a quinze átomos de carbono na cadeia (hexano a pentadecano) e compostos aromáticos (maioritariamente etilbenzeno e tolueno mas também cumeno, xilenos e propilbenzeno). As fases aquosas foram formadas em menor quantidade e com conteúdo energético muito baixo, devido ao teor de água muito elevado, contudo continham alguns compostos com valor comercial.

Também os **sólidos** formados nos ensaios realizados, nomeadamente o resíduo carbonoso da extração com o solvente, e especialmente o resíduo da destilação (com temperatura de destilação superior a 270°C) apresentaram valores de PCS elevados (31,7 e 44,8 MJ/kg, nas respetivas amostras analisadas, bastante superior ao do pinho inicial: 20,2 MJ/kg e também superior ao de um carvão comercial referido na literatura (30,6 MJ/kg)), o que pode viabilizar a sua utilização como combustível por exemplo na co-combustão com carvão.

## 6. PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO

De acordo com a literatura existente, neste trabalho foi realizado pela primeira vez o estudo da co-pirólise de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. Como é usual em estudos de cinética, o trabalho foi realizado em reator descontínuo, com todas as desvantagens inerentes à eficiência da transferência de massa e de calor. Utilizando o conhecimento adquirido, propõe-se como trabalho futuro o estudo deste sistema de pirólise em contínuo, em reator de leito fluidizado, o processo mais desenvolvido à escala piloto para este tipo de reações. Neste tipo de reator a utilização de catalisadores para melhorar o rendimento e qualidade da fração líquida poderá ser também objeto de estudo.

No sistema utilizado neste trabalho, o uso de biomassa conduziu à formação de compostos orgânicos oxigenados não miscíveis com os hidrocarbonetos apolares (a maior quantidade de produtos formados), ainda que em pequena quantidade. Seria interessante estudar o efeito da adição de hidrogénio, no sentido de promover reações de hidrogenação que possam aumentar o rendimento em hidrocarbonetos, e conseqüente diminuição dos compostos orgânicos inicialmente presentes na fase aquosa, tais como álcoois, ácidos gordos e aldeídos, entre outros.

A potencial utilização destes produtos como combustíveis exige uma caracterização físico-química completa de acordo com a normalização existente, que poderá ser o objetivo de um trabalho complementar. Os resultados obtidos permitirão a definição das melhores aplicações para os produtos obtidos por pirólise e o desenvolvimento de processos para melhorar as suas características físico-químicas.

Também os aspetos económicos e ambientais do processo estudado, decisivos para a sua implementação em escala industrial, poderão ser desenvolvidos num futuro trabalho.



---

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] World Energy Council, [www.worldenergy.org](http://www.worldenergy.org), consultada em Maio de 2011.
- [2] International Energy Outlook 2010, Energy Information Administration, US Department of Energy, [www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html](http://www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html).
- [3] System for the Analysis of Global Energy Markets (SAGE), EIA, [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/appi.html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/appi.html), consultada em Junho de 2011.
- [4] BP Statistical Review of World Energy 2011.
- [5] Direção Geral de Energia e Geologia, Ministério da Economia e da Inovação, “Energia em Portugal – Principais números”, [www.dgge.pt](http://www.dgge.pt), consultada em Março de 2012.
- [6] World Crude Oil Prices, [http://www.eia.gov/dnav/pet/pet\\_pri\\_wco\\_k\\_w.htm](http://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pri_wco_k_w.htm), consultada em Fevereiro de 2012.
- [7] The CIA World Factbook, <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/po.html>, consultada em Dezembro de 2011.
- [8] <http://www.mongabay.com/images/commodities/charts/chart-ngeu.html>, consultada em Novembro de 2011.
- [9] <http://www.ukcoalannualreport2007.co.uk>, consultada em Fevereiro de 2012.
- [10] Dados Técnicos 2010, REN (2011).
- [11] Annual Energy Outlook 2011, Energy Information Administration, US Department of Energy, Abril de 2011.
- [12] European Renewable Energy Council, [www.Erec-renewables.org](http://www.Erec-renewables.org), consultada em Abril de 2011.
- [13] Enciclopédia Answers, [www.answers.com](http://www.answers.com), consultada em Março de 2012.
- [14] Feedstock Recycling of Plastic Wastes, J. Aguado and D. Serrano, Royal Society of Chemistry, 1999.
- [15] Plastics – the Facts 2011, Plastics Europe 2011.
- [16] Valorsul - Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos da Amadora, Lisboa, Loures, Odivelas e Vila Franca de Xira, [www.valorsul.pt](http://www.valorsul.pt), consultada em Novembro de 2011.
- [17] Eurostat, [epp.eurostat.ec.europa.eu](http://epp.eurostat.ec.europa.eu), consultada em Novembro de 2011.
- [18] Instituto Nacional de Resíduos, [www.inresiduos.pt](http://www.inresiduos.pt), consultada em Novembro de 2011.
- [19] Relatório Técnico de Progresso do Projecto POCI/ENR/63388/2004, Dezembro de 2006.
- [20] “Plastics’ second life – a European outlook”, Jan-Erik Johansson, Regional Director, PlasticsEurope, RePlast FinEst Lahti, 16 de Novembro de 2005.
- [21] Plastval S.A., <http://www.plastval.pt>, consultada em Janeiro de 2012.
- [22] C. Franco, “Gasificação pirolítica de resíduos de madeira”, Junho de 1989, DEC, LNETI.
- [23] J. Dias, “Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas”, 2002, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, IST.
- [24] Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas, 2005, Grupo de Trabalho de “Energias Alternativas”, “Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas – Ponto

- da situação, Junho de 2005”, Despacho de 12/10/2004 do Senhor Ministro da Agricultura, Pescas e Florestas.
- [25] Gil Patrão, Biomassa e desenvolvimento tecnológico, Ordem dos Engenheiros – Fórum para a competitividade, Lisboa, 23 de Maio de 2007.
- [26] The impact of lignocellulose-derived compounds on yeasts pentoses to pentalditols conversion: a review, L. C. Duarte, F. Carvalheiro and F. M. Gírio, 1st International Conference Biomass Derived Pentoses: from Biotechnology to Fine Chemistry, Reims, França (2006) - Trabalho seleccionado para poster.
- [27] C. Franco, “Gasificação de Biomassa com vapor em leito fluidizado”, Dissertação para prestação de provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar, INETI, 2000.
- [28] P. Teixeira, “Biomass and biomass co-firing in Europe”, 2004, INETI.
- [29] EUBIA – European Biomass Industry Association, [www.eubia.org](http://www.eubia.org), consultada em Dezembro de 2011.
- [30] M. R. Guerreiro, “Otimização do processo de pirólise de plásticos, pneus e biomassa através de planeamento estatístico de experiências”, Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica, Lisboa, 2010.
- [31] European Tyre & Rubber Manufacture’s Association, [www.etrma.org](http://www.etrma.org), consultada em Fevereiro de 2012.
- [32] *Rubber*, [www.unctad.org/infocomm](http://www.unctad.org/infocomm), consultada em Abril de 2011.
- [33] Valorpneu Sociedade de Gestão de Pneus, Lda., [www.valorpneu.pt](http://www.valorpneu.pt), consultada em Abril de 2011.
- [34] Nokian Tyres, [www.nokiantyres.com](http://www.nokiantyres.com), consultada em Abril de 2011.
- [35] ISO11469: 1993 "Plastics - Generic identification and marking of plastic products".
- [36] Engenharia Agrícola, [www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-69162005000200028](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162005000200028), consultada em Janeiro de 2012.
- [37] Juniper Consultancy Services Ltd., Pyrolysis & Gasification of waste – A Worldwide Technology & Business Review, Volume 2, 2001.
- [38] O. Onay e O. M. Kockar, “Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed”, *Renewable Energy*, 28 (2003), 2417-2433.
- [39] M. Lanzetta, C. Di Blasi and F. Buonanno, “An Experimental Investigation of Heat-Transfer Limitations in the Flash Pyrolysis of Cellulose”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (3), (1997), 542-552.
- [40] P. Girard, C. Diez, *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, Volume 2; A.V. Bridgwater, editor, Pyne, IEA Bioenergy, Maio 2002.
- [41] O. Onay, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, edited by J. Schiers and W. Kaminsky, John Wiley & Sons (2006).
- [42] G. S. Darivakis, J. B. Howard and W. A. Peters, “Release rates of condensables and total volatiles from rapid devolatilization of PE and PS”, *Combustion Science Technology* 74 (1990), 267-281.

- 
- [43] W. Kaminsky, "Thermal recycling of polymers", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 8 (1985), 439-448.
- [44] D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, D. St. A. G. Radlein, "Fast pyrolysis of plastic wastes", *Energy & Fuels* 4 (1990), 407.
- [45] J. A. Conesa, R. Font and A. Marcilla, "Comparison between the pyrolysis of two types of polyethylenes in a fluidized bed reactor", *Energy & Fuels* 11 (1997) 126.
- [46] E. A. Williams and P. A. Williams, "The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 70 (1997), 9-20.
- [47] A. Demirbas, "Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004), 97-102
- [48] A. Demirbas, "Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis", *Energy Sources* 27 (2005), 1313-1319.
- [49] W. C. McCaffery, M. R. Kamal and D. G. Cooper, "Thermolysis of polyethylene", *Polymer Degradation and Stability* 47 (1995), 133-139.
- [50] V. Cozzani, C. Nicoletta, M. Rovatti, L. Tognotti, "Influence of gas-phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), 342-348.
- [51] F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García and M. Juste, "Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002), 1-15.
- [52] F. J. Mastral, E. Esperanza, C. Berruero, M. Juste and J. Ceamanos, "Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003), 1-17.
- [53] J. Walendziewski, "Continuous flow cracking of waste plastics", *Fuel Processing Technology* 86 (2005), 1265-1278.
- [54] K. Murata, K. Sato and Y. Sakata, "Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004), 569-589.
- [55] M. R. Jan, J. Shah, H. Gulab, "Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO<sub>3</sub> as a catalyst", *Fuel Processing Technology* 91 (2010), 1428-1437.
- [56] T. Ueno, E. Nakashima, K. Takeda, "Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene", *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), 1862-1869.
- [57] Y. Tsuchiya and K. Sumi, "Thermal decomposition products of polypropylene", *Journal of Polymer Science A* 7 (1969), 1599-1607.
- [58] J. K. Y. Kiang, P. C. Uden and J. C. W. Chien, "Polymer reactions—Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability* 2 (1980), 113-127.
- [59] W. Kaminsky, B. Schlesselmann and C. Simon, "Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 32 (1995), 19-27.

- [60] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. van Swaaij, "Development of a continuous rotating cone reactor pilot plant for the pyrolysis of polyethene and polypropene", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), 2316-2322.
- [61] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. van Swaaij, "Recycling of polyethene and polypropene in a novel bench-scale rotating cone reactor by high-temperature pyrolysis", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), 2293-2300.
- [62] U. Hujuri, A. K. Ghoshal, S. Gumma, "Temperature-Dependent Pyrolytic Product Evolution Profile for Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011), 2318-2325.
- [63] U. K. O. Schroder, K. H. Ebert, *Die Angewandte makromolekulare Chemie* 185 (1984), 991.
- [64] Z. Zhang, T. Hirose, S. Nishio, Y. Morioka, N. Azuma and A. Ueno, "Chemical recycling of waste polystyrene into styrene over solid acids and bases", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 4514-4519.
- [65] P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini and G. Audisio, "Polystyrene thermodegradation. 2. Kinetics of formation of volatile products", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991), 1624-1629.
- [66] P. T. Williams, P. A. Horne and D. T. Taylor, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in polystyrene derived pyrolysis oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 25 (1993), 325-334.
- [67] I. Ericson, "Influence of pyrolysis parameters on results in pyrolysis-gas chromatography", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 8 (1985), 73-86.
- [68] G. Audisio and F. Bertini, "Molecular weight and pyrolysis products distribution of polymers: I. Polystyrene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 24 (1992), 61-74.
- [69] H. Sinn, W. Kaminsky and J. Janning, "Processing of plastic waste and scrap tires into chemical raw materials, especially by pyrolysis", *Angewandte Chemie International Edition in English* 15 (1976), 660-672.
- [70] S. Lovett, F. Berruti and L. A. Behie, "Ultrapyrolytic upgrading of plastic wastes and plastics/heavy oil mixtures to valuable light gas products", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), 4436-4444.
- [71] E. I. Andreikov, I. S. Amosova, Yu. A. Dikovinkina, O. V. Krasnikova, and M. G. Pervova, "Pyrolysis of Polystyrene in Coal Tar and Ethylene Tar Pitches", *Russian Journal of Applied Chemistry* 85 (2012), 89-97.
- [72] C. - H. Wu, C.-Y. Chang, J. - L. Hor, S.-M. Shih, L.-W. Chen and F.-W. Chang, "On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis kinetics", *Waste Management* 13 (1993), 221-235.
- [73] W. Kaminsky and Joo-Sik Kim, "Pyrolysis of mixed plastics into aromatics", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999), 127-134.
- [74] W. Kaminsky, H. Schmidt and C. M. Simon, "Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidized bed", *Macromolecular Symposia* 152 (2000), 191-199.
- [75] N. Miskolczi, L. Bartha and G. Deák, "Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks", *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006), 517-526.

- 
- [76] His-Wu Wong and L. J. Broadbelt, "Tertiary resources recovery from waste polymers via Pyrolysis: Neat and binary mixtures of polypropylene and polystyrene", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), 4716-4723.
- [77] H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Bockhorn and U. Hornung, "Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste", *Chemical Engineering Science* 54 (1999), 3043-3051.
- [78] P. Costa, "Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Plásticos", Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, FCT-UNL, 2006.
- [79] M. Bajus, E. Hájeková, "Thermal cracking of the model seven components mixed plastics into oils/waxes", *Petroleum & Coal* 52 (3) (2010), 164-172.
- [80] K-H Lee, D-H Shin, "Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction", *Waste Management* 27 (2007) 168–176.
- [81] A. Demirbas, "An overview of biomass pyrolysis", *Energy Sources* 24 (2002), 471-482.
- [82] Dynamotive Energy Systems, [www.dynamotive.com](http://www.dynamotive.com), consultada em Janeiro de 2012.
- [83] W. Shi-Fa and Z. Ai-Jun, "Chemical characterization of smoke from the production process of wood-plastic composites", *Forestry Studies in China* 9 (1) 2007, 57–62.
- [84] *Pyrolysis and Gasification*, edited by G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A. V. Bridgwater, Elsevier, 1989.
- [85] S. Zhang, Y. Yan, T. Li and Z. Ren, "Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass", *Bioresource Technology* 96 (2005), 545-550.
- [86] A. Oasmaa and S. Czernik, "Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – State of the art for the end users", *Energy and Fuels* 13 (1999) 914-921.
- [87] F. Ates, A. E. Pütün, E. Pütün, "Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts", *Fuel* 85 (2006), 1851-1859.
- [88] C. Wang, Q. Hao, D. Lu, Q. Jia, G. Li, B. Xu, "Production of Light Aromatic Hydrocarbons from Biomass by Catalytic Pyrolysis", *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (9) (2008), 907-912.
- [89] M. Bajus, "Pyrolysis technologies for biomass and waste", *Petroleum & Coal* 52 (1) (2010), 1-10.
- [90] N. Houghton, K. Preski, N. I. Rockliffe and D. Tsolakis, *Contract Report Final Report Economics of Tyre Recycling*, Department of Environment and Heritage 2004.
- [91] I. de M. Rodriguez, M. F. Laresgoiti, M. A. Cabrero, A. Torres, M. J. Chomón, B. Caballero, "Pyrolysis of scrap tires", *Fuel Processing Technology* 72 (2001), 9-22.
- [92] ChemRisk LLC, 2009, Tyre Generic Exposure Scenario - End of Life Tyre Guidance.
- [93] B. Benallal, C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot and M. A. Poirier, "Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres. Comparison with petroleum naphtha", *Fuel* 74 (1995), 1589-1594.
- [94] A. M. Cunliffe, P. T. Williams, "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 44 (1998), 131-152.
- [95] P. T. Williams, A. J. Brindle, "Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature", *Fuel* 81 (2002), 2425-2434.

- [96] P. T. Williams, A. J. Brindle, "Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67 (2003), 143-164.
- [97] G. López, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, "Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor", *Fuel* 89 (2010), 1946-1952.
- [98] C. Roy, A. Chaala, H. Darmstadt, "The vacuum pyrolysis of used tires. End-uses for oil and carbon black products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 5 (1999), 201-221.
- [99] M. Bajus, N. Olahová, "Thermal conversion of scrap tyres", *Petroleum & Coal* 53 (2) (2011), 98-105.
- [100] M. R. Islam, M.S.H.K. Tushar, H. Haniu, "Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 96–109.
- [101] W. Kaminsky, C. Mennerich, "Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidized bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59 (2001), 803-811.
- [102] S. Ucara, S. Karagoza, A. R. Ozkanb, J. Yanik, "Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 84 (2005), 1884-1892.
- [103] P. Sivakumar, H. Jung, J. W. Tierney, I. Wender, "Liquefaction of lignocellulosic and plastic wastes with coal using carbon monoxide and aqueous alkali", *Fuel Processing Technology* 49 (1996) 219-232.
- [104] Colomba de Blasi, "Linear pyrolysis of cellulosic and plastic waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (40-41) (1997), 463-479.
- [105] V. I. Sharypov, N. Marin, N. G. Beregovtsova, S. V. Baryshnikov, B. N. Kuznetsov, V. L. Cebolla, J. V. Weber, "Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64 (2002), 15-28.
- [106] N. Marin, S. Collura, V. I. Sharypov, N. G. Beregovtsova, S. V. Baryshnikov, B. N. Kuznetsov, V. L. Cebolla, J. V. Weber, "Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part II: Characterization of the liquid phases", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65 (2002), 41-55.
- [107] V. I. Sharypov, N. G. Beregovtsova, B. N. Kuznetsov, L. Membrado, V. L. Cebolla, N. Marin, J. V. Weber, "Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part III: Characterization of heavy products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 6 (2003), 325-340.
- [108] M. Bajus, "Thermal cracking of mixtures of plastics and woody material", *Petroleum & Coal* 53 (1) (2011), 1-7.
- [109] P. Bhattacharya, P. H. Steele, El Barbary, M. Hassan, B. Mitchell, "Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: Chemical and physical analysis of the products", *Fuel* 88 (2009), 1251-1260.
- [110] M. Brebu, S. Ucar, C. Vasile, J. Yanik, "Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymer", *Fuel* 89 (2010), 1911-1918.

- 
- [111] Q. Cao, L. Jin, W. Bao, Y. Lv, "Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire", *Fuel Processing Technology* 90 (2009), 337-342.
- [112] Filipe Paradela, "Estudo da Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e de Biomassa", Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, Maio de 2007.
- [113] M. S. Bernardo, N. Lapa, R. Barbosa, M. Gonçalves, B. Mendes, F. Pinto, I. Gulyurtlu, "Chemical and ecotoxicological characterization of solid residues produced during the co-pyrolysis of plastics and pine biomass", *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009), 309-317.
- [114] M. Bernardo, N. Lapa, M. Gonçalves, R. Barbosa, B. Mendes, F. Pinto, I. Gulyurtlu, "Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes", *Waste Management* 30 (2010), 628-635.
- [115] M. N. Miranda, "Reciclagem Termoquímica de Resíduos de Plásticos e de Pneus por Pirólise", 2009, Tese de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente, Universidade de Aveiro.
- [116] Y. Ohmukai, I. Hasegawa, K. Mae, "Pyrolysis of the mixture of biomass and plastics in countercurrent flow reactor. Part I: Experimental analysis and modeling of kinetics" *Fuel* 87 (2008), 3105–3111.
- [117] R. Alias, K. H. Ku Hamid and K. N. Ismail, "Co-pyrolysis and catalytic co-pyrolysis of waste tyres with oil palm empty fruit bunches", *Journal of Applied Sciences* 11 (13) (2011), 2448-2451.
- [118] Environmental Factors of Waste Tire Pyrolysis, Gasification, and Liquefaction. California Integrated Waste Management Board, July 1995.
- [119] [www.envion.com](http://www.envion.com), consultada em Março de 2012.
- [120] [www.cynarplc.com](http://www.cynarplc.com), consultada em Março de 2012.
- [121] [www.plastic2oil.com](http://www.plastic2oil.com), consultada em Março de 2012.
- [122] <http://tokarz.pl>, consultada em Março de 2012.
- [123] [www.polymerenergy.com](http://www.polymerenergy.com), consultada em Março de 2012.
- [124] [www.agilyx.com](http://www.agilyx.com), consultada em Março de 2012.
- [125] [www.renoil.com.au](http://www.renoil.com.au), consultada em Abril de 2012.
- [126] [www.ensyn.com](http://www.ensyn.com), consultada em Abril de 2012.
- [127] [www.care.demon.co.uk/projectprofile07.php](http://www.care.demon.co.uk/projectprofile07.php), consultada em Abril de 2012.
- [128] [www.vtt.fi/index.jsp](http://www.vtt.fi/index.jsp), consultada em Abril de 2012.
- [129] [www.enel.com](http://www.enel.com), consultada em Abril de 2012.
- [130] [www.canbio.ca](http://www.canbio.ca), consultada em Março de 2012.
- [131] [www.btgworld.com](http://www.btgworld.com), consultada em Abril de 2012.
- [132] [www.renewableoil.com](http://www.renewableoil.com), consultada em Abril de 2012.
- [133] [www.cres.gr/kape/index\\_eng.htm](http://www.cres.gr/kape/index_eng.htm), consultada em Abril de 2012
- [134] [www.nrel.gov/biomass/thermochemical\\_conversion.html](http://www.nrel.gov/biomass/thermochemical_conversion.html), consultada em Março de 2012.
- [135] [www.aston-berg.co.uk](http://www.aston-berg.co.uk), consultada em Abril de 2012.
- [136] [www.fortum.com](http://www.fortum.com), consultada em Abril de 2012.

- [137] [www.kleanindustries.com](http://www.kleanindustries.com), consultada em Abril de 2012.
- [138] Z. L. Pereira, J. G. Requeijo, *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*, 2008, Prefácio.
- [139] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 2001, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [140] W. G. Cochran, G. M. Cox, 1957, *Experimental Designs*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons.
- [141] RSM, FACTORIAL DESIGNS: *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, consultada em Junho de 2011.
- [142] J. C. Miller e J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, Ellis Horwood, 1993.
- [143] A. Koç, A. Y. Bilgesü, R. Alibeyli, M. Ç. Koçak, "A factorial experimental design for oxidative thermal decomposition of low-density polyethylene waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004), 309–315.
- [144] C. Nogueira, "Reciclagem de baterias de níquel-cádmio por processamento hidrometalúrgico", Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2002.
- [145] M. F. Pinto, "Produção de hidrocarbonetos por liquefação catalítica de carvão sob pressão", Tese para obtenção do grau de Doutor, Universidade Nova de Lisboa, 1996.
- [146] NP 1336: Determinação das características de destilação – Produtos petrolíferos, Norma Portuguesa, 1976.
- [147] ASTM D86: Standard test method for distillation of petroleum products, lubricants and fossil fuels; *Annual Book of ASTM Standards*, 1994.
- [148] ASTM D5369-93 (2008) Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction.
- [149] S. A. Channiwala thesis (2007), The Indian Institute of Technology, Bombay, <http://www.woodgas.com/proximat.htm>, consultada em Fevereiro de 2011.
- [150] F. Karaca, "Molecular Mass Distribution and Structural Characterization of Liquefaction Products of a Biomass Waste Material", *Energy & Fuels* 20 (2006) 383-387.
- [151] L. Li, H. Zhang and X. Zhuang, "Pyrolysis of waste paper: characterization and composition of pyrolysis oil", *Energy Sources* 27 (2005), 867-873.
- [152] A. E. Pütün, N. Özbay, E. A. Varol, B. B. Uzun and F. Ates, "Rapid and slow pyrolysis of pistachio shell: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product", *International Journal of Energy Research* 31 (2007), 506-514.
- [153] R. Font, I. Aracil, A. Fullana, I. Martín-Gullón and J. A. Conesa, "Semivolatile compounds in pyrolysis of polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68-69 (2003), 599-611.
- [154] N. K. Ciliz, E. Ekinçi and C. E. Snape, "Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene", *Waste Management* 24 (2004), 173-181.
- [155] S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan, "Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines", *Fuel Processing Technology* 90 (2009), 69-74.
- [156] Y.-H. Lin, W.-H. Hwu, M.-D. Ger, T.-F. Yeh, J. Dwyer, "A combined kinetic and mechanistic modeling of the catalytic degradation of polymers", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 171 (2001), 143-151.

- 
- [157] J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla and J. A. Caballero, "Kinetic model for continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41 (1997), 419-431.
- [158] J. Ceamanos, J.F. Mastral, A. Millera, M.E. Aldea, "Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65 (2002), 93-110.
- [159] I. Johannes, H. Tamvelius, L. Tiikma, "A step-by-step model for pyrolysis kinetics of polyethylene in an autoclave under non-linear increase of temperature", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004), 113-119.
- [160] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, "Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48 (1999), 93-109.
- [161] L. Ballice, "A kinetic approach to the temperature-programmed pyrolysis of low- and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: determination of kinetic parameters for the evolution of n-paraffins and 1-olefins", *Fuel* 80 (2001), 1923-1935.
- [162] P. A. Costa, F. J. Pinto, A. M. Ramos, I. K. Gulyurtlu, "Kinetic Evaluation of the Pyrolysis of Polyethylene Waste", *Energy & Fuels* 21 (2007), 2489-2498.
- [163] P. A. Costa, F. J. Pinto, A. M. Ramos, I. K. Gulyurtlu, "Study of the Pyrolysis Kinetics of a Mixture of Polyethylene, Polypropylene and Polystyrene", *Energy & Fuels* 24 (2010), 6239-6247.
- [164] A. Karaduman and E. H. Simsek, "Thermal Degradation Mechanism of Low-Density polyethylene plastic wastes in hexane", *Journal of Polymers and the Environment* 9 (2001), 85-90.
- [165] P. K. Ramdoss and A. R. Tarrer, "High-temperature liquefaction of waste plastics", *Fuel* 77 (1998), 293-299.
- [166] J. A. Conesa and R. Marcilla, "Kinetic study of the thermogravimetric behavior of different rubbers", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37 (1996), 95-110.
- [167] M. Bernardo, N. Lapa, M. Gonçalves, B. Mendes, F. Pinto, I. Fonseca, H. Lopes, "Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures", *Journal of Hazardous Materials* 219-220 (2012), 196-202.
- [168] S. L. Low, M. A. Connor and G. H. Covey, "Turning mixed plastic wastes into a useable liquid fuel", *6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, 23-27 September 2001*.
- [169] J. M. Arandes, J. Ereña, M. J. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao, "Thermal recycling of polystyrene and polystyrene-butadiene dissolved in a light cycle oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003), 747-760.
- [170] H. B. Goyal, D. Seal, R. C. Saxena, "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008), 504-517.

- [171] I. de Marco, B. M. Caballero, A. López, M. F. Laresgoiti, A. Torres, M. J. Chomón, "Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009), 384-391.
- [172] A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados, "Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor", *Chemical Engineering Journal* 173 (2011), 62-71.
- [173] D. C. Tiwari, E. Ahmad, K. K. Kumar Singh, "Catalytic degradation of waste plastic into fuel range hydrocarbons", *International Journal of Chemical Research* 1 (2) (2009), 31-36.
- [174] L. Sorum, M. G. Gronli, J. E. Hustad, "Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes", *Fuel* 80 (2001), 1217-1227.
- [175] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, "Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis", *Chemical Engineering Research and Design* 88 (2010), 1596-1606.
- [176] A. Aboulkas, K. El Harfi, A. El Bouadili, "Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms", *Energy Conversion and Management* 51 (2010), 1363-1369.
- [177] A. Aboulkas, K. El Harfi, A. El Bouadili, M. Nadifiyine, "Non-isothermal determination of the pyrolysis kinetics of a mixture of olive residue and polystyrene", *Energy Sources, Part A* 33 (2011), 620-630.
- [178] K-H. Lee and S. C. Oh, "Kinetics of the thermal degradation of wax materials obtained from pyrolysis of mixed waste plastics", *Korean J. Chem. Eng.* 27 (1) (2010), 139-143.
- [179] S. Kumar, A. K. Panda, R. K. Singh, "A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel", *Resources, Conservation and Recycling* 55 (2011), 893-910.
- [180] A. Karaduman, E.H. Simsek, B. Çiçek, A.Y. Bilgesü, "Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60 (2001), 179-186.
- [181] I. de Marco, B. Caballero, A. Torres, M. F. Laresgoiti, M. J. Chomón and M. A. Cabrero, "Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2002), 817-824.
- [182] L. Tang and H. Huang, "Plasma Pyrolysis of biomass for production of syngas and carbon adsorbent", *Energy & Fuels* 19 (2005), 1174-1178.

## **ANEXO I**

### **Códigos de identificação dos principais tipos de plásticos**



\* Estes produtos são fabricados com uma percentagem de resina reciclada, que pode variar ente 10 a 100% [34].

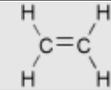
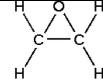
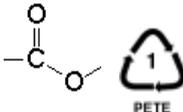
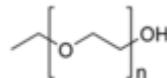
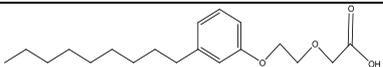
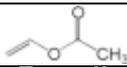
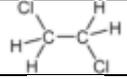
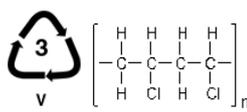
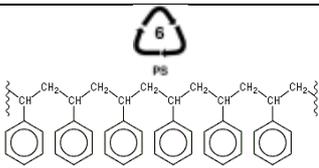
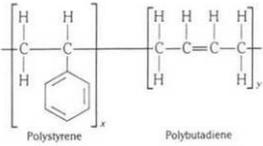
Código	Tipo de plástico	Características	Exemplos de aplicações	Produtos Reciclados *
	<p>Poliétileno Tereftalato (PET ou PETE) Nome comum: poliéster.</p>	<p>Limpidez, força/resistência, impermeabilidade a gases e à humidade, resistência ao calor.</p>	<p>Garrafas de água e de refrigerantes, embalagens de produtos alimentares, enchimento de almofadas e sacos cama, fibras têxteis, etc.</p>	<p>Existe uma grande procura de grânulos de PET reciclado para a fabricação de diversos produtos. Fibra, sacos de compras, garrafas, roupa, mobiliário, carpetes.</p>
	<p>Poliétileno de alta densidade (PEAD) – High Density Poli Ethylene (HDPE)</p>	<p>Rigidez, Força/Resistência, resistência a químicos e humidade, permeabilidade a certos gases, facilidade de processamento, facilidade de moldagem.</p>	<p>Garrafas de leite, água e sumos, garrafas para produtos químicos domésticos, garrafas de álcool, embalagens de iogurte e de manteiga, brinquedos, tanques de combustível, etc.</p>	<p>Recipientes de detergentes líquidos, tubos de drenagem, garrafas de óleo, caixotes para reciclagem, bancos, canetas, casotas para animais, garrafas de vitaminas, pavimentos, mesas de piquenique, caixas de correio, vedações.</p>
	<p>Vinil (Policloreto de Vinilo flexível ou UPVC); Antigo PVC.</p>	<p>Propriedades físicas estáveis, versátil, rígido, resistente à gordura e a produtos químicos, transparente.</p>	<p>Embalagens para água mineral, óleos alimentares, maioneses, detergente e sumos. Perfis para janelas, tubagens de água e esgotos, mangueiras, embalagens para remédios, brinquedos, bolsas de sangue, material hospitalar, embalagens para aplicações médicas, isolamento de fios e cabos, etc.</p>	<p>Embalagens, pavimentos, cabos, lombas de estrada, tapetes, garrafas de champô.</p>
	<p>(Policloreto de Vinilo rígido ou PPVC)</p>	<p>Flexível, elástico e transparente.</p>	<p>Tubos e conexões para água, calçado, equipamentos médico-cirúrgicos, revestimentos, etc.</p>	

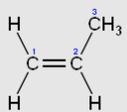
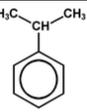
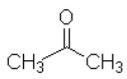
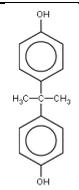
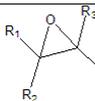
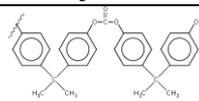
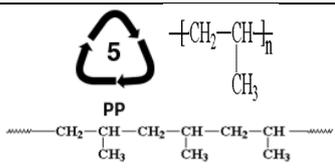
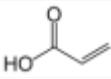
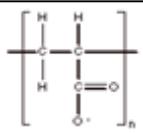
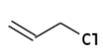
 <p>4 LDPE</p>	<p>Poliétileno de Baixa Densidade (PEBD). "Low Density Poly Ethylene (LDPE)"</p>	<p>Fácil de produzir, impermeável à humidade, flexível, fácil de selar por calor.</p>	<p>Sacos para supermercados e lojas, filmes para embalar leite e outros alimentos, sacos industriais, filmes para fraldas descartáveis, bolsas de soro, sacos de lixo, etc. Flexível, leve, transparente e impermeável.</p>	<p>Envelopes para encomendas, caixotes de lixo, pavimentos, mobiliário, filmes e folhas para embalagem, recipientes para compostagem</p>
 <p>5 PP</p>	<p>Polipropileno (PP)</p>	<p>Excelente resistência a produtos químicos, resistente ao calor, impermeável à humidade, versátil e resistente a gordura/óleos. O PP pode ser encontrado em embalagens rijas, flexíveis ou até em fibras. Tem um alto ponto de fusão, o que o torna ideal para recipiente de líquidos quentes.</p>	<p>Filmes para embalagens e alimentos, embalagens industriais, cordas, tubos para água quente, fios e cabos, frascos, caixas de bebidas, peças de automóveis, fibras para tapetes, utilidades domésticas, potes, fraldas e seringas descartáveis, etc.</p>	<p>Caixas de bateria de automóveis, luzes de sinalização, cabos de bateria, vassouras e escovas, funis, tabuleiros.</p>
 <p>6 PS</p>	<p>Poliestireno (PE) – ("Poly Styrene (PS)")</p>	<p>Transparente ou opaco semiáspero, vidrado, rígido, frágil, derrete a 95°C. Não é resistente a gorduras e a solventes.</p>	<p>Pratos, talheres, chávenas e copos para água e café descartáveis, embalagens de alimentos, aparelhos de som e televisões, revestimento de frigoríficos, capas de CDs, etc.</p>	<p>Termómetros, interruptores, isolamento térmico, embalagens de ovos, embalagem de espuma, réguas.</p>
	<p>Poliestireno Expandido (PEE) – ("Expanded Poly Styrene (EPS)") – vulgo "Esferovite".</p>	<p>Espumoso, leve, absorve energia, isolante térmico.</p>	<p>Embalagens de carne, painéis isolantes, caixas, enchimento de proteção de objetos frágeis, etc.</p>	
 <p>7 OTHER</p>	<p>Inclui todas as outras resinas e combinações de várias resinas. Exemplos: Poliamidas (PA), acrilonitrilo estireno butadieno/ acrilonitrilo estireno (ABS/SAN), Polimetilmetacrilato (PMMA), acrílico, nylon, poliuretano (PU) e fenólicos.</p>	<p>Depende da resina ou combinação de resinas utilizada. Em geral: Flexibilidade, leveza, resistência à abrasão, possibilidade de design diferenciado.</p>	<p>Garrafas de água reutilizáveis de 3 e 5 galões, garrafas de sumo de limão e de ketchup. ABS/SAN, EVA e PA. Solados, autopeças, chinelos, pneus, acessórios desportivos e náuticos, plásticos especiais e de engenharia, CDs, eletrodomésticos, corpos de computadores, etc.</p>	<p>Produtos para aplicações específicas, desenhados de acordo com os requerimentos do cliente. "Madeira plástica".</p>

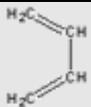
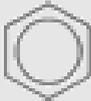
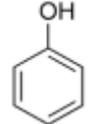
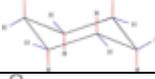
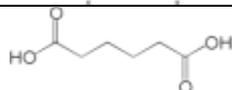
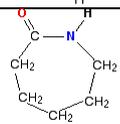
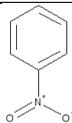
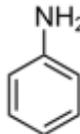
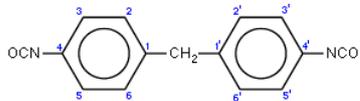
## **ANEXO II**

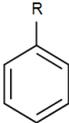
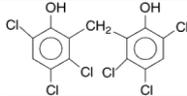
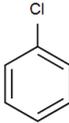
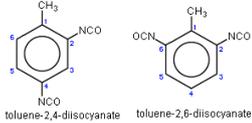
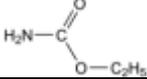
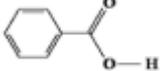
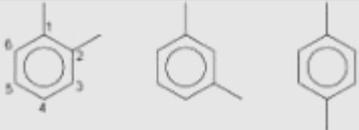
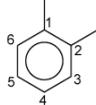
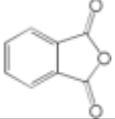
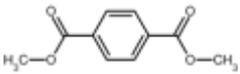
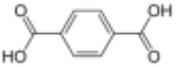
### **Principais produtos da indústria petroquímica**



Família do Etileno (IUPAC: Eteno)				
	Polietilenos			
	Óxido de Etileno			
		Etilenoglicol		
			Poliésteres (p.e.: PoliEtileno Tereftalato (PET))	
			Fluido refrigerante de motor (Poli Etileno Glicol)	
		Éteres de glicol		
		Etoxilatos		
	Acetato de Vinil			
	1,2 - Dicloroetano			
		Tricloroetano		
		Tetracloroetano		
		Cloreto de Vinil (IUPAC: Cloretoeno)		
			Poli Cloreto de Vinilo (PCV) – “PVC – Poli Vinyl Chloride”	
	Etilbenzeno			
		Estireno		
			Poliestirenos	
			Borrachas Sintéticas (“styrene - butadiene rubber, SBR”) (contêm 20-23% de	

			estireno)	
	Olefinas de maior Massa molecular (Síntese)			C4:2 a C20:2
<b>Família do Propileno (IUPAC: Propeno)</b>				
	Cumeno			
		Acetona		
		Bisfenol A		
			Resinas epóxicas	
			Policarbonatos	
	Álcool isopropílico			
	Acrilonitrilo (IUPAC: 2-propenonitrilo)			
	Polipropileno			
	Óxido de Propileno			
		Glicol de propileno		
		Éteres de glicol		
	Ácido Acrílico			
		Polímeros de Acrílico		
	Cloreto de Alilo (1-cloro, 2-propeno)			

		Epiclorohidrina		
			Resinas epóxicas	Ver acima
<b>Família do Butadieno</b>				
	Borrachas Sintéticas			“SBR” - BEB (Borracha de Estireno-Butadieno) Ver acima
<b>Família do Benzeno</b>				
	Etilbenzeno			Ver acima
		Estireno		Ver acima
			Poliestirenos	Ver acima
			Borrachas Sintéticas	Ver acima
	Cumeno			Ver acima
		Fenol		
		Bisfenol A		Ver acima
			Resinas epóxicas	Ver acima
			Policarbonatos	Ver acima
	Ciclohexano			
		Ácido adípico		
			Nylons	$\left[ -\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{R}'-\text{N}-\text{H} \right]_n$
		Caprolactam		
			Nylons	Ver acima
	Nitrobenzeno			
		Anilina		
			Diisocianato difenil de metileno (“methylene diphenyl diisocyanate”)	

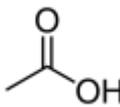
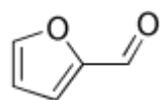
			(MDI)"	
				<b>Poliuretanos</b>
	Alquilbenzeno			
		Detergentes		
	Clorobenzeno			
<b>Família do Tolueno (IUPAC: metilbenzeno)</b>				
	Benzeno			<b>Ver acima</b>
	Diisocianato de Tolueno ("toluene diisocyanate (TDI)")			
		Poliuretanos		
	Ácido Benzoico			
		Caprolactam		<b>Ver acima</b>
			Nylons	<b>Ver acima</b>
<b>Família dos Xilenos (IUPAC: dimetilbenzeno)</b>				
	orto-xileno			
		Anidrido ftálico		
	para-xileno			
		Tereftalato dimetílico		
			Poliésteres	<b>Ver acima</b>
		Ácido tereftálico		
			Poliésteres	<b>Ver acima</b>

## **ANEXO III**

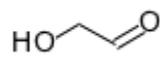
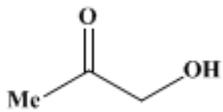
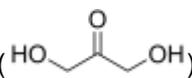
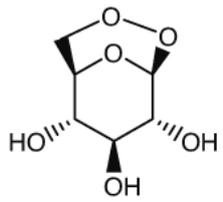
### **Principais produtos da pirólise de biomassa**



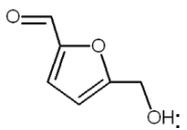
## Da hemicelulose:

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

## Da celulose:

- Formaldeído,  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ : gás utilizado na produção de polímeros sintéticos, nomeadamente resinas termoendurecíveis, bem como matéria-prima na produção de outros produtos químicos, como cosméticos, tintas ou explosivos.
- Hidroxiacetaldeído (2-hidroxietanal),  : tem a particularidade de ter sido o primeiro hidrato de carbono (açúcar, neste caso uma diose) identificado no espaço (2004), é um intermediário no metabolismo de carboidratos mais complexos e proteínas.
- Acetol (Hidroxiacetona),  : é um hidrato de carbono simples (triose); o seu derivado dihidroxiacetona () é utilizado nos cremes bronzadores de solário.
- Levoglucosano (1,6 - Anidro -  $\beta$  - D - Glucopiranosose),  : utilizado em várias aplicações [40] como: produção de fármacos, pesticidas, herbicidas/reguladores de crescimento das plantas, oligossacáridos, dextrinas.

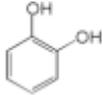
- 5 – Hidroximetilfurfural (derivado do furfural, que por sua vez é o derivado 2 aldeído

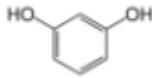


do furano), a oxidação deste composto em ácido furânico-2,5-dicarboxílico permite a sua utilização em alternativa ao ácido tereftálico como monómero na produção de PET. Também está a ser estudado o seu papel no tratamento da anemia falciforme, para além de ser considerado individualmente como um potencial biocombustível [13].

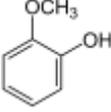
#### Da lenhina:

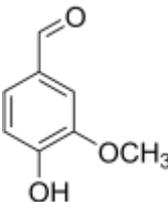
- Fenol (designação comum mais antiga: ácido carbólico),  : usado como antisséptico, anestésico oral, na produção de fármacos (p.e. aspirina), resinas sintéticas (p.e. Bakelite, com o formaldeído), e herbicidas; e seus derivados:

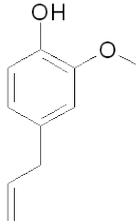
- Catecol (ou pirocatecol),  : usado como químico na revelação de filmes.

- Resorcinol,  :

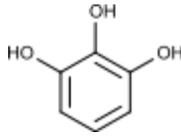
- Hidroquinona,  : também usado na revelação de filmes e como antioxidante.

- Guaiacol (2-metoxifenol),  : usado como expetorante, antisséptico, e anestésico local.

- Baunilha,  : usada em perfumes, fármacos e principalmente como aditivo de alimentos.

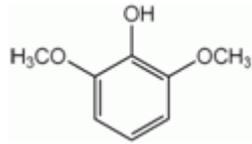
- Eugenol (derivado 4-alil do guaiacol),  : utilizado em perfumes, óleos essenciais e como antisséptico e anestésico local.

- Pirogalol (1,2,3-benzenotriol, designação comum mais antiga: ácido

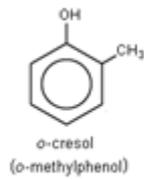


pirogálico), : é usado como absorvente de oxigênio em cromatografia, na coloração de cabelos e na revelação de fotografias.

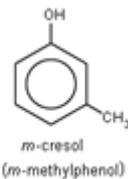
- Siringol (2,6-dimetoxifenol, derivado 1,3-dietermetílico do pirogalol),



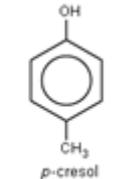
: contribui para o aroma característico das comidas cozinhadas tradicionalmente em fornos de lenha.



o-cresol  
(o-methylphenol)

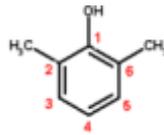


m-cresol  
(m-methylphenol)

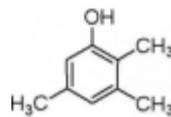


p-cresol  
(p-methylphenol)

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

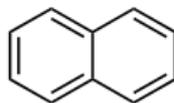


- Xilenol (dimetil fenol), e isómeros: usados como pesticidas e na produção de antioxidantes e resinas sintéticas.

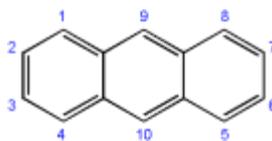


- Trimetil fenol, e isómeros: usados em síntese orgânica, fármacos e produtos eletrônicos.
- Outros derivados alquila do fenol.

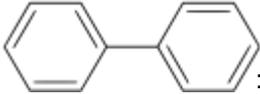
- Produtos oligoméricos, principalmente em que o anel benzênico se polimeriza:



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



- Antraceno, : é utilizado na produção artificial do corante vermelho de alizarina, de aditivos de conservação da madeira, inseticidas e materiais de revestimento.

- Bifenilo,  : reagente na produção de BFCs (bifenis poli clorados), que foram usados como fluidos dielétricos e agentes de transferência de calor. Também é um intermediário na produção de outros compostos orgânicos como emulsificantes, clarificadores óticos, produtos para proteção de colheitas e plásticos.

## **ANEXO IV**

### **Superfícies de Resposta do 1º Plano Fatorial de Ensaios**



**Líquidos Decantados do Primeiro Plano Fatorial**

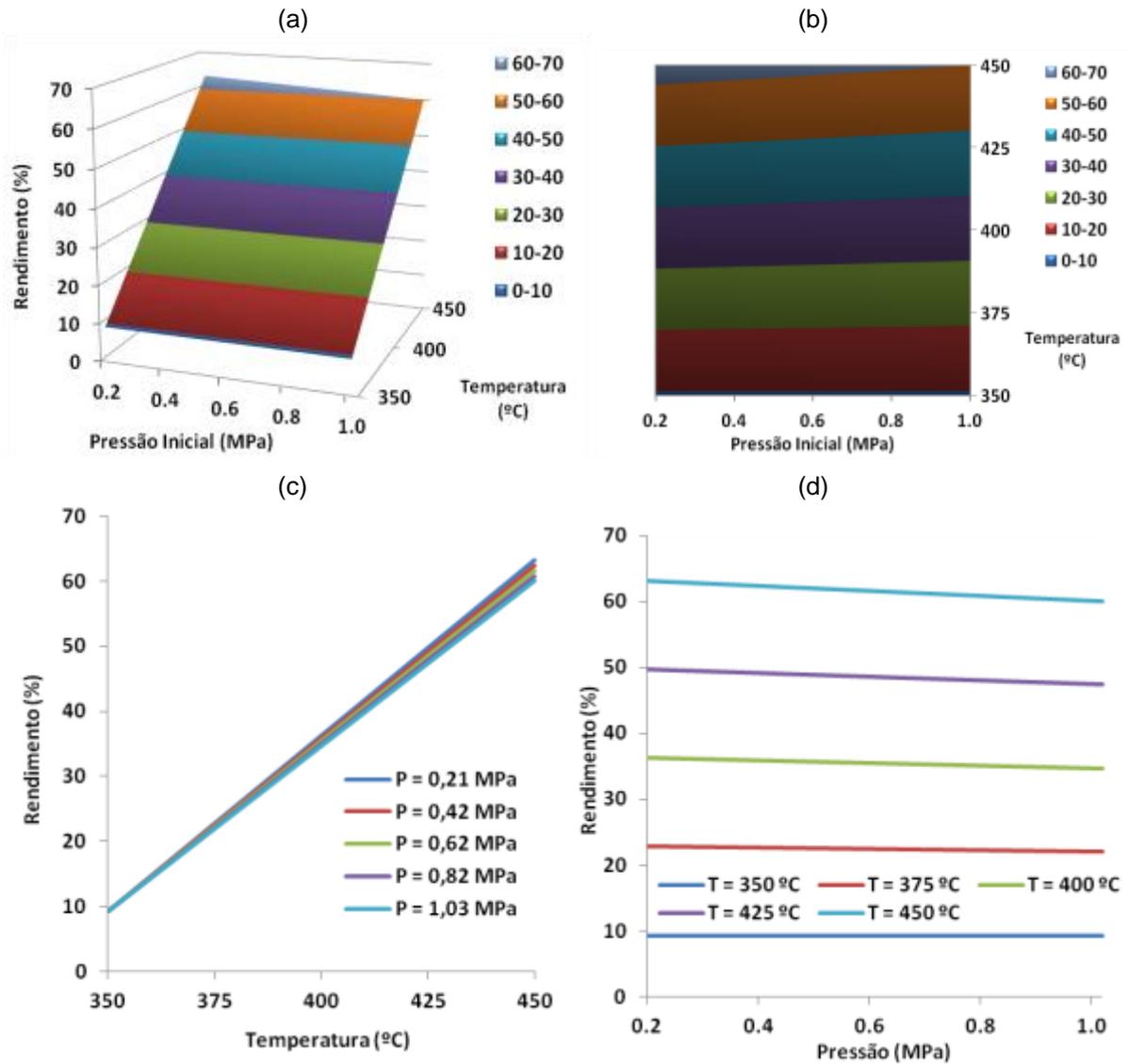
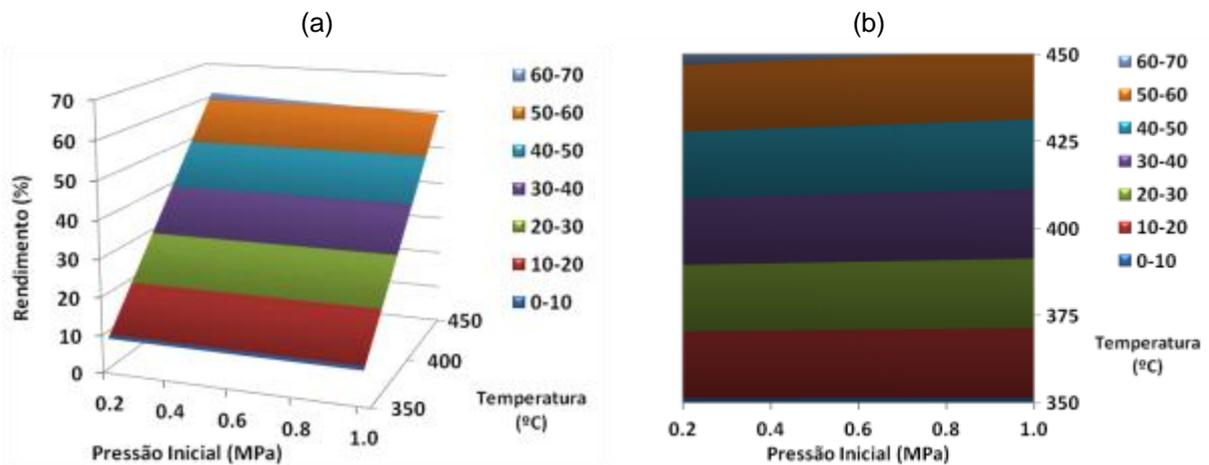


Figura A.1: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 10 minutos.



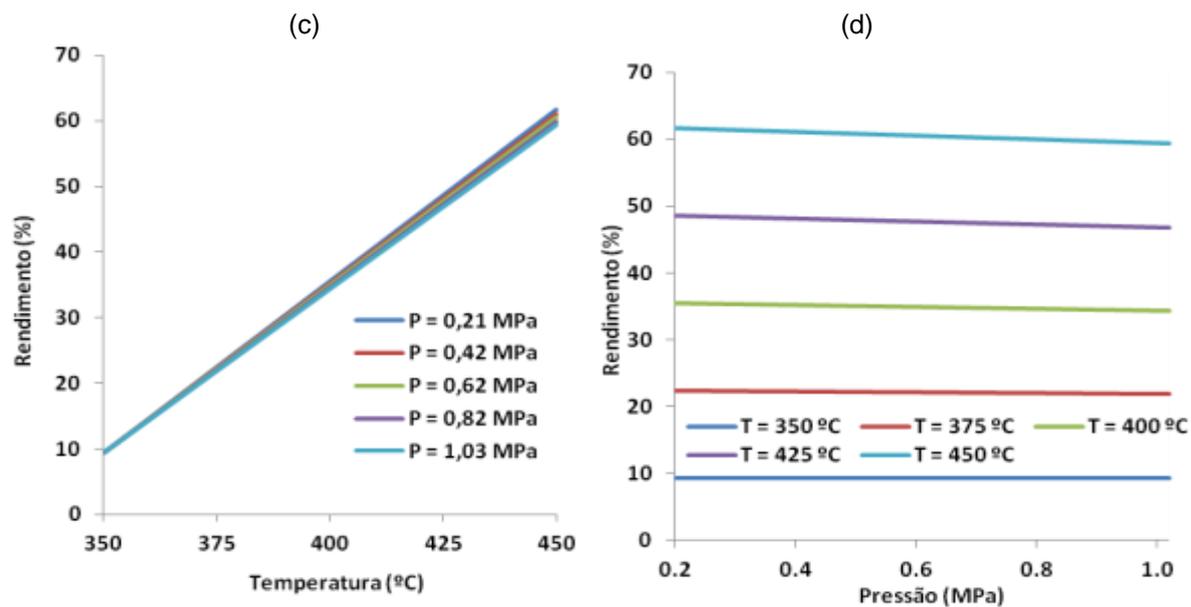


Figura A.2: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 15 minutos.

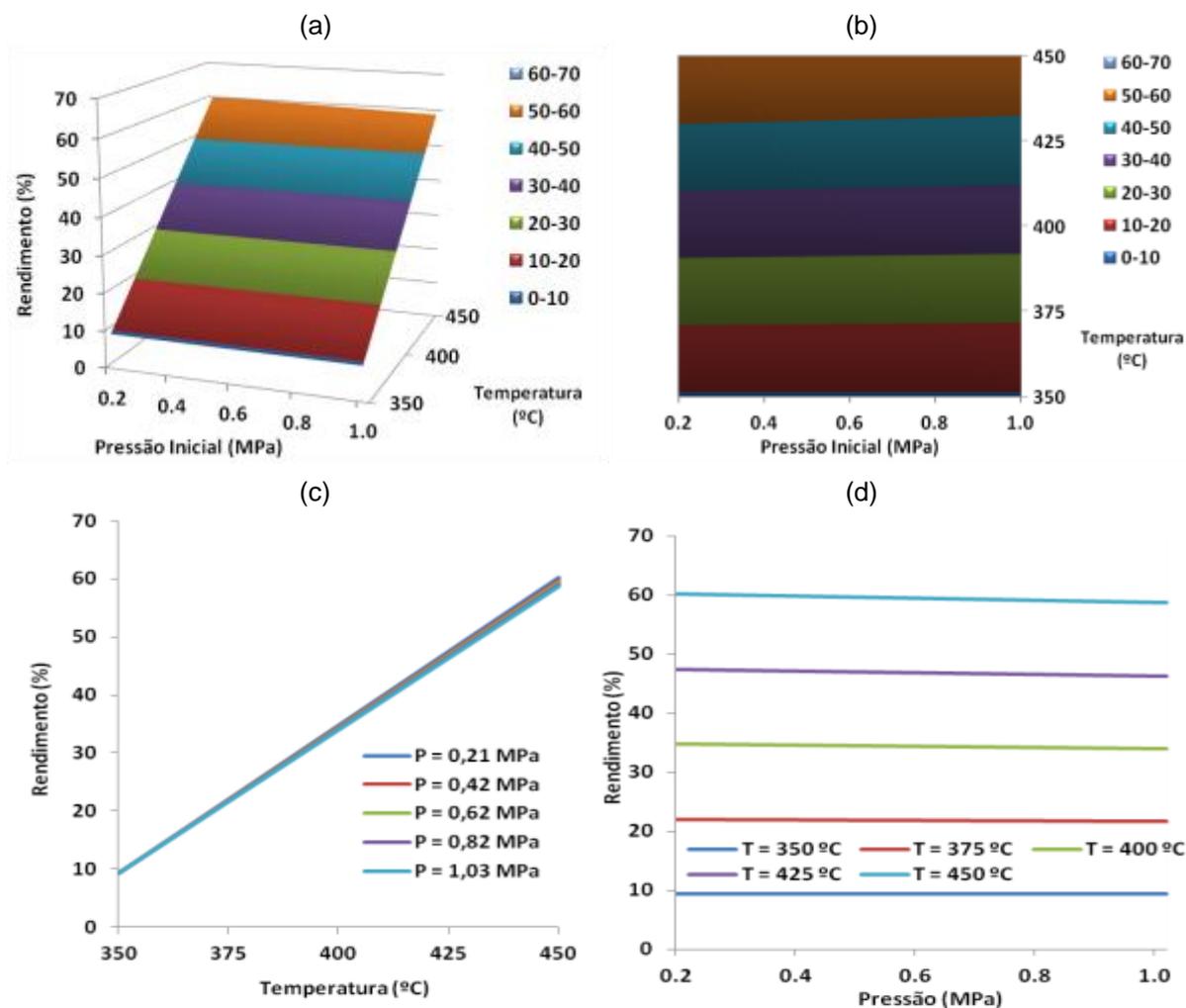


Figura A.3: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 20 minutos.

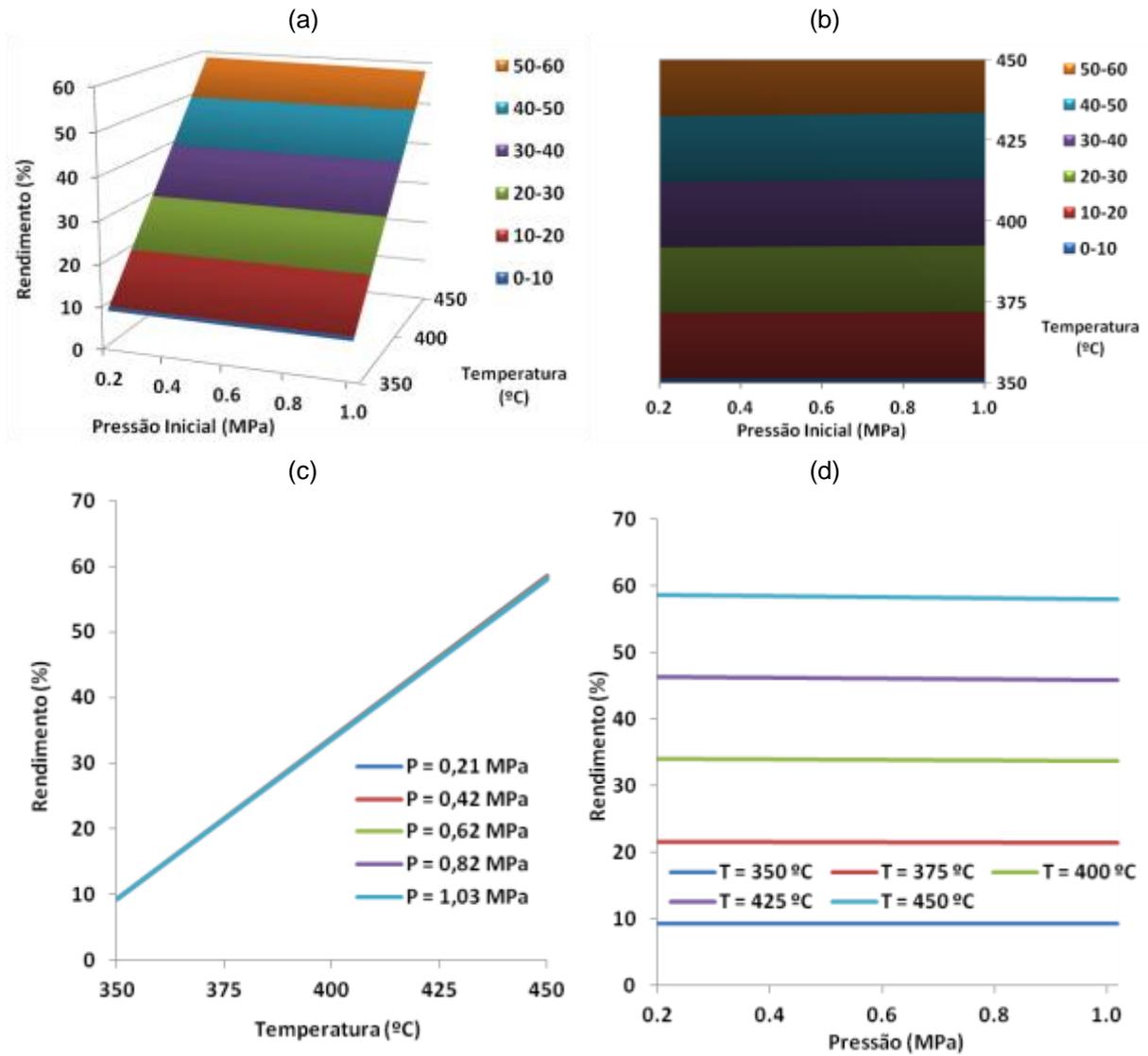
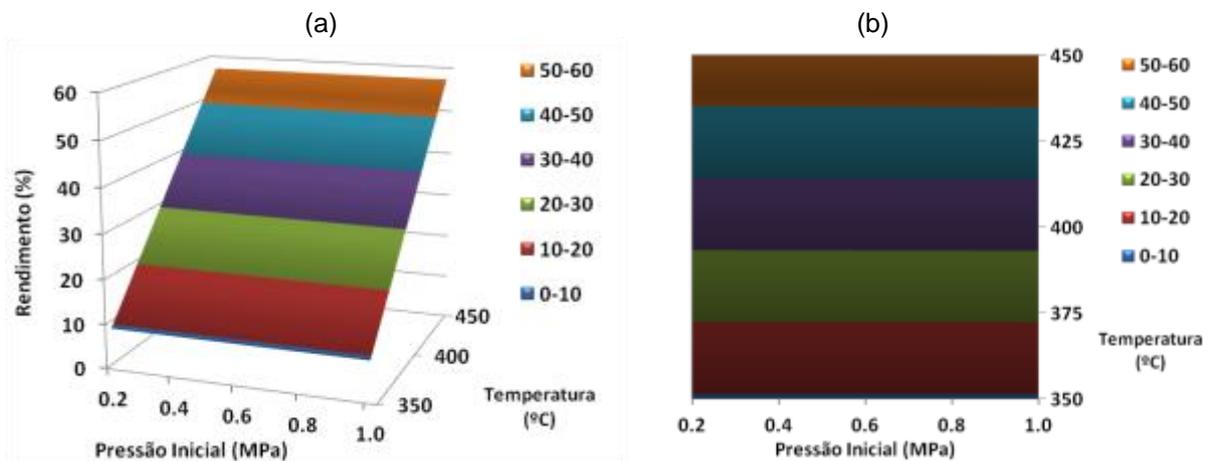


Figura A.4: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 25 minutos.



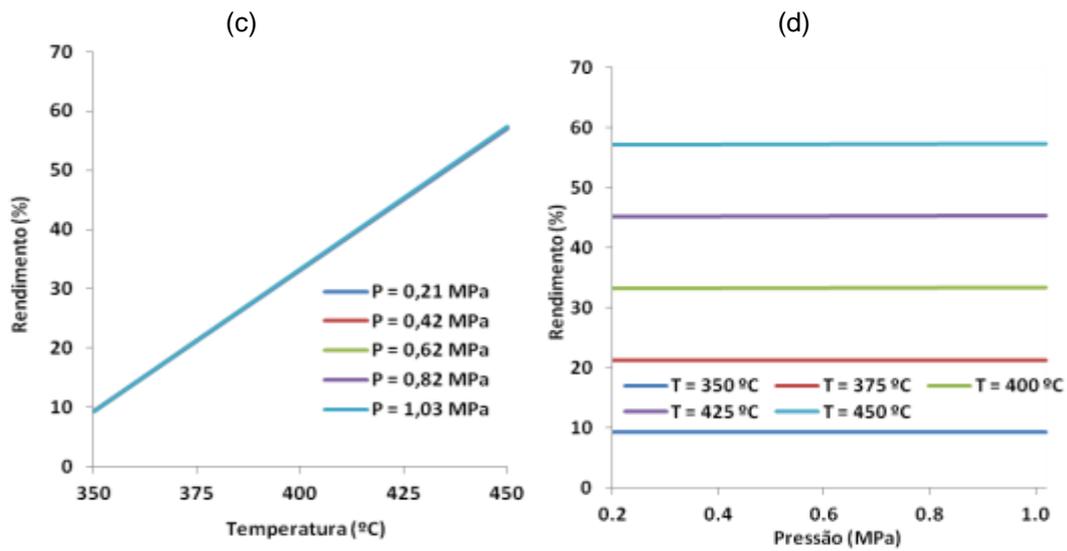


Figura A.5: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 30 minutos.

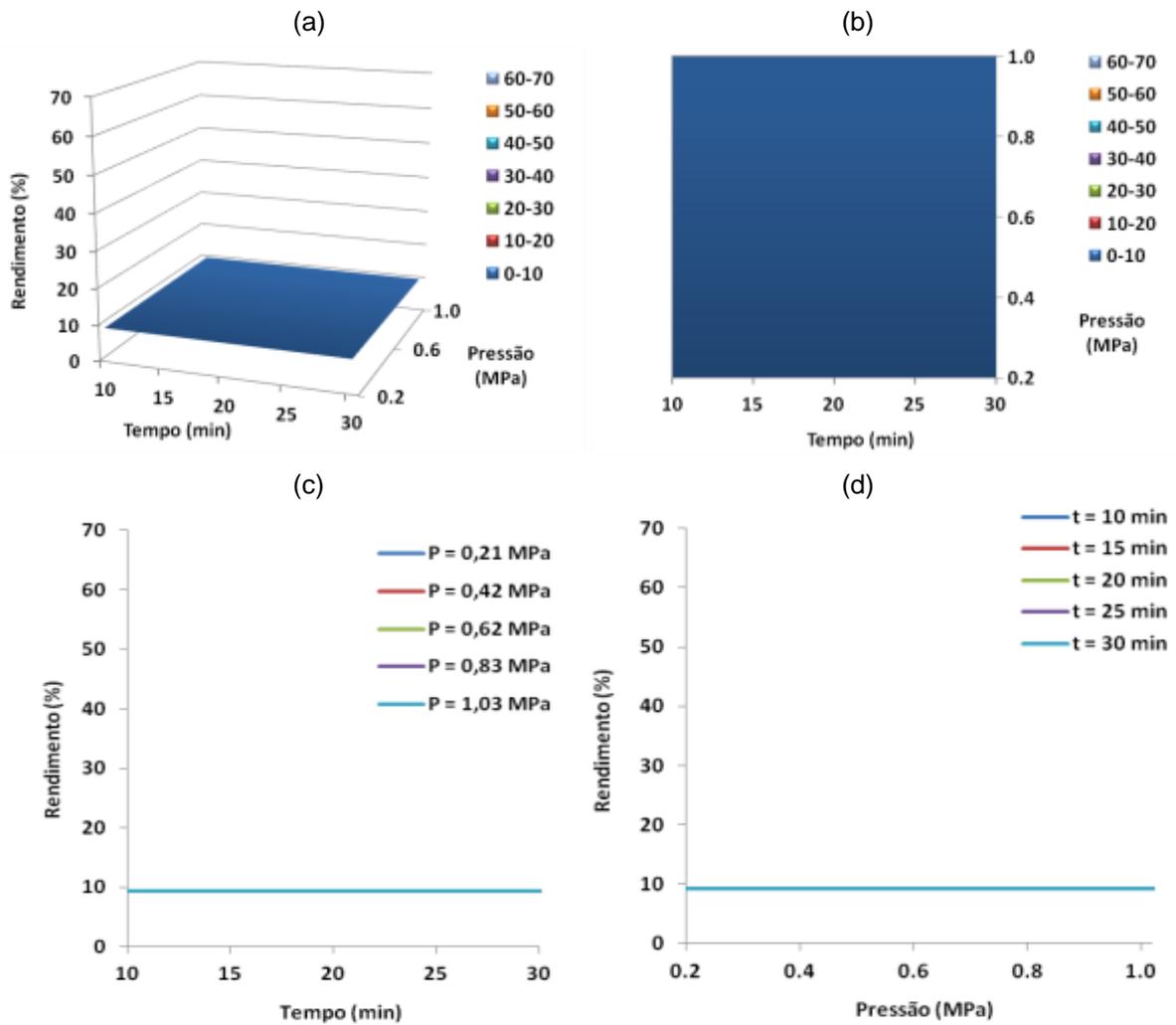


Figura A.6: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 350°C.

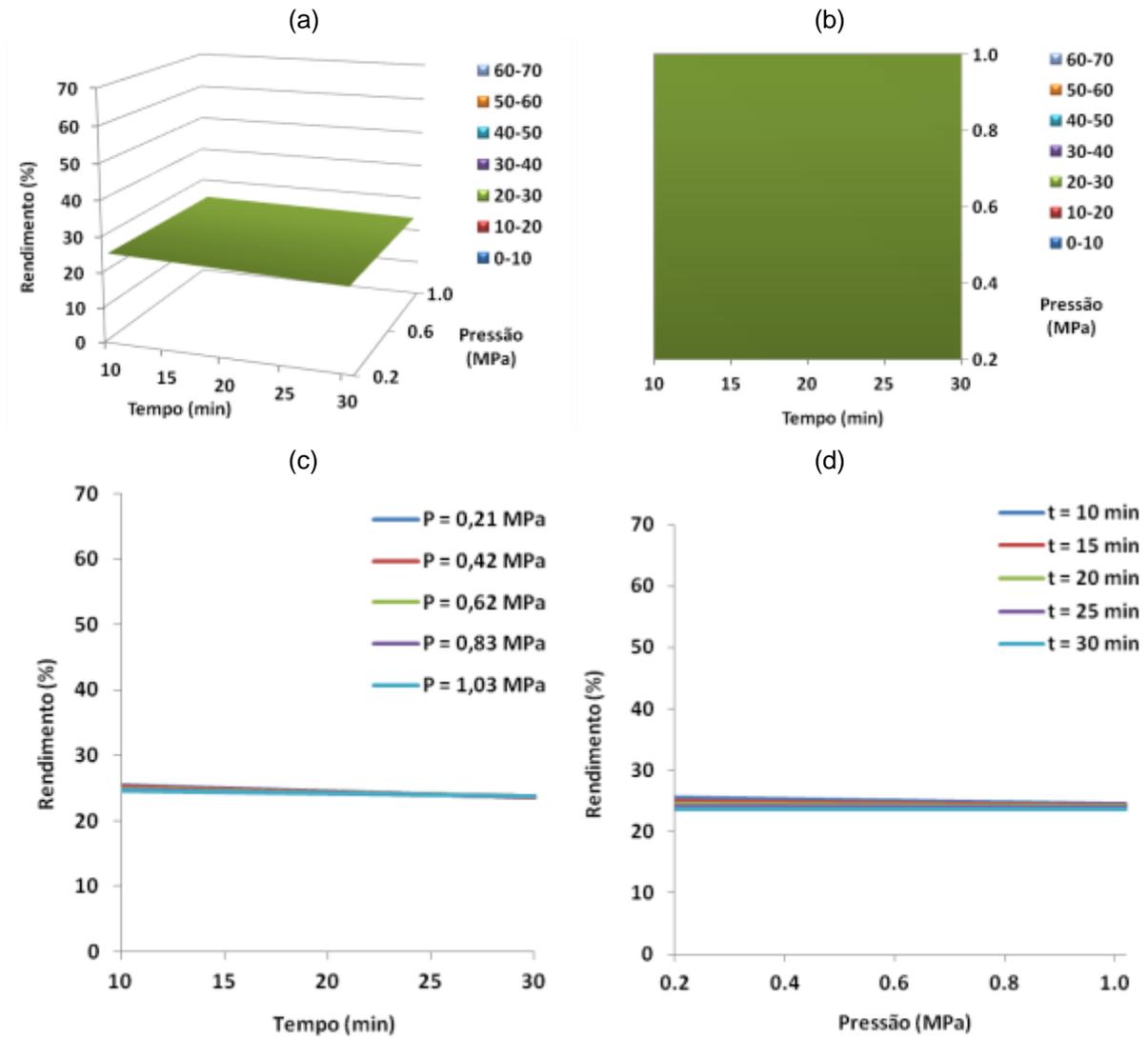
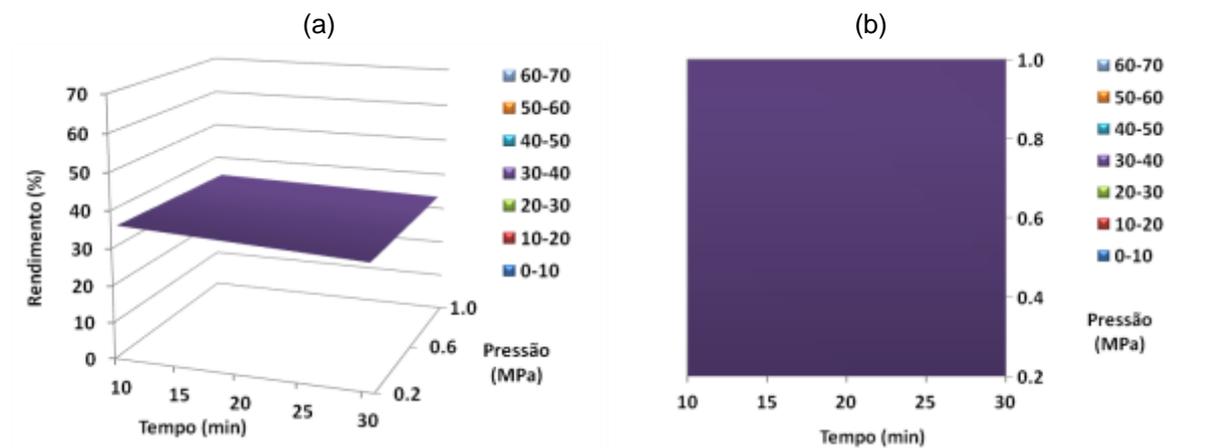


Figura A.7: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 380°C.



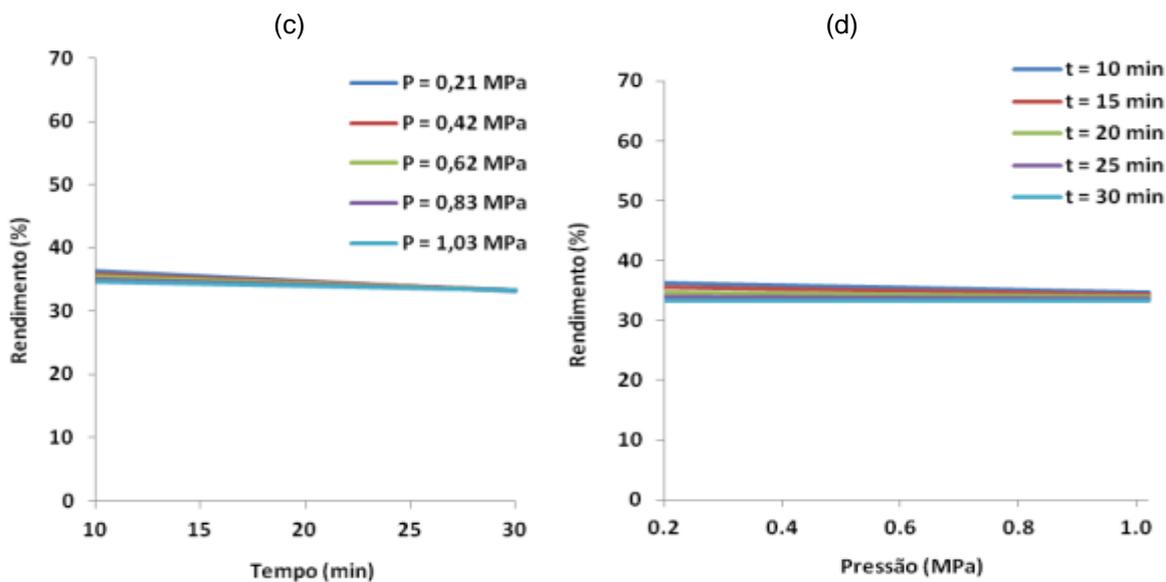


Figura A.8: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 400°C.

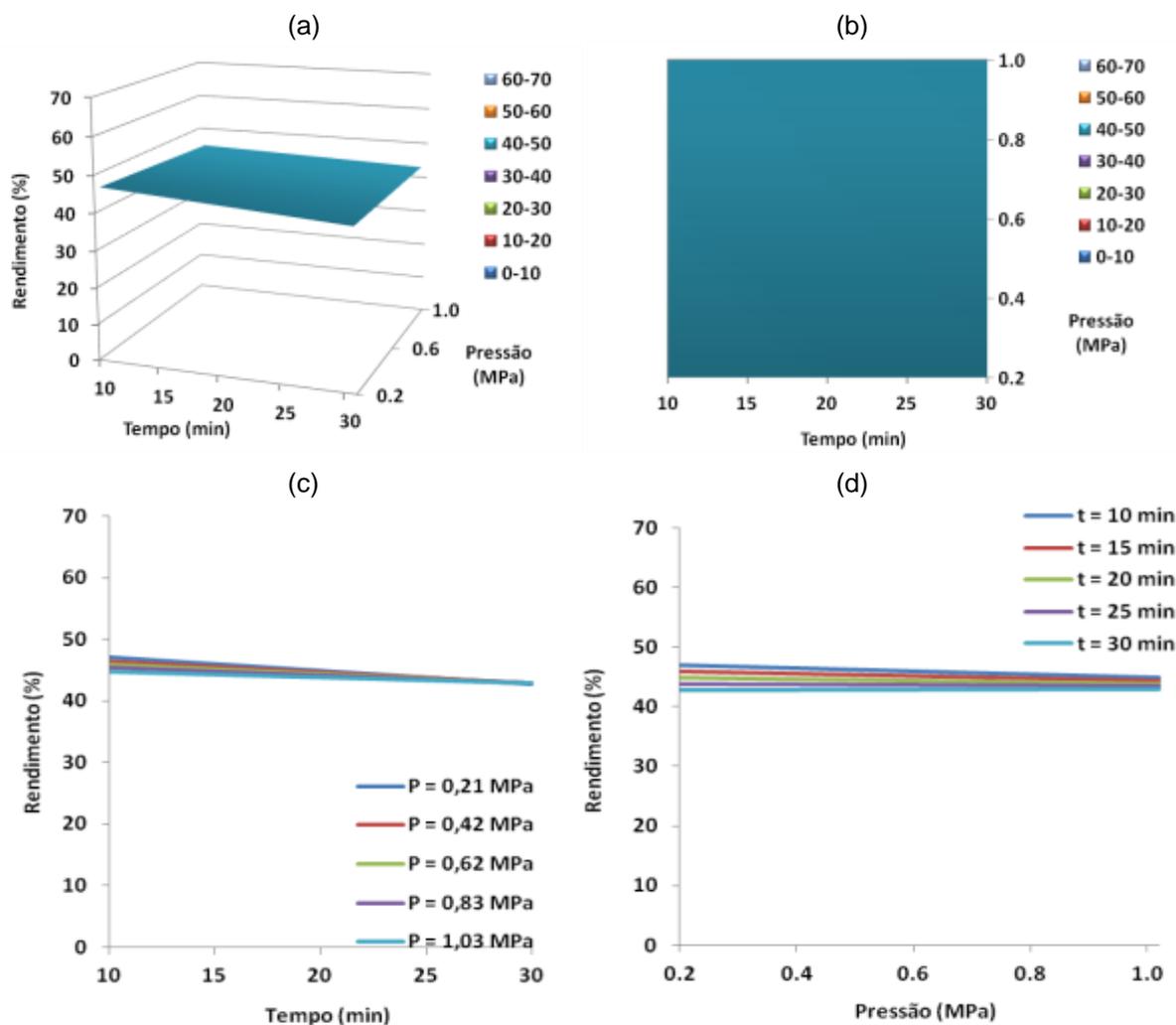


Figura A.9: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 420°C.

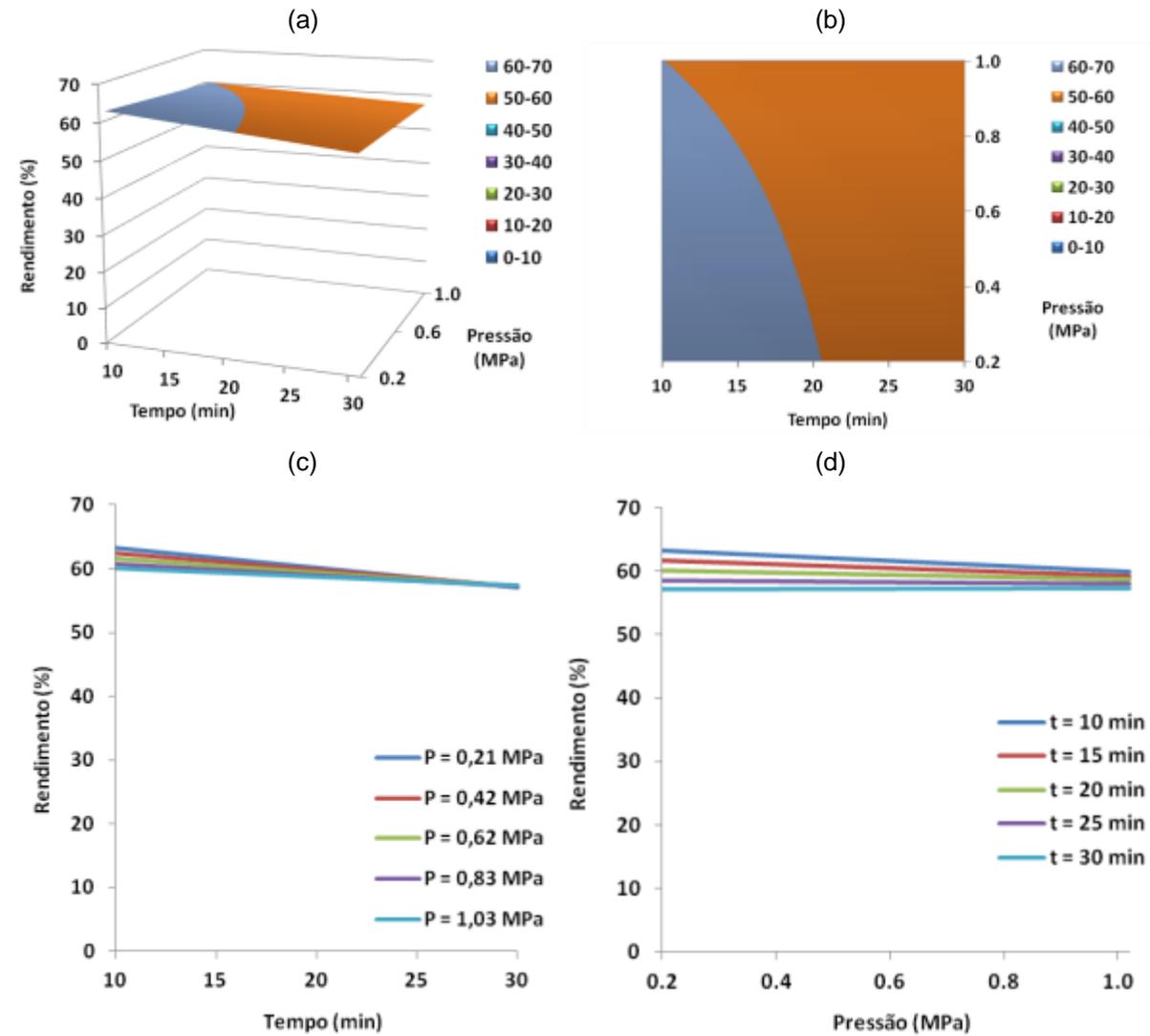
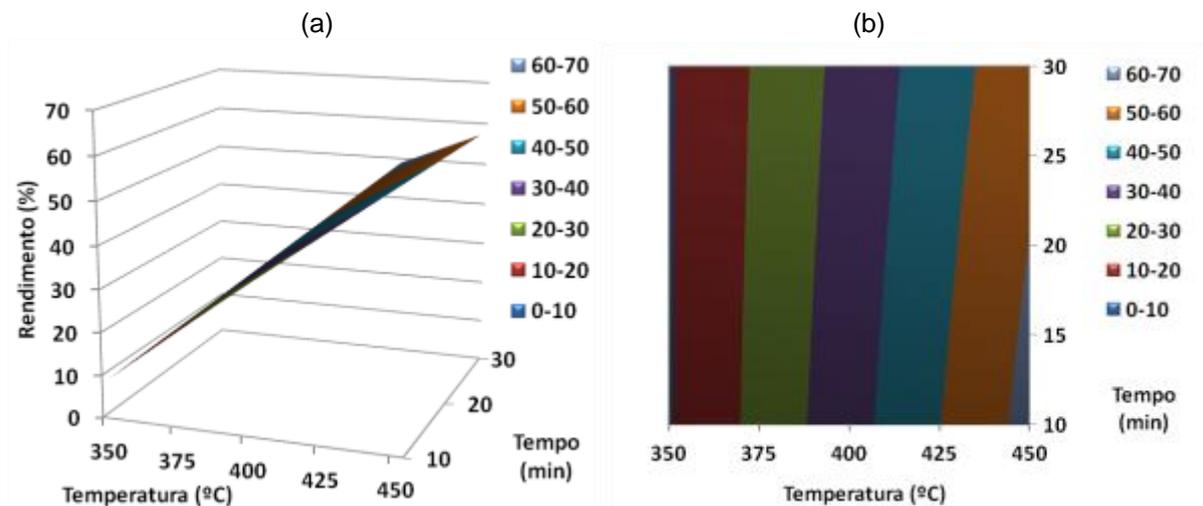


Figura A.10: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 450°C.



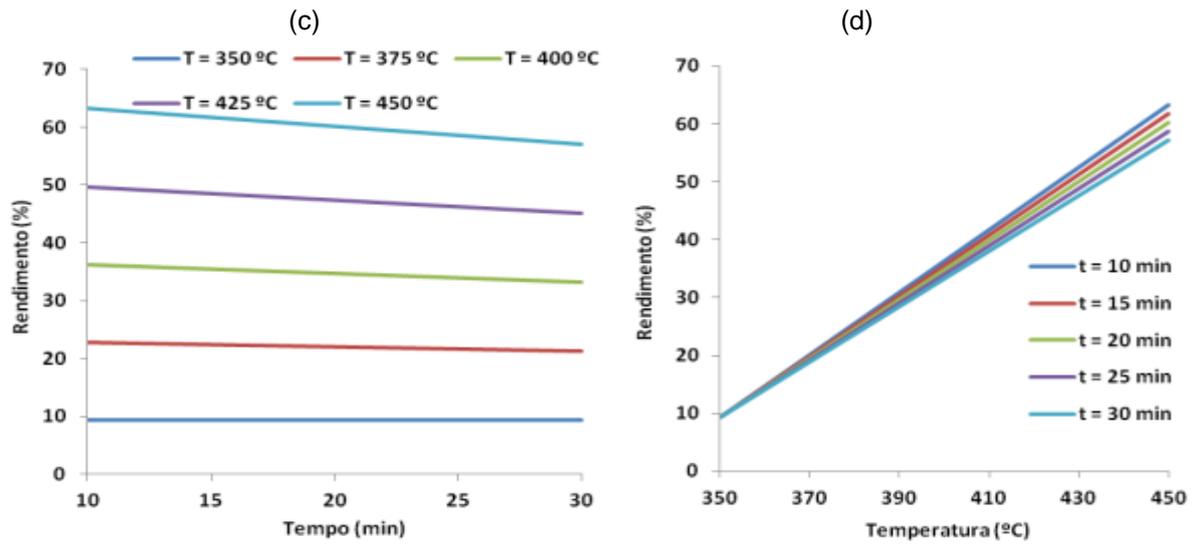


Figura A.11: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,21 MPa.

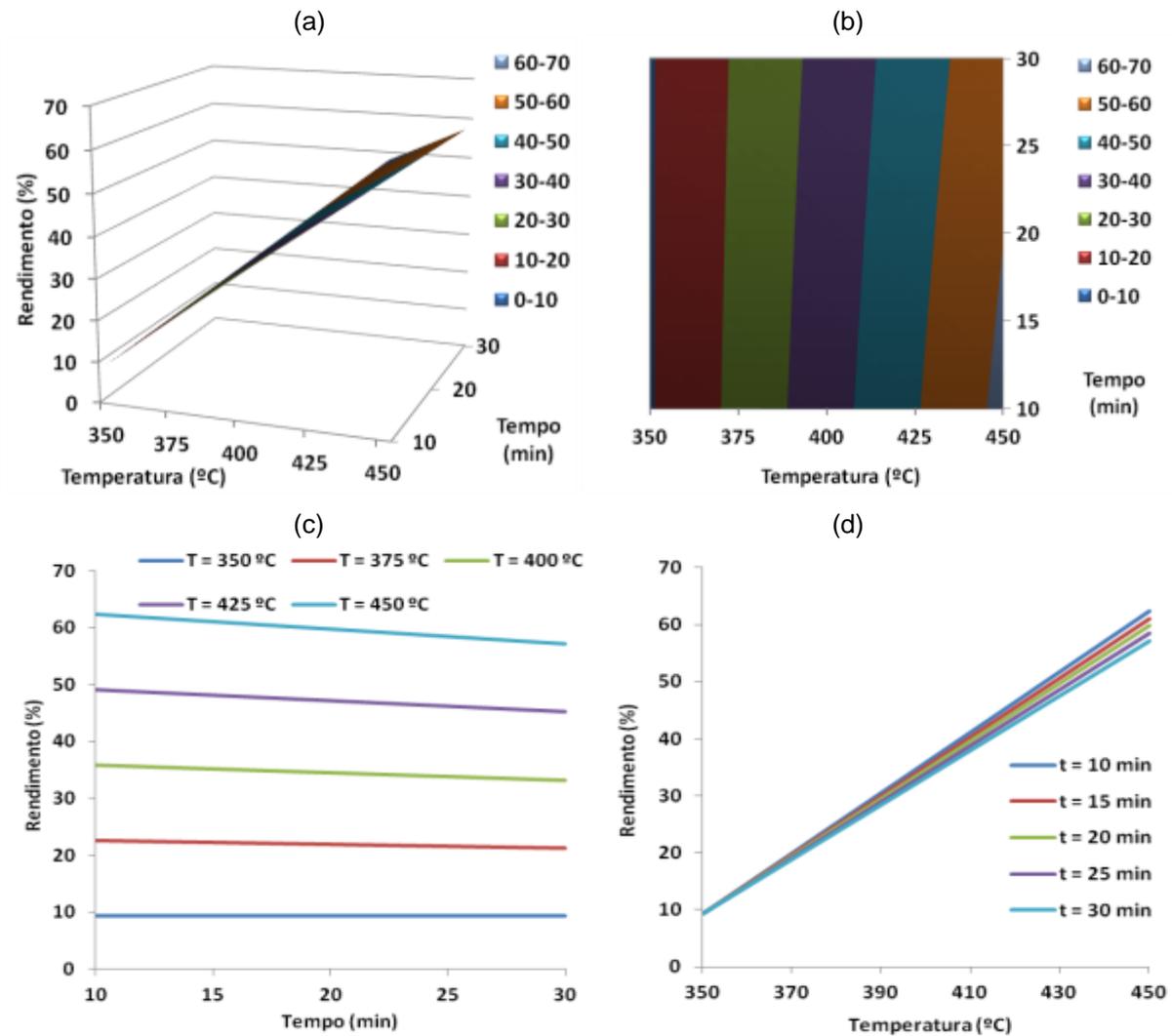


Figura A.12: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,42 MPa.

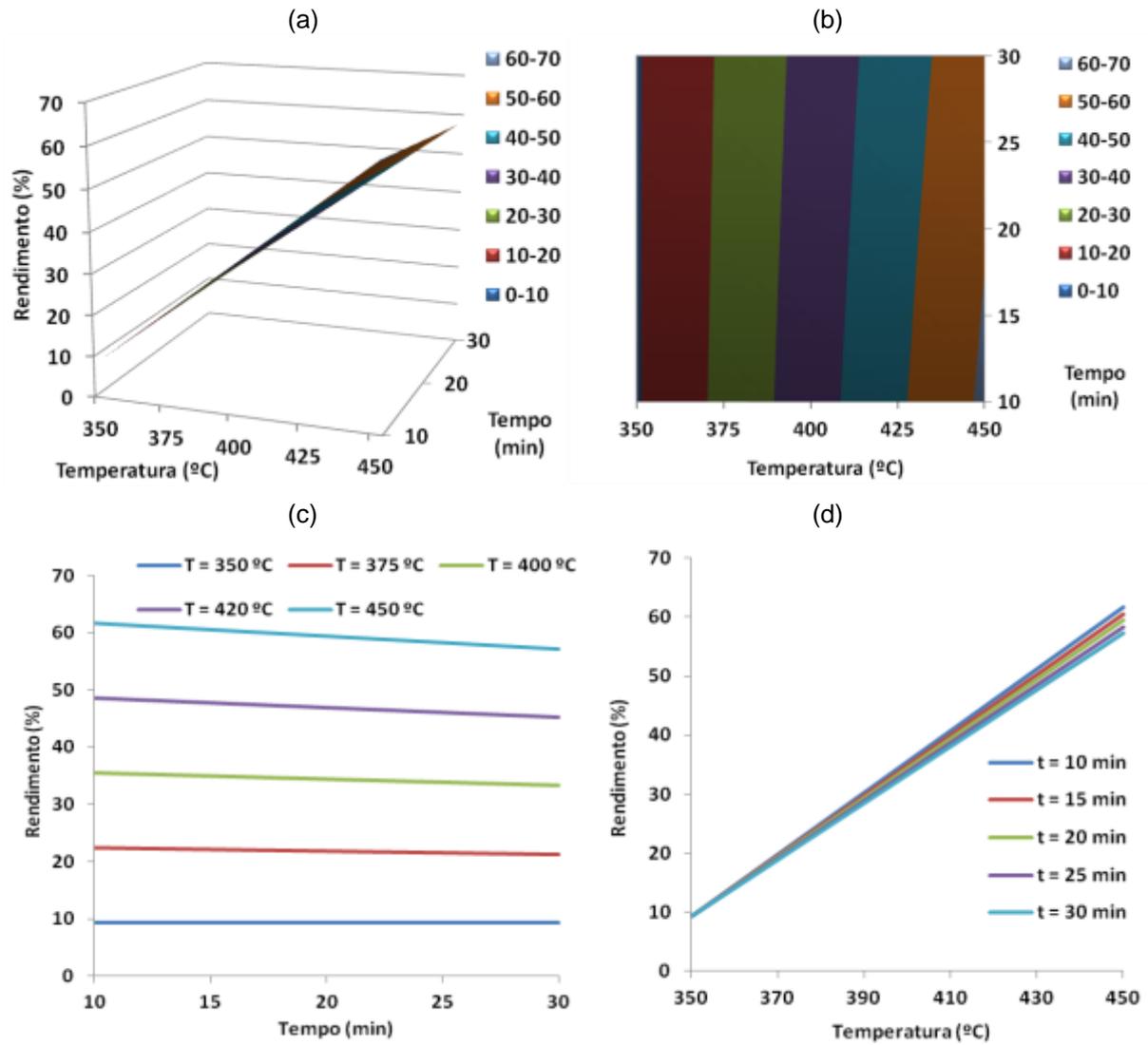
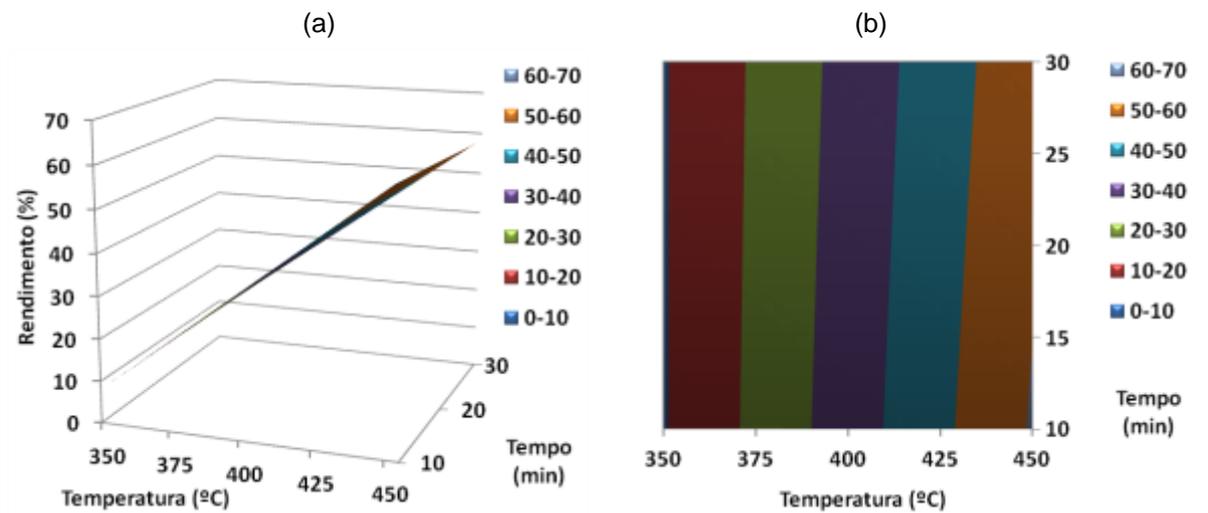


Figura A.13: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,63 MPa.



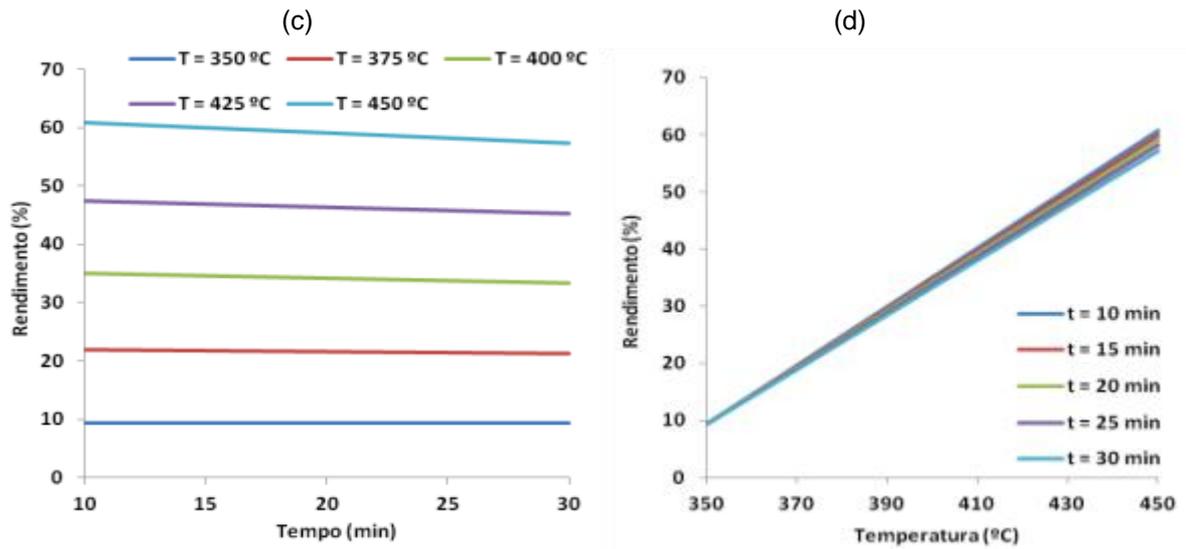


Figura A.14: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,83 MPa.

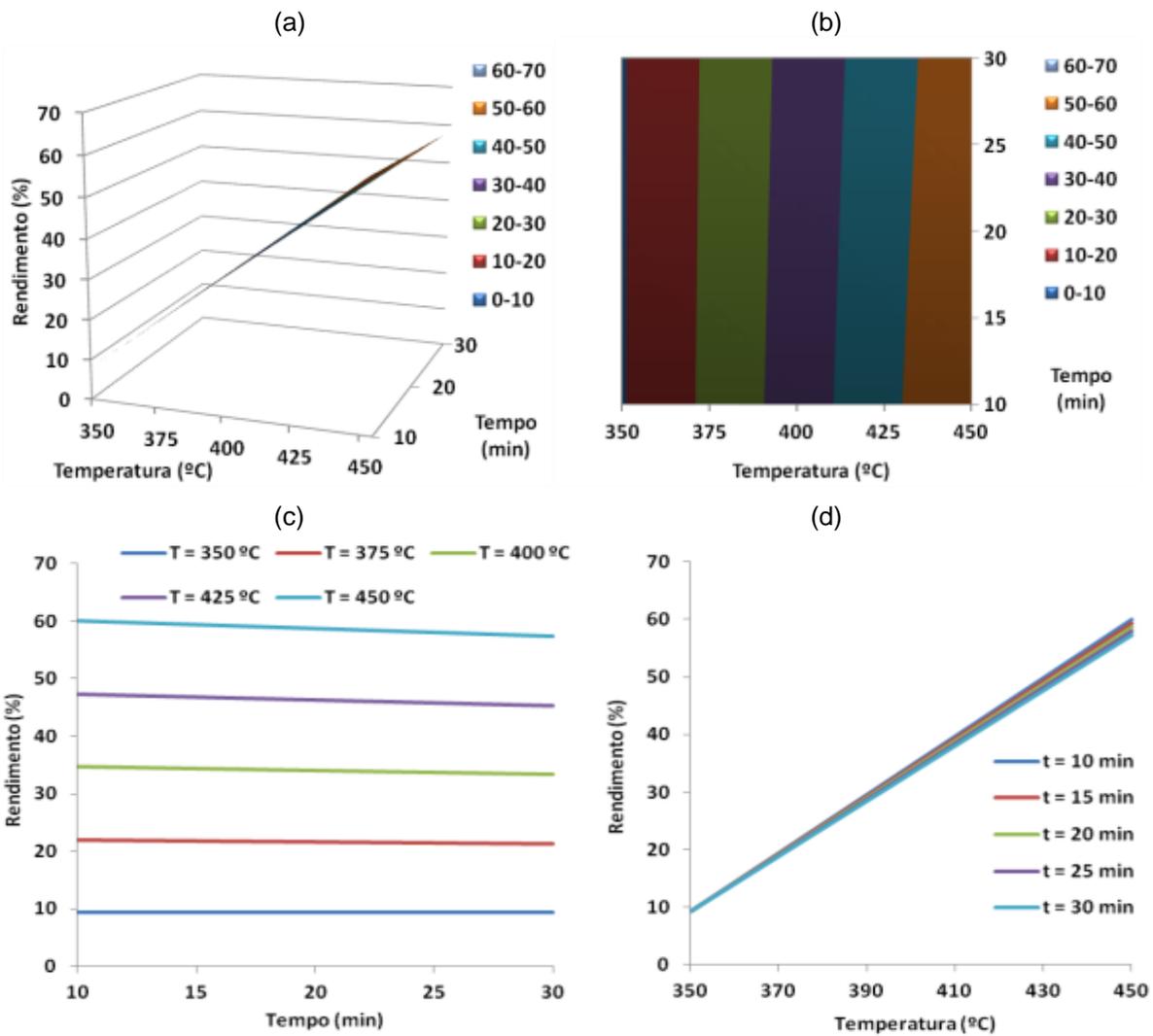


Figura A.15: Líquidos decantados estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 1,03 MPa.

## **ANEXO V**

### **Superfícies de Resposta do 2º Plano Fatorial de Ensaios**



**LÍQUIDOS TOTAIS ESTIMADOS PELO MODELO LINEAR**

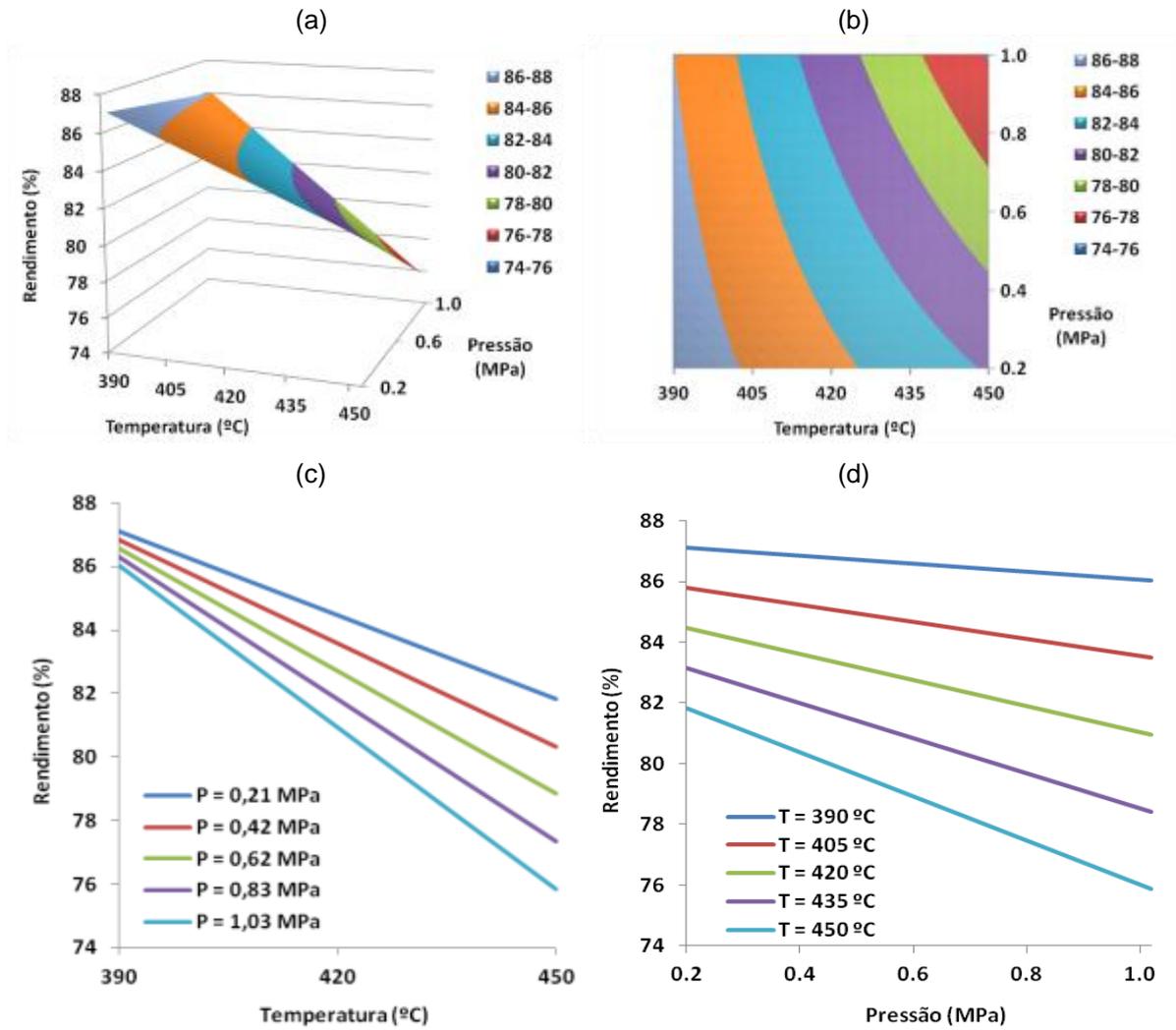
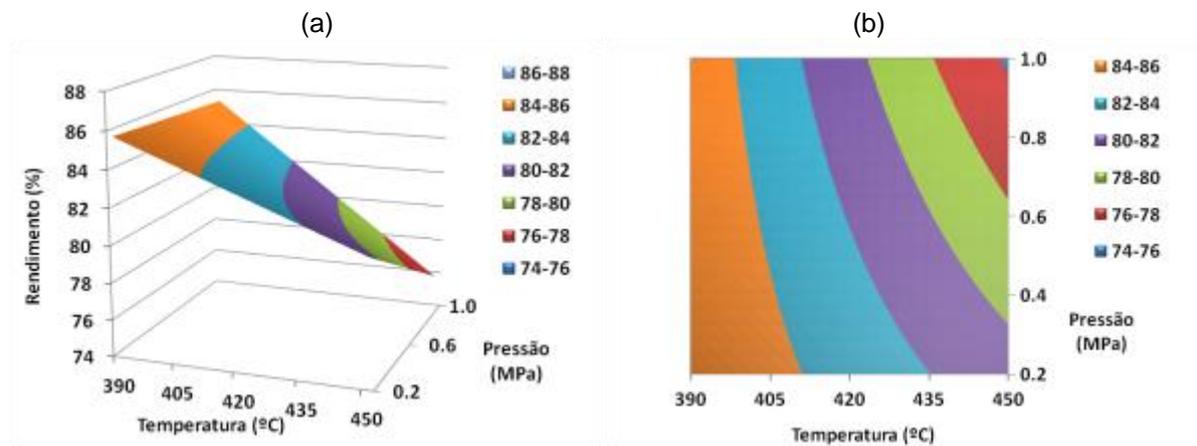


Figura A.16: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 10 minutos.



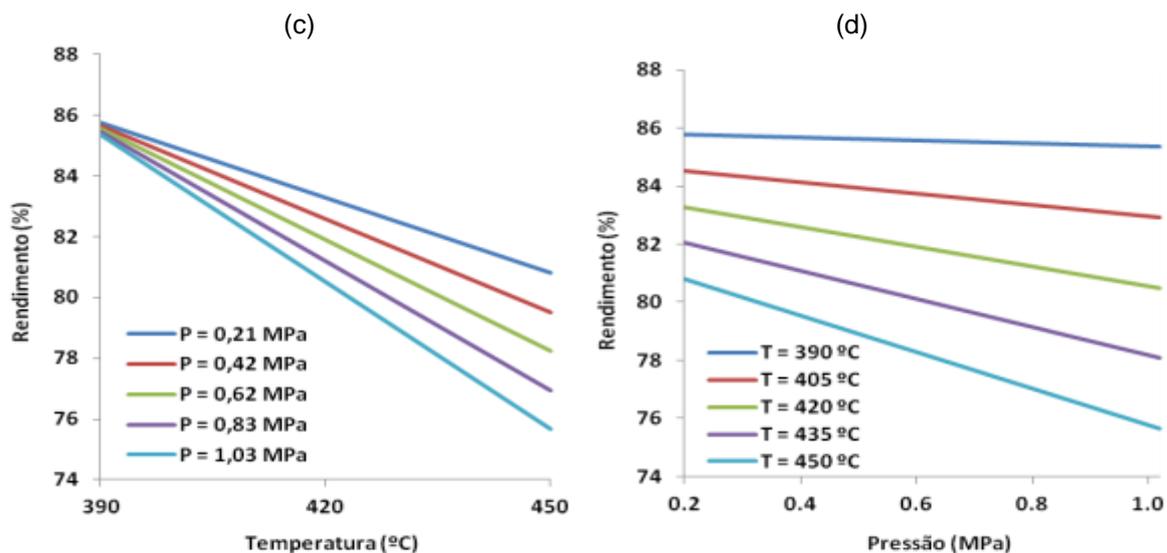


Figura A.17: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 15 minutos.

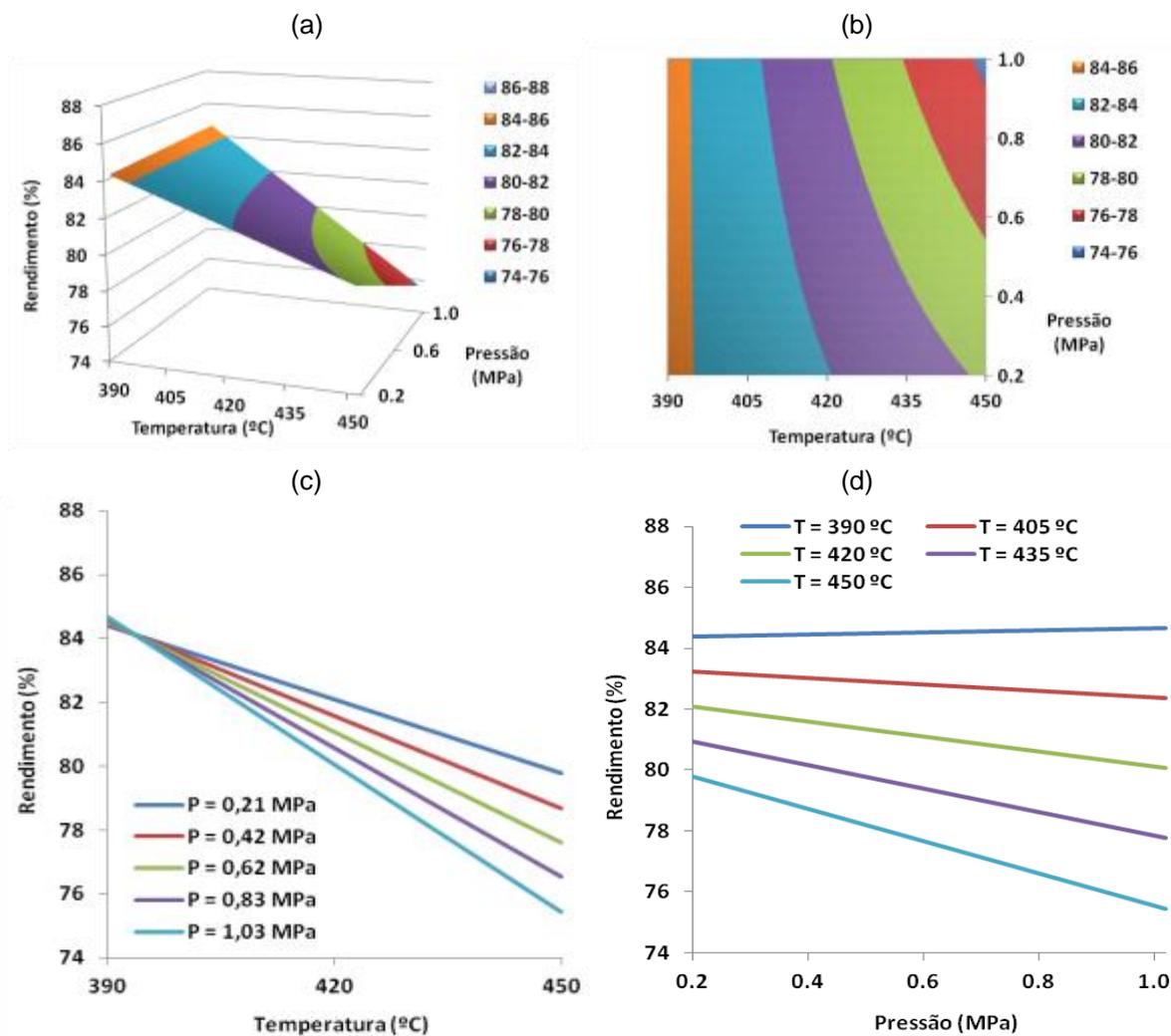


Figura A.18: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 20 minutos.

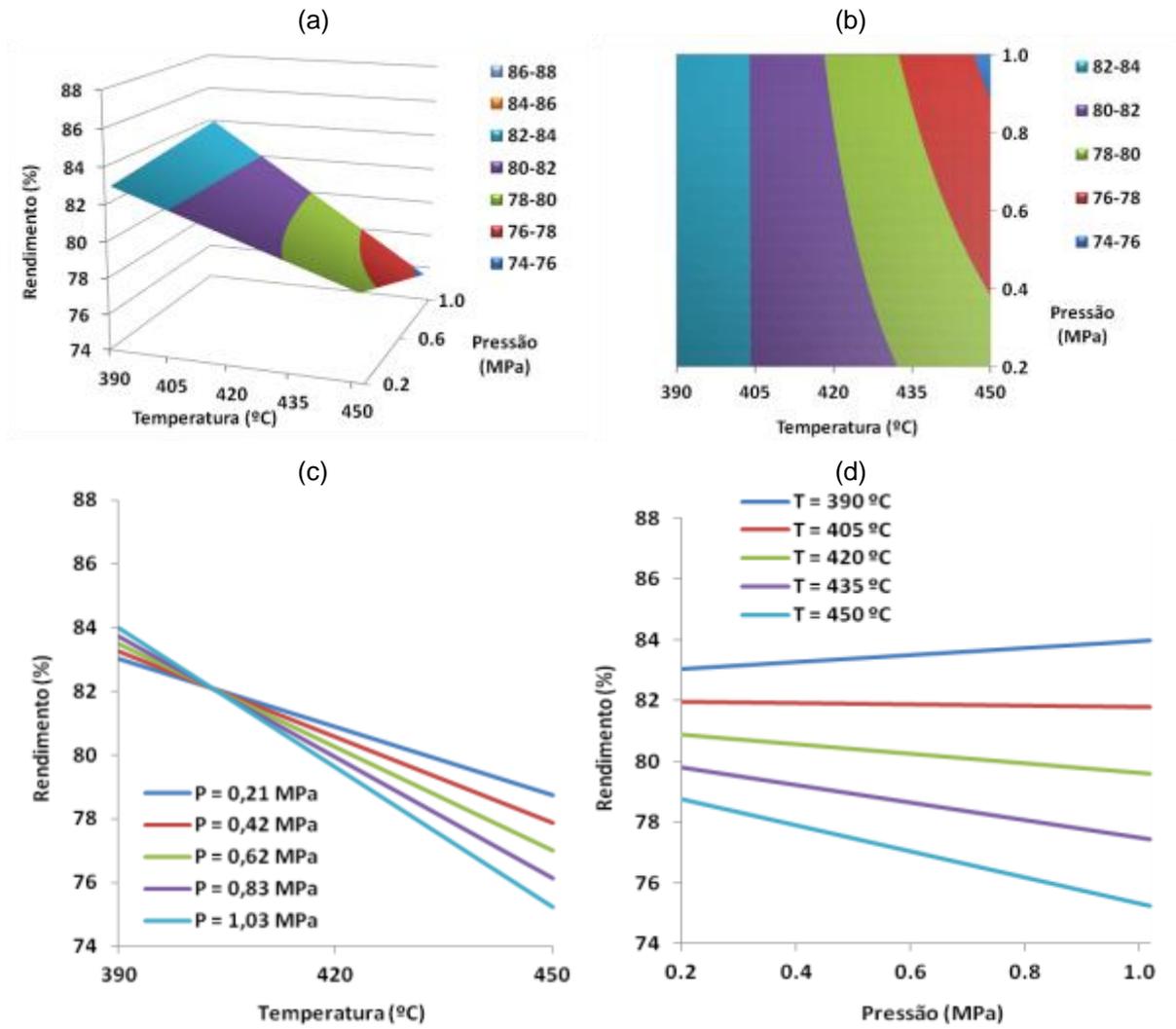
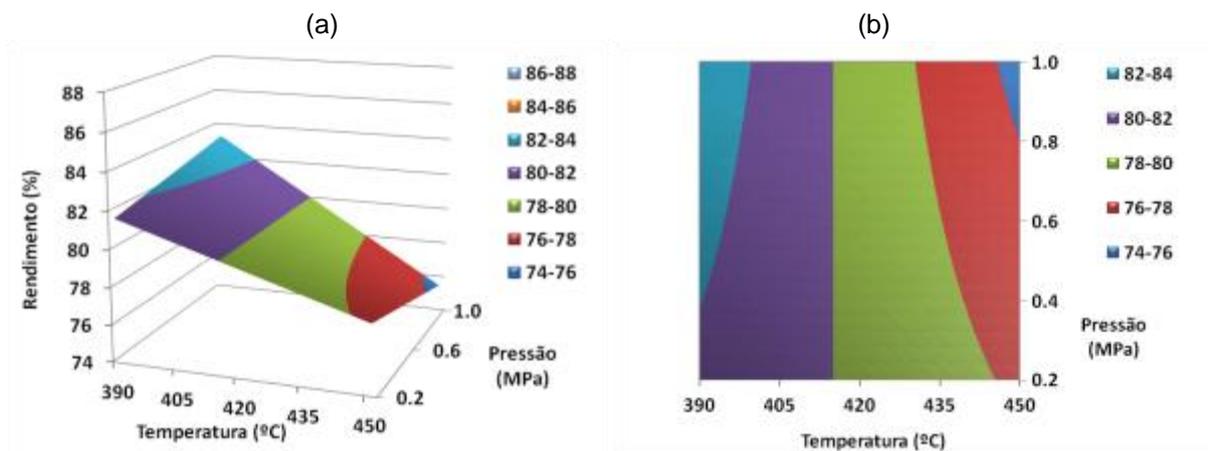


Figura A.19: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 25 minutos.



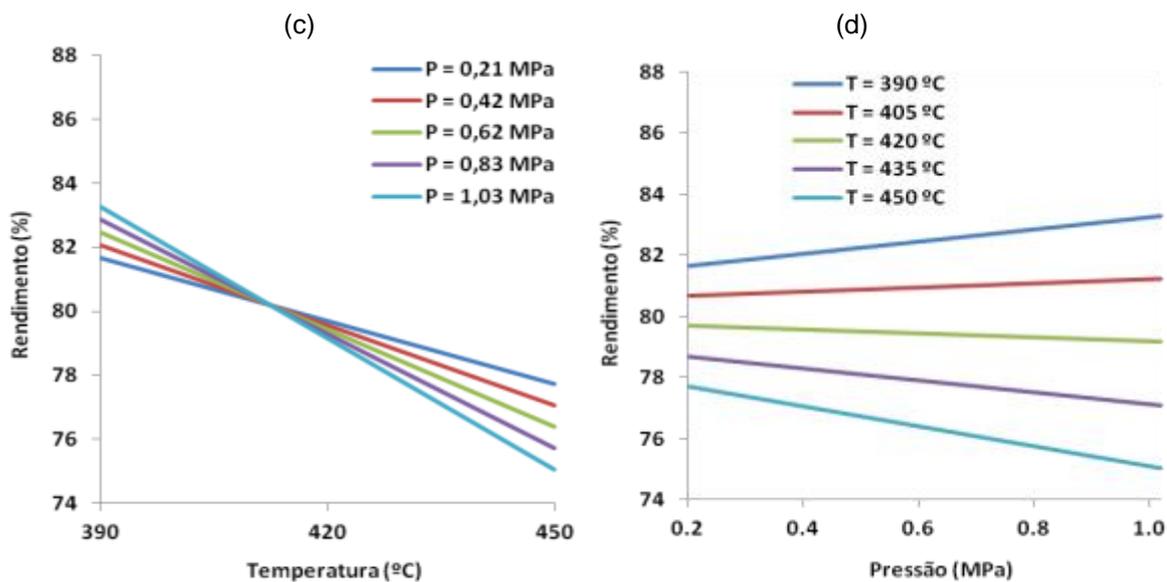


Figura A.20: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Tempo de reação: 30 minutos.

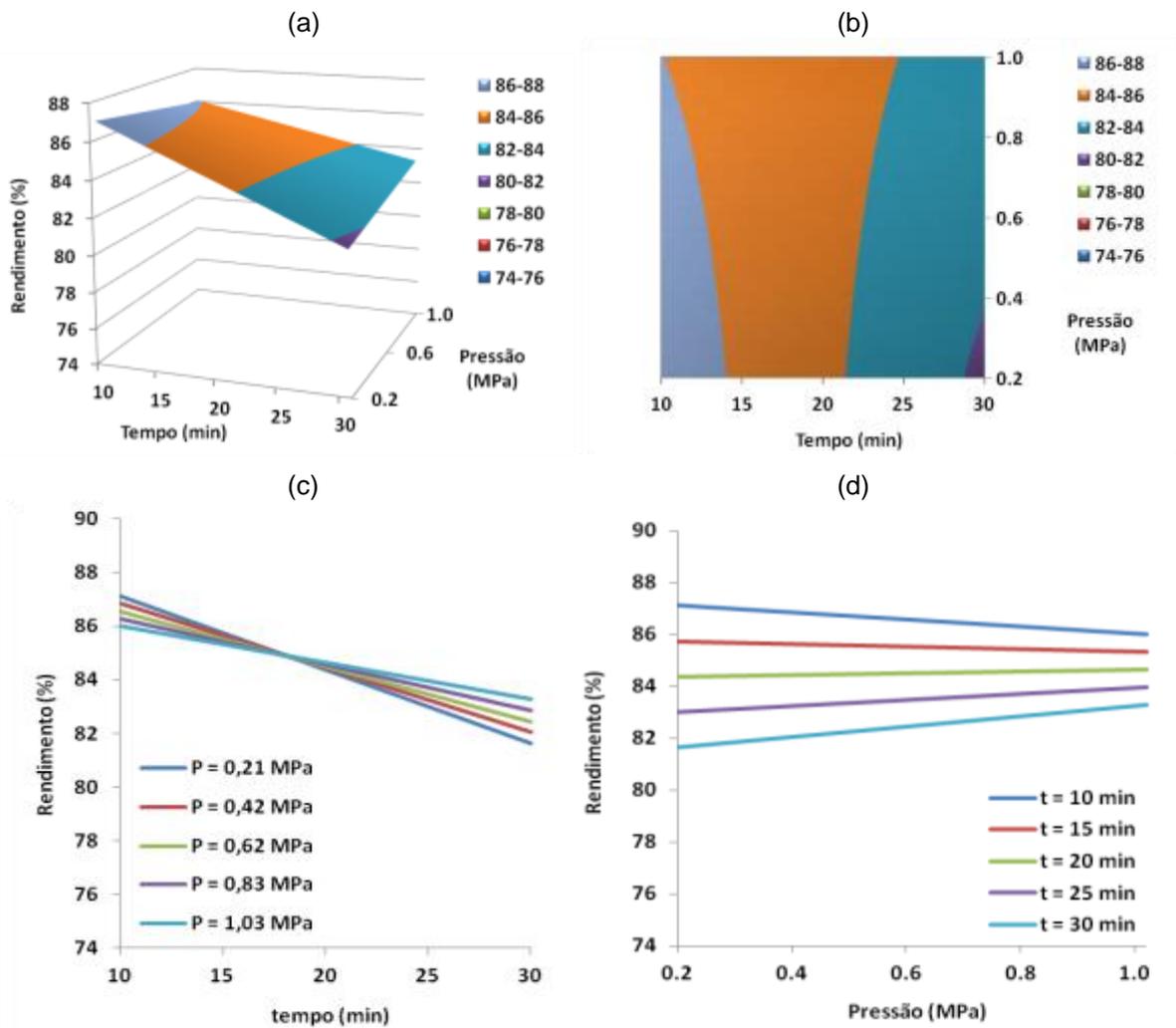


Figura A.21: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 390°C.

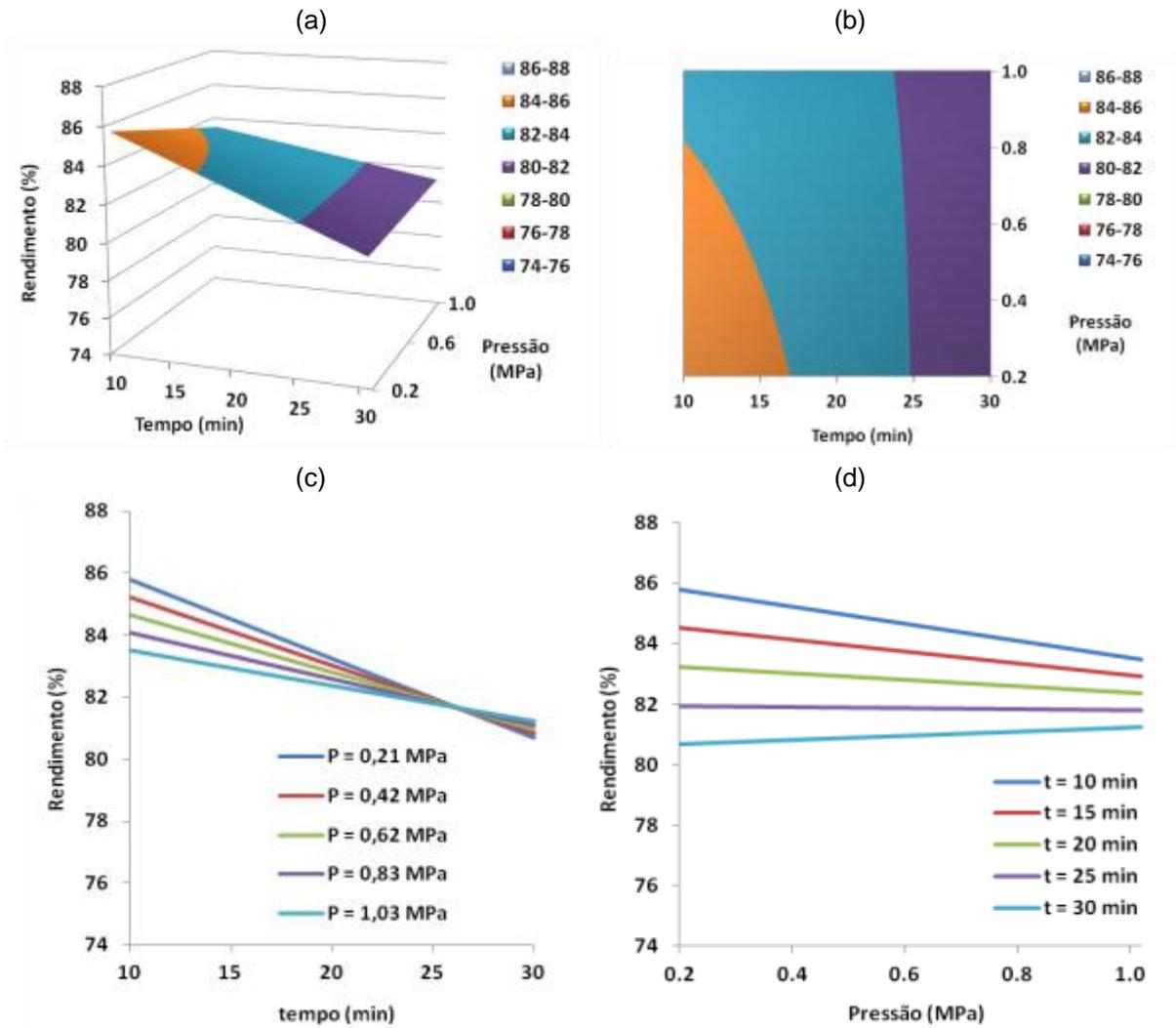
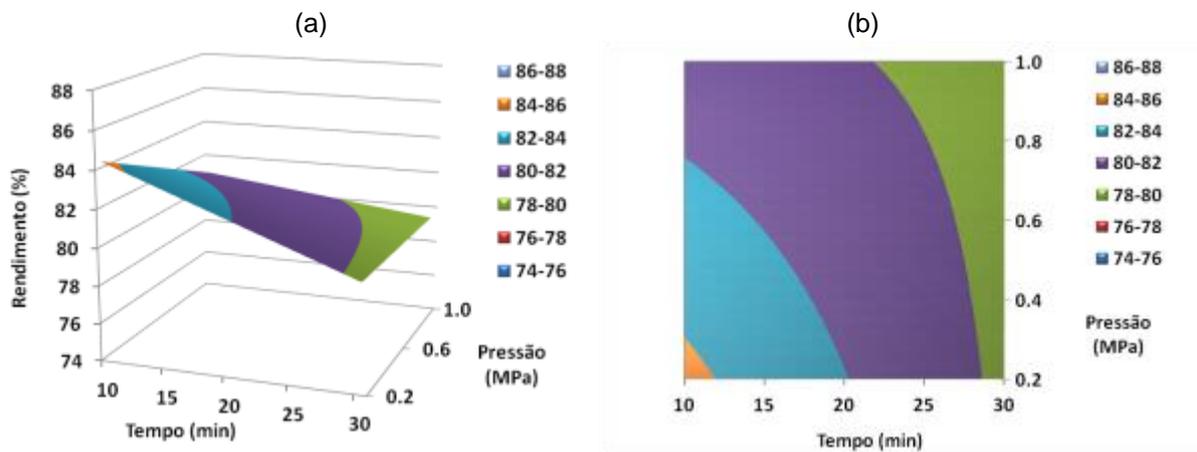


Figura A.22: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 405°C.



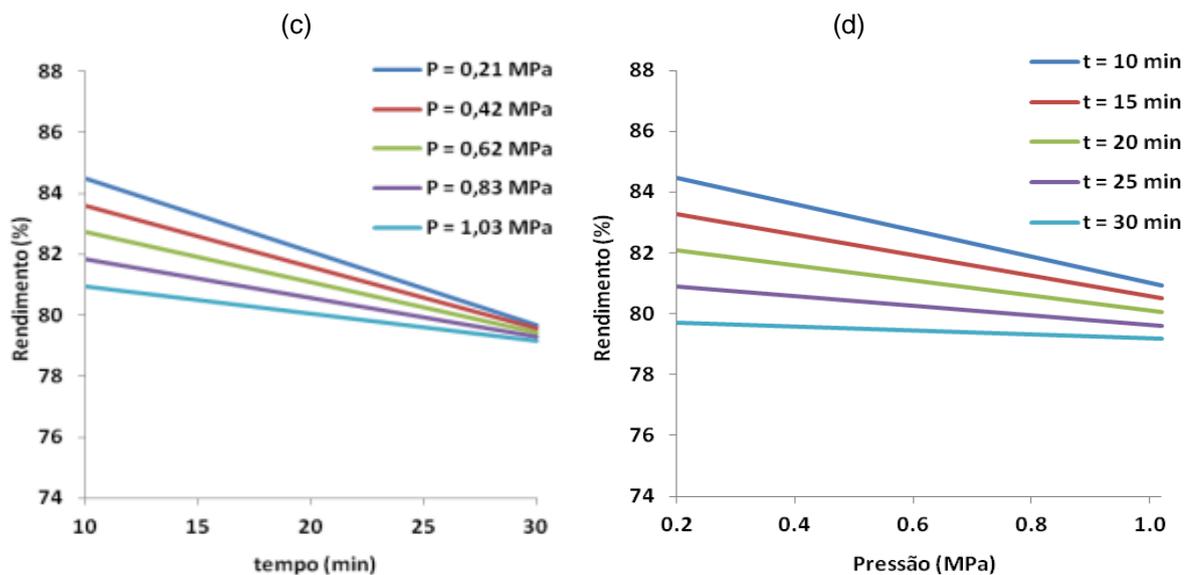


Figura A.23: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 420°C.

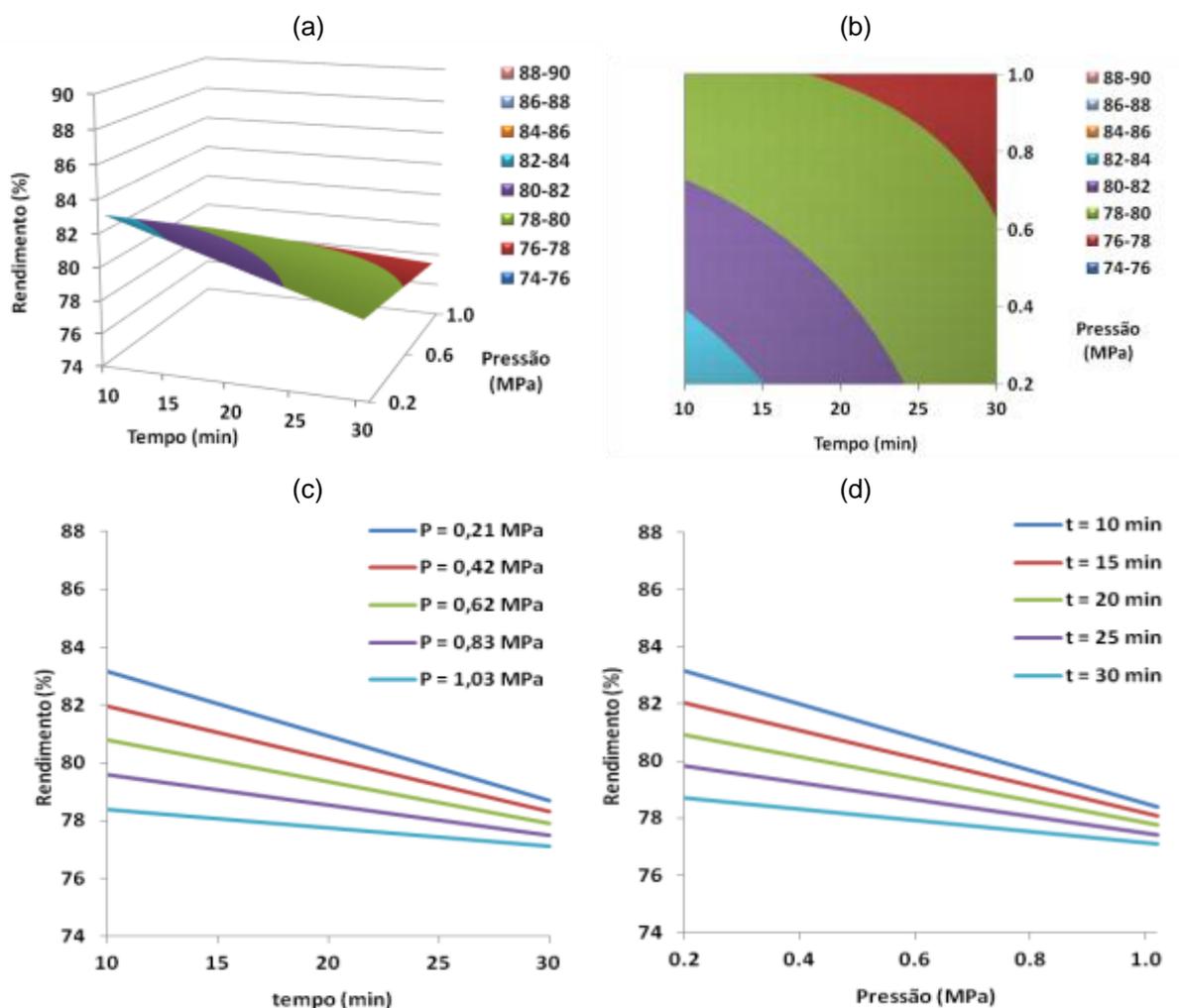


Figura A.24: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 435°C.

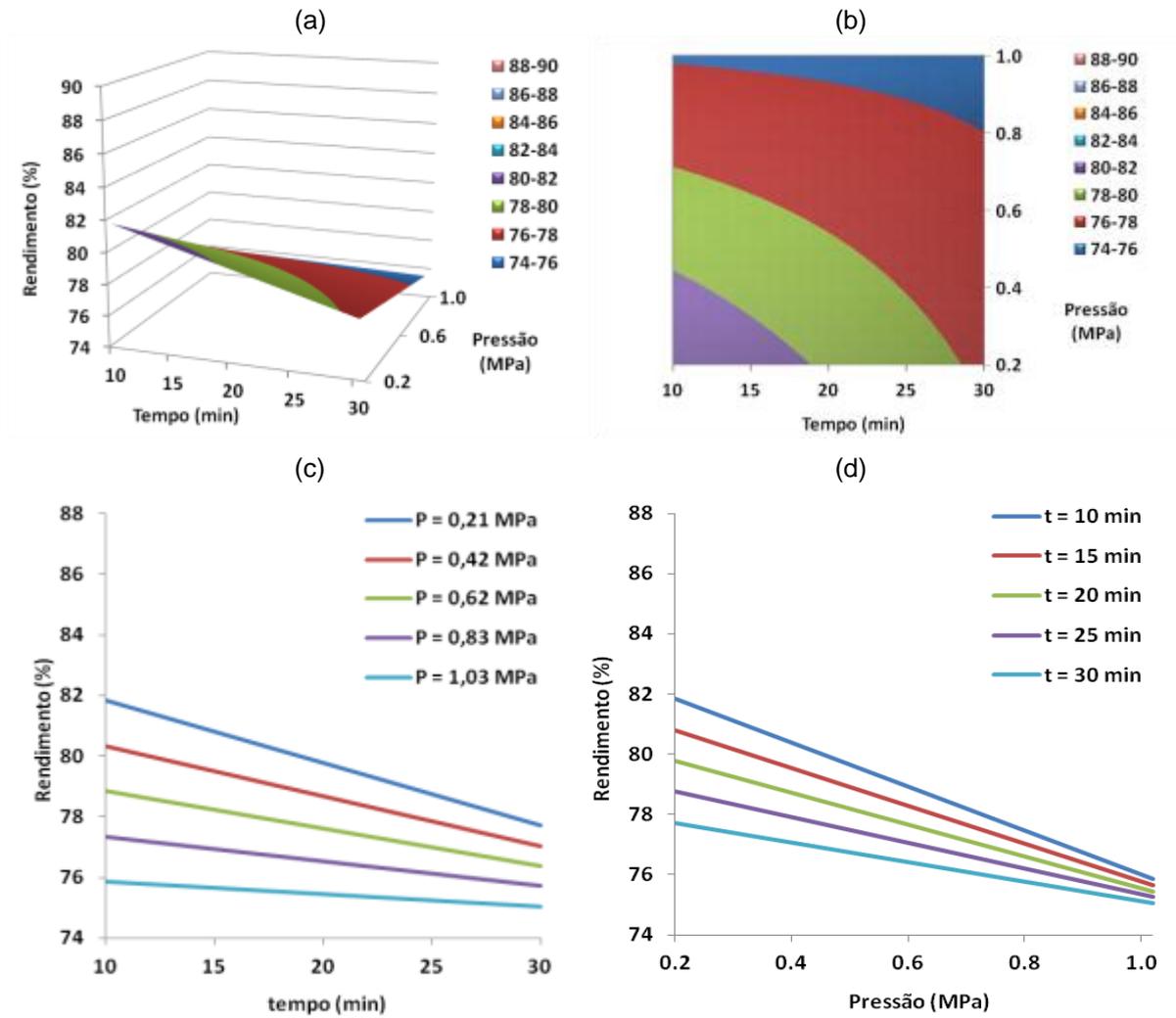
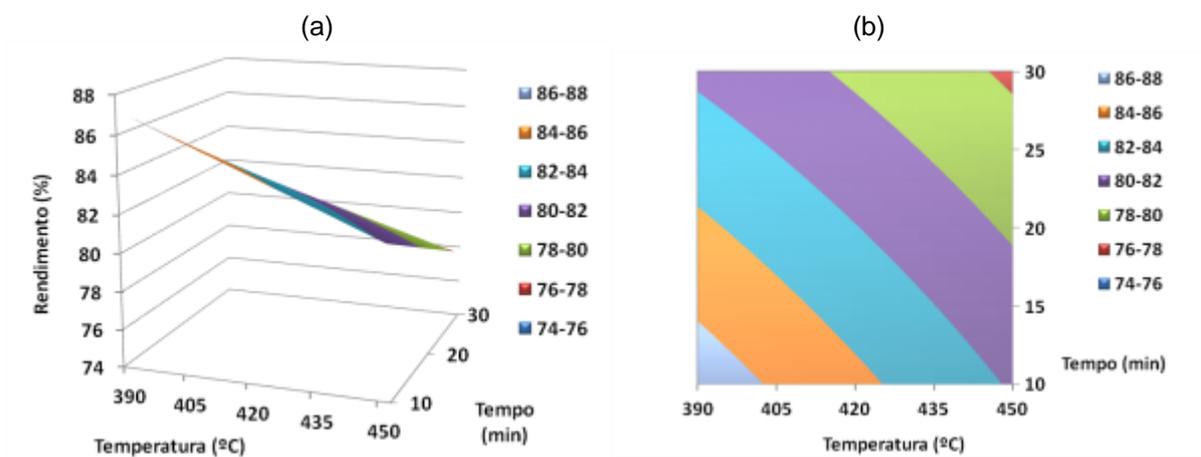


Figura A.25: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 450°C.



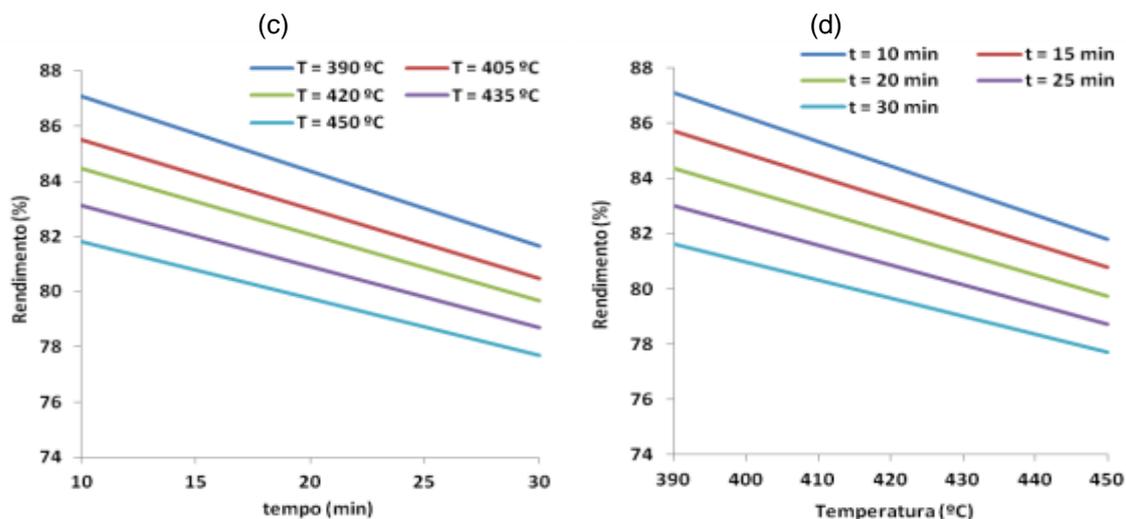


Figura A.26: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,2 MPa.

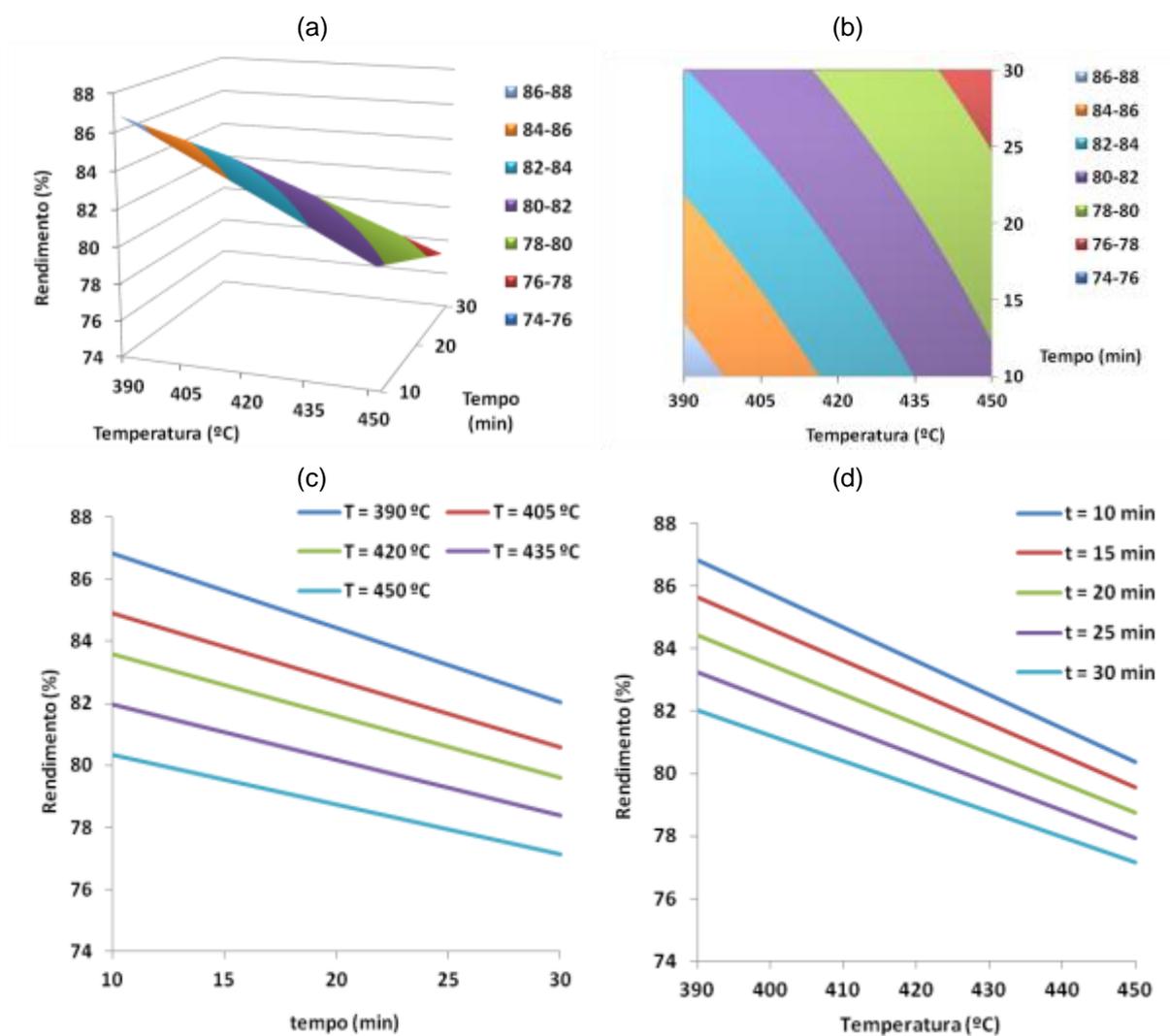


Figura A.27: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,4 MPa.

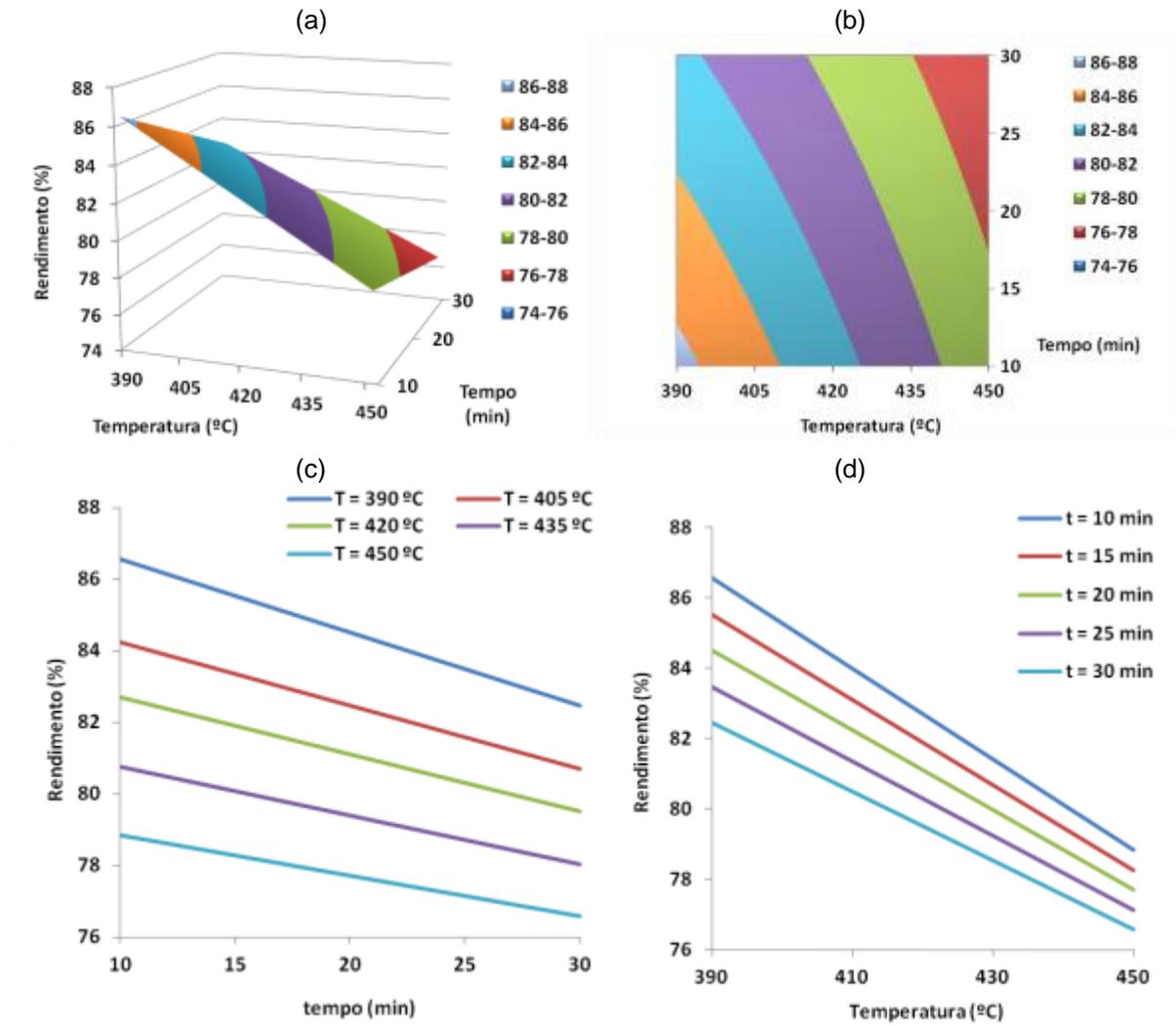
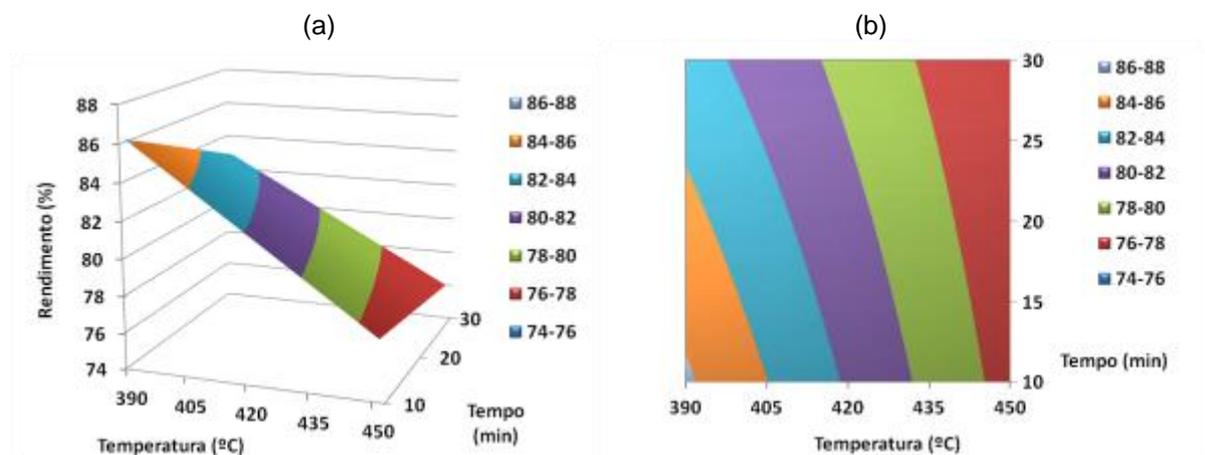


Figura A.28: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,6 MPa.



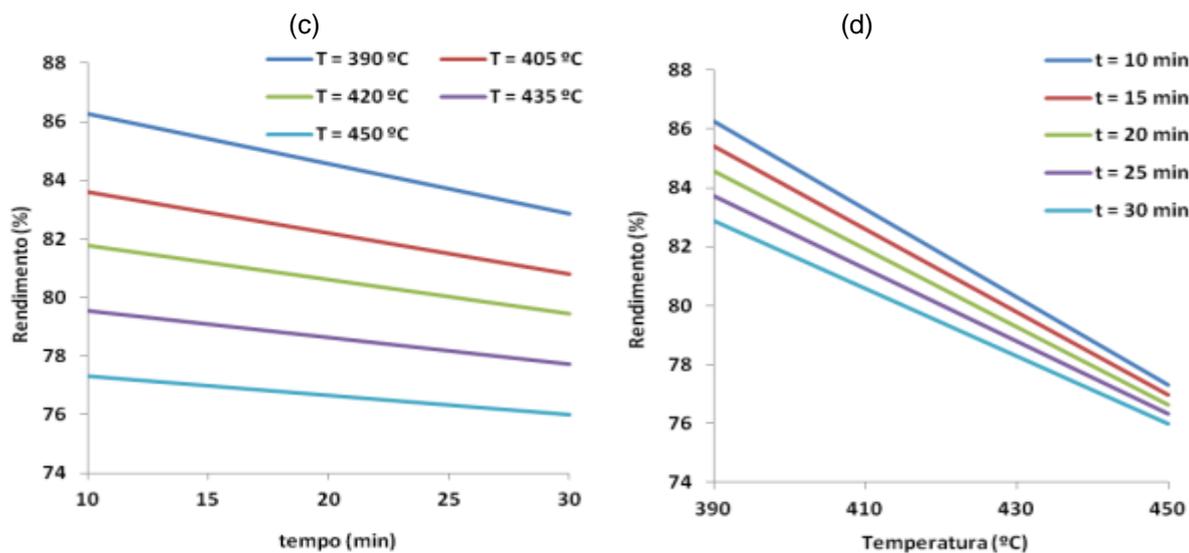


Figura A.29: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,8 MPa.

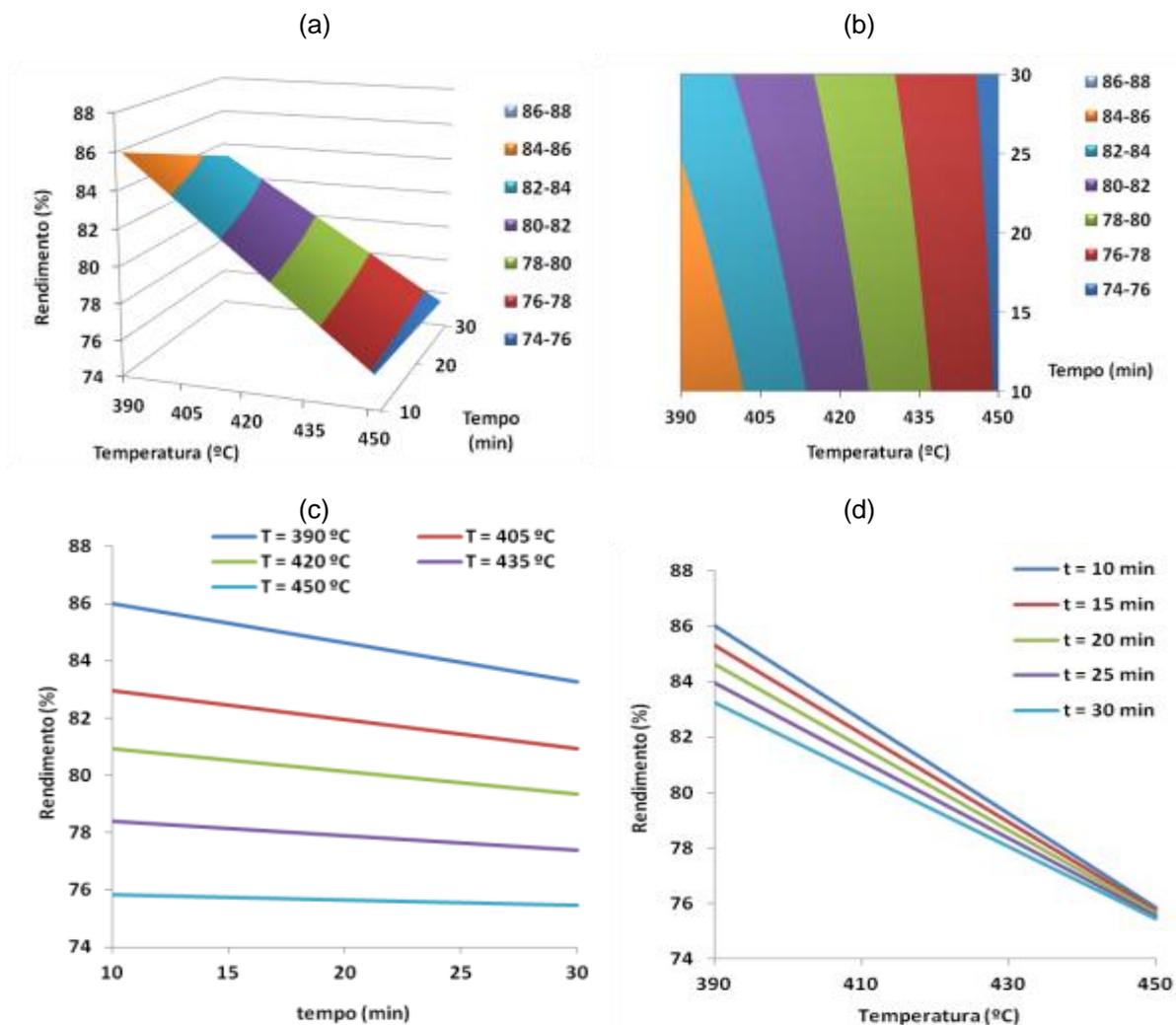


Figura A.30: Líquidos totais estimados pelo modelo linear. Pressão inicial: 1,0 MPa.

**LÍQUIDOS TOTAIS ESTIMADOS PELO MODELO QUADRÁTICO**

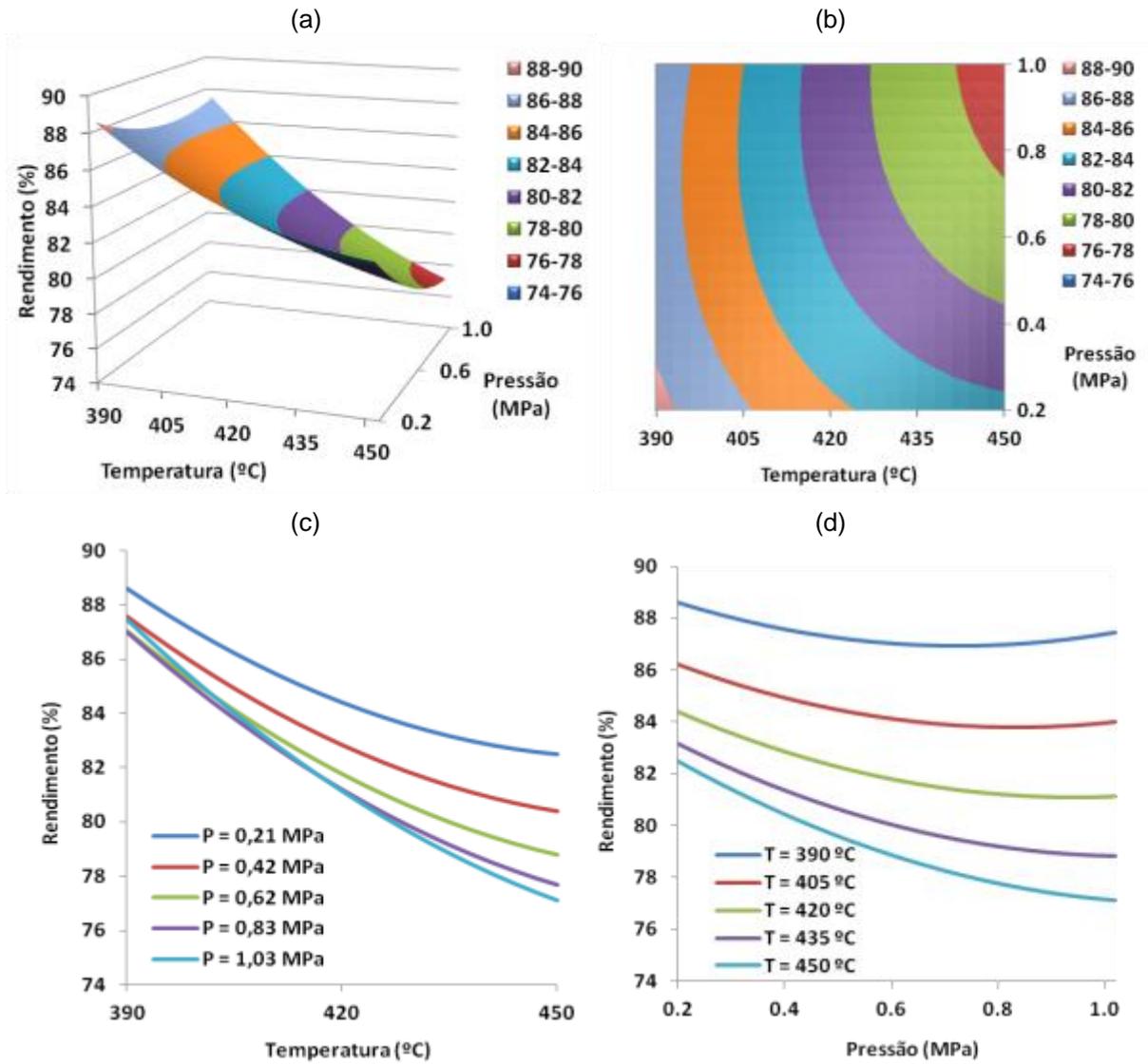
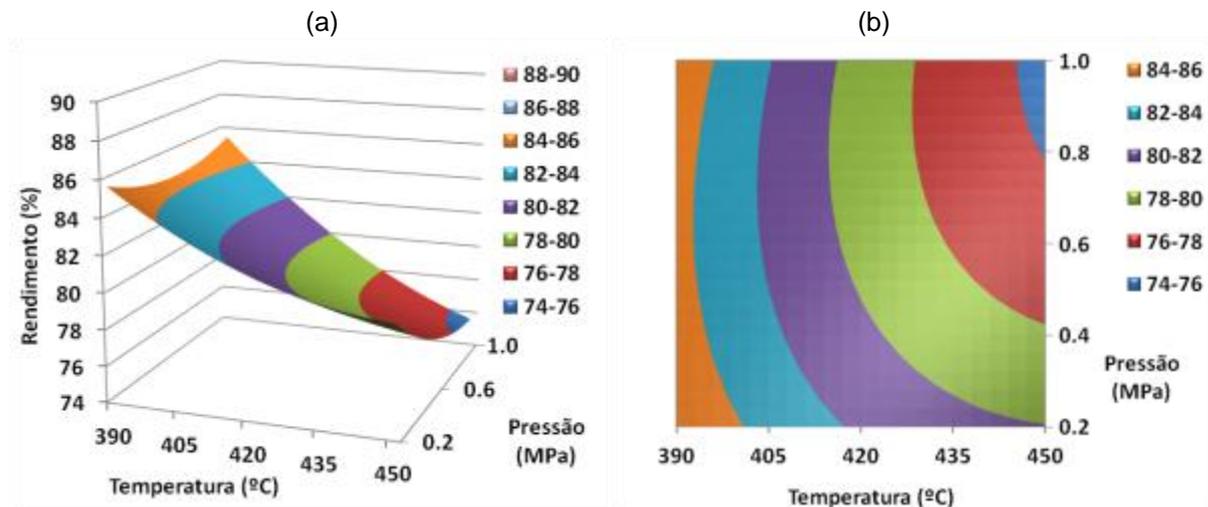


Figura A.31: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 10 minutos.



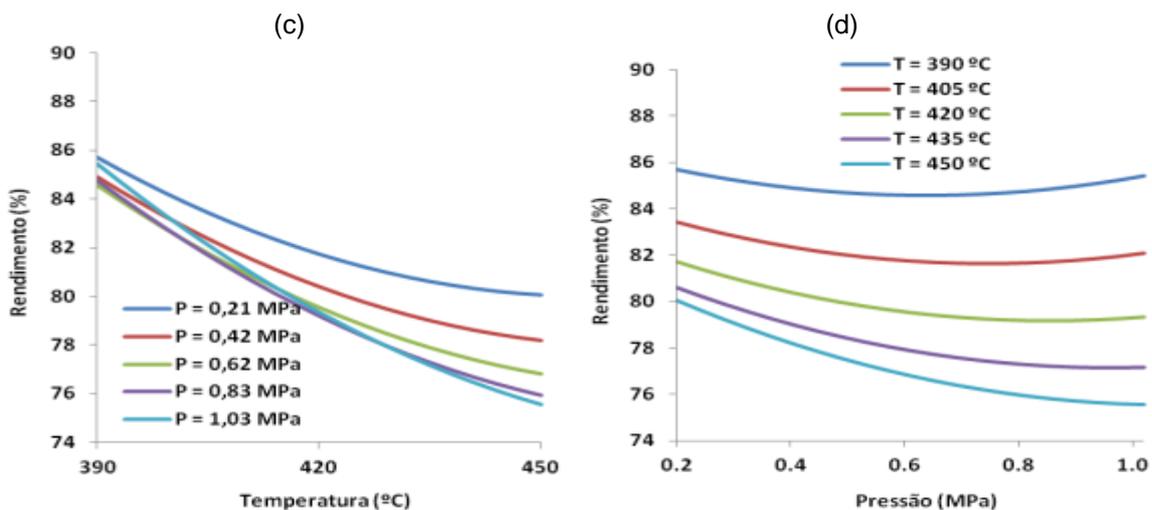


Figura A.32: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 15 minutos.

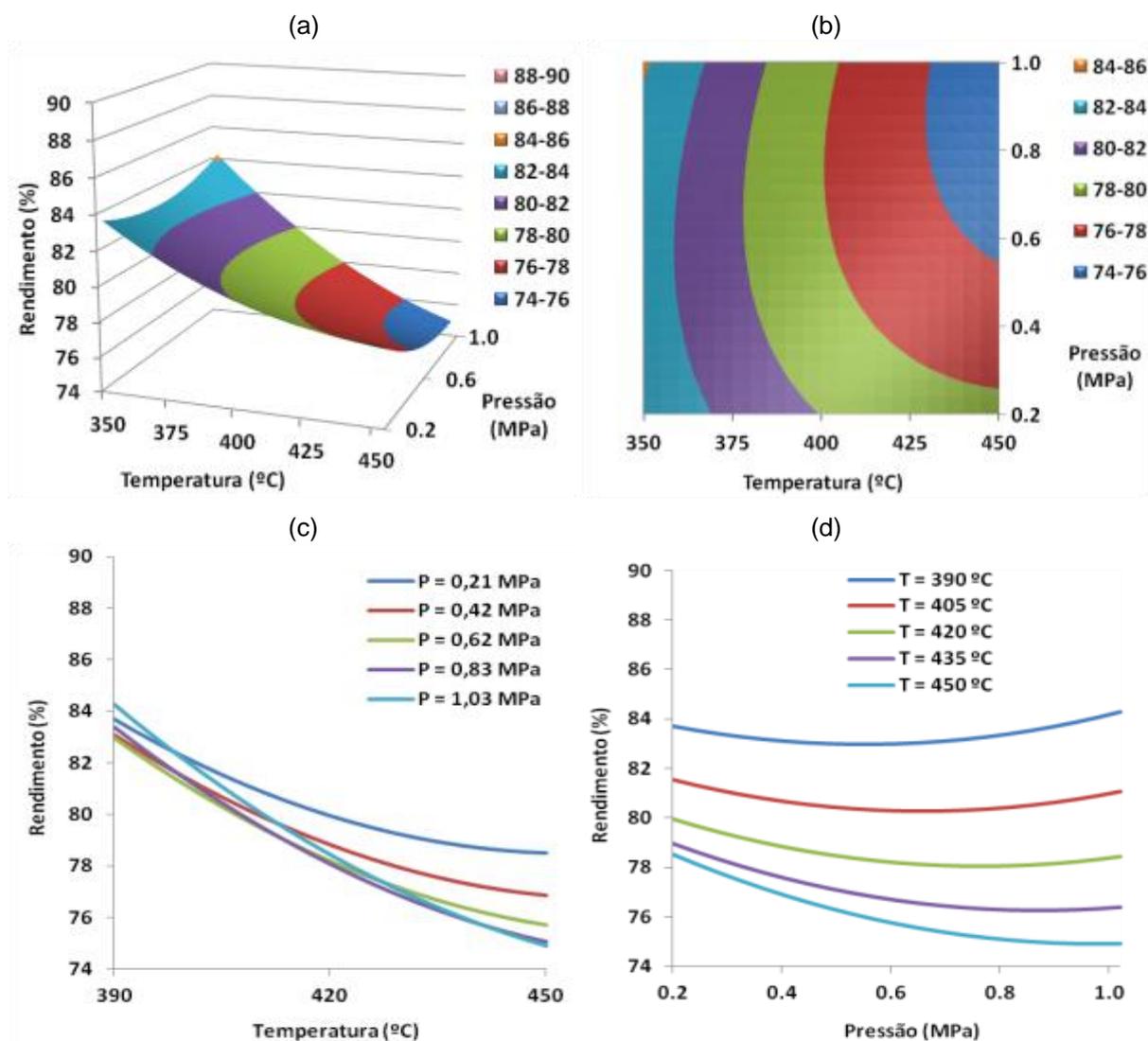


Figura A.33: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 20 minutos.

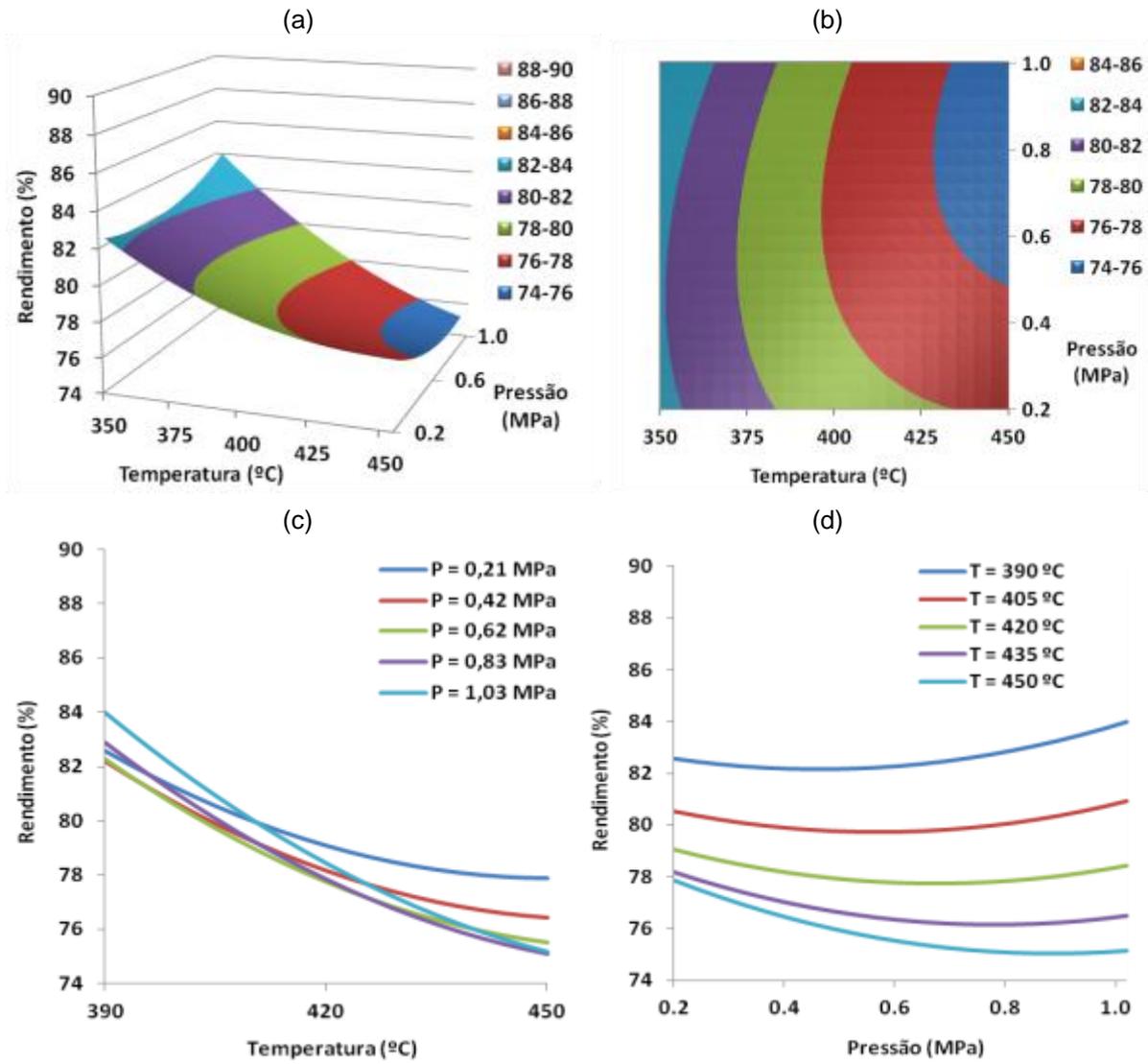
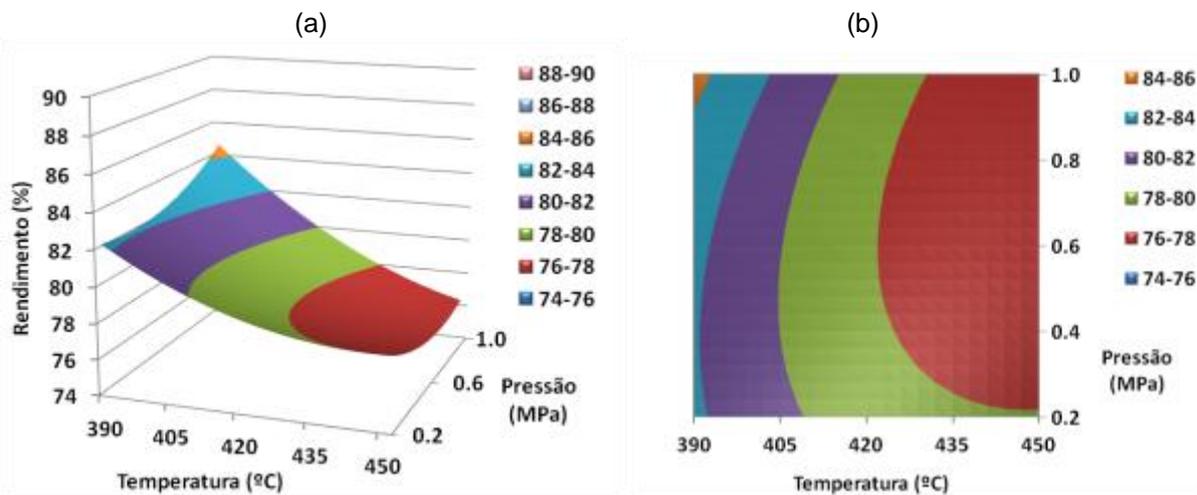


Figura A.34: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 25 minutos.



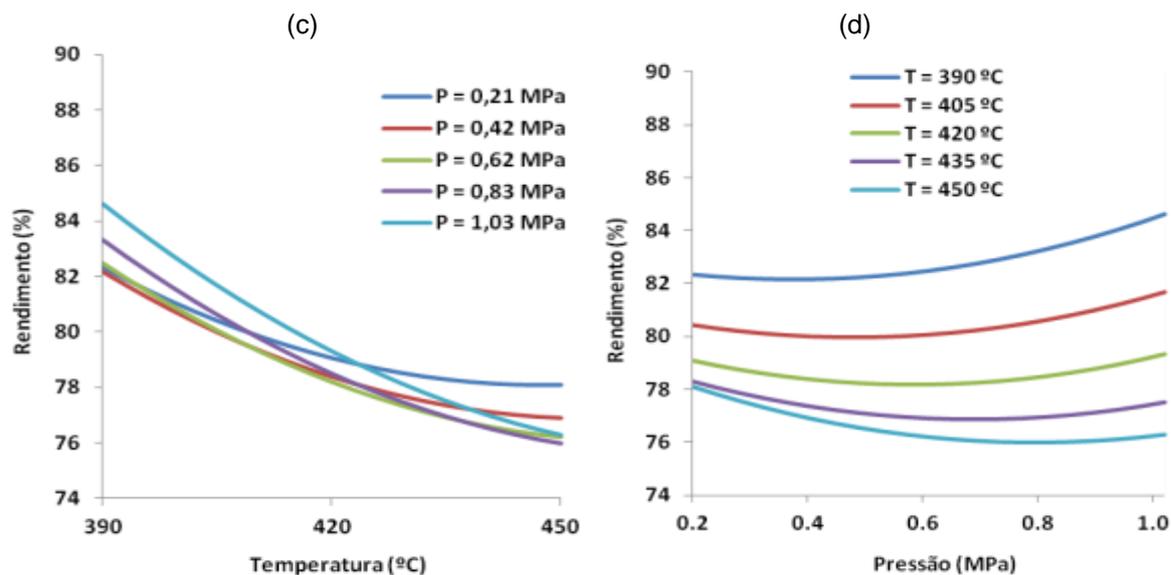


Figura A.35: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Tempo de reação: 30 minutos.

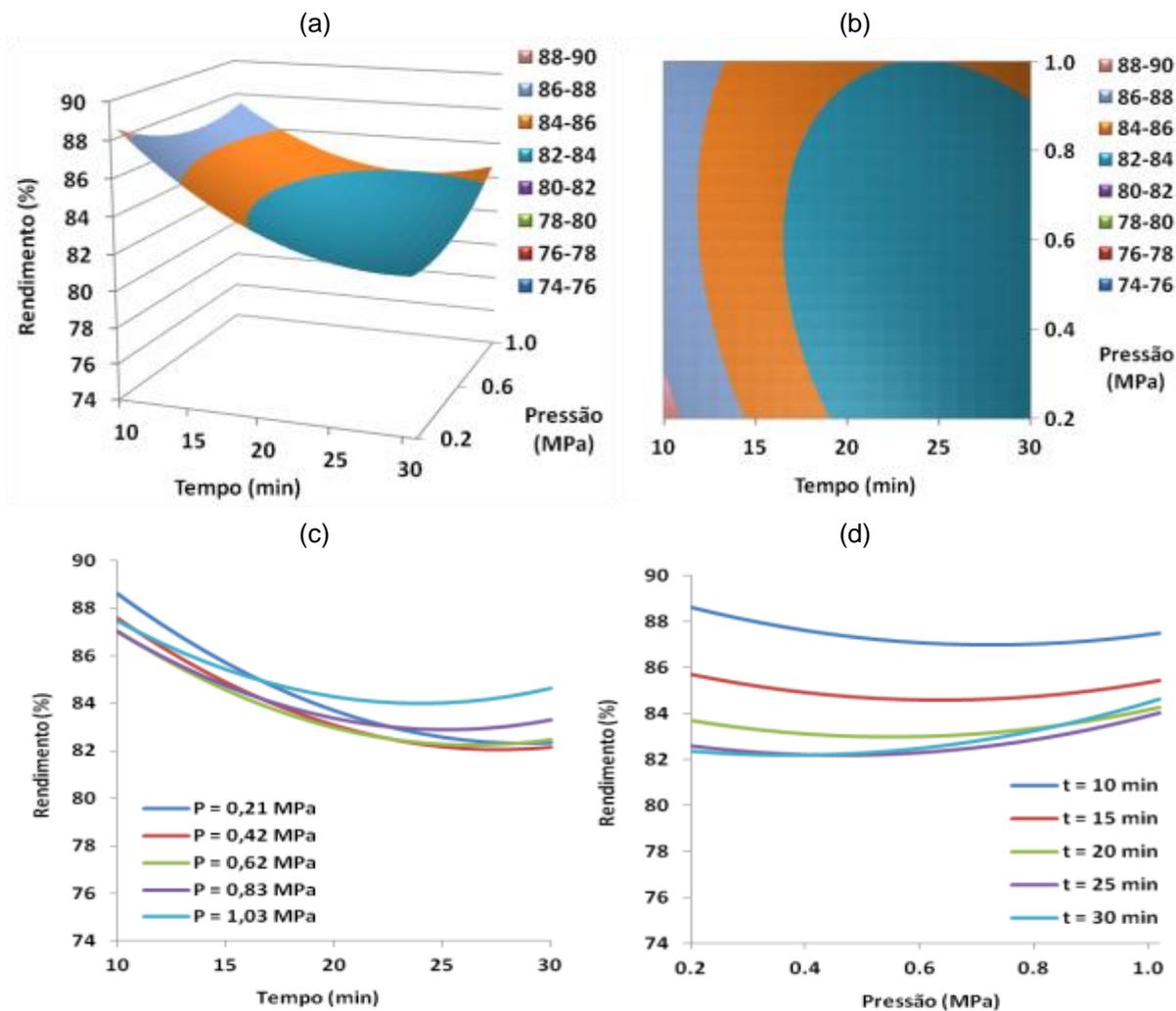


Figura A.36: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 390°C.

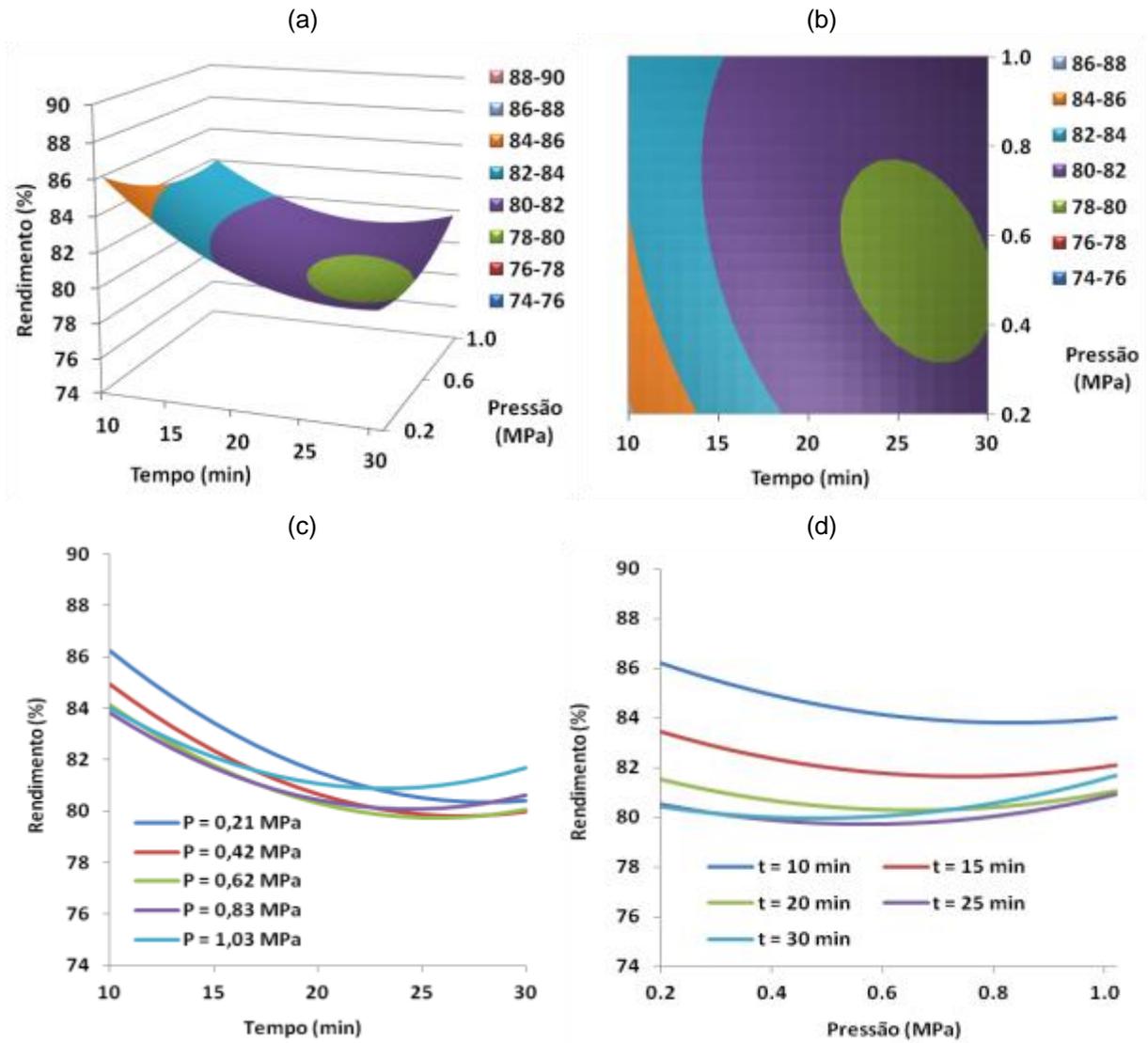
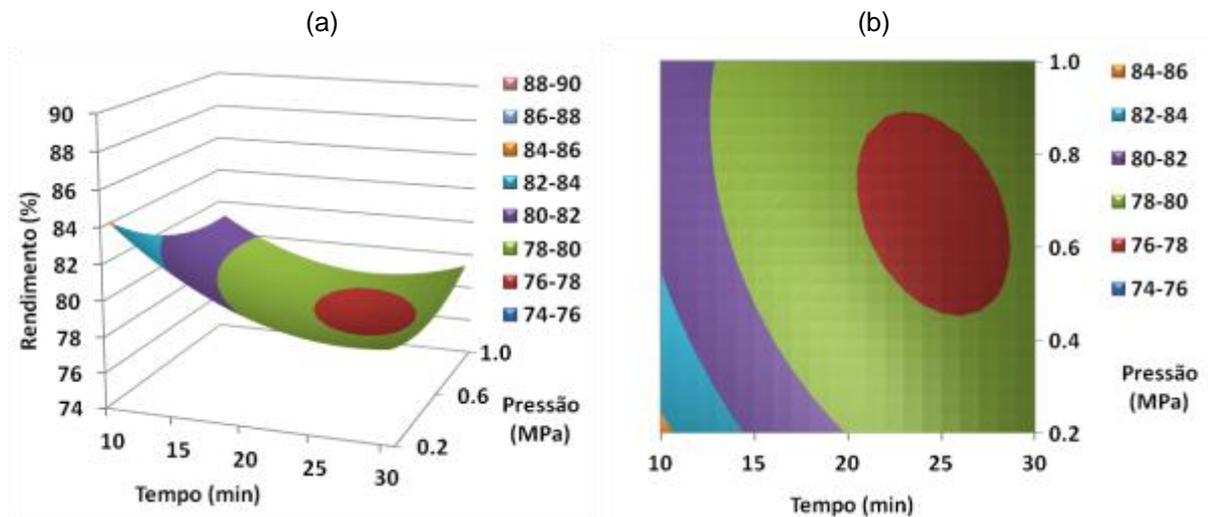


Figura A.37: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 405°C.



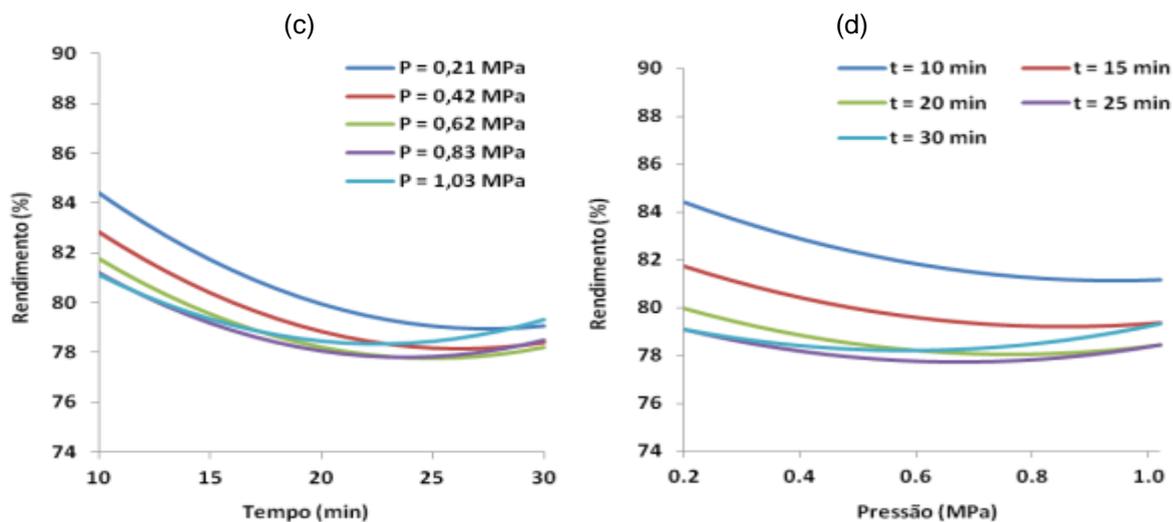


Figura A.38: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 420°C.

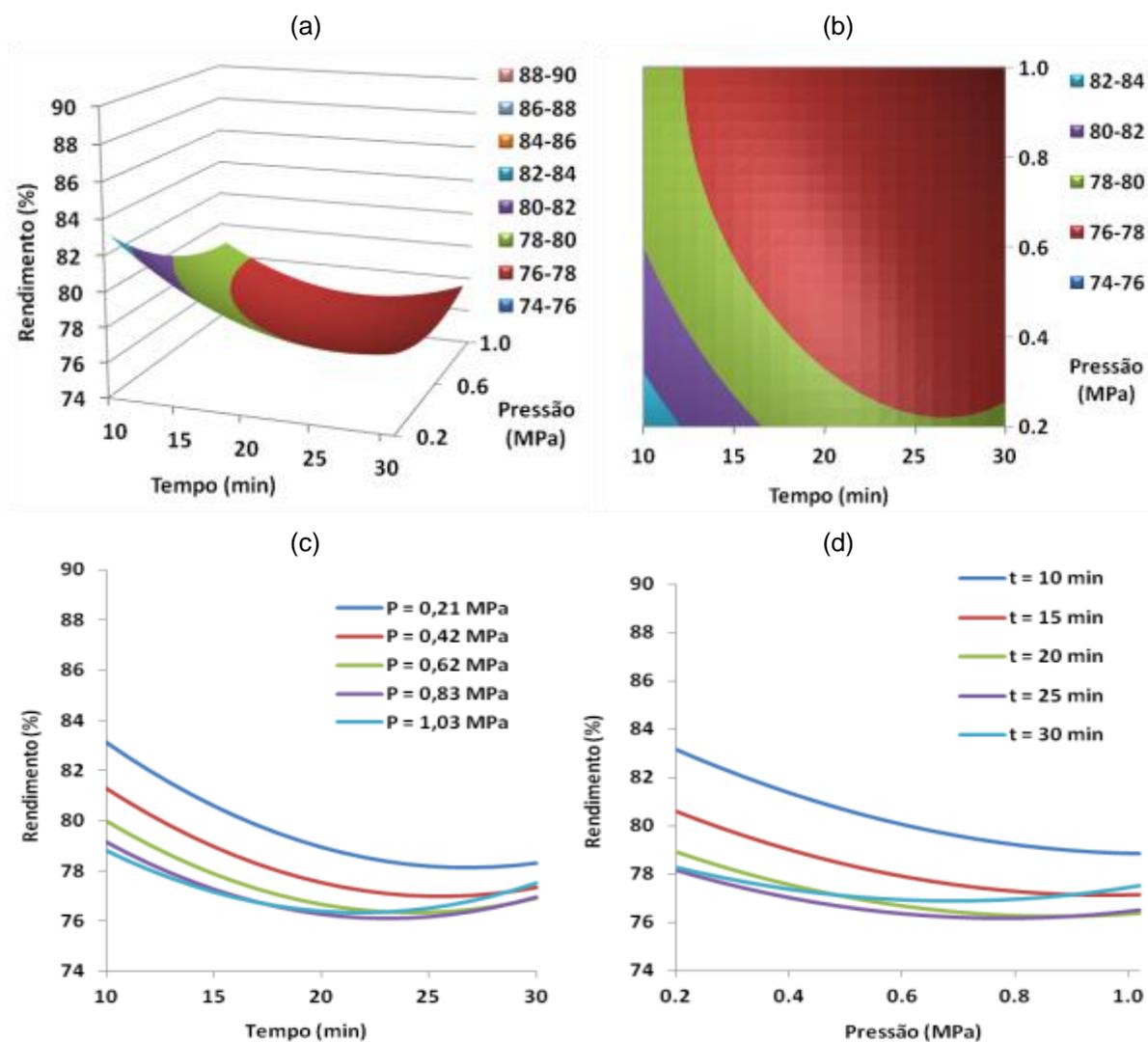


Figura A.39: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 435°C.

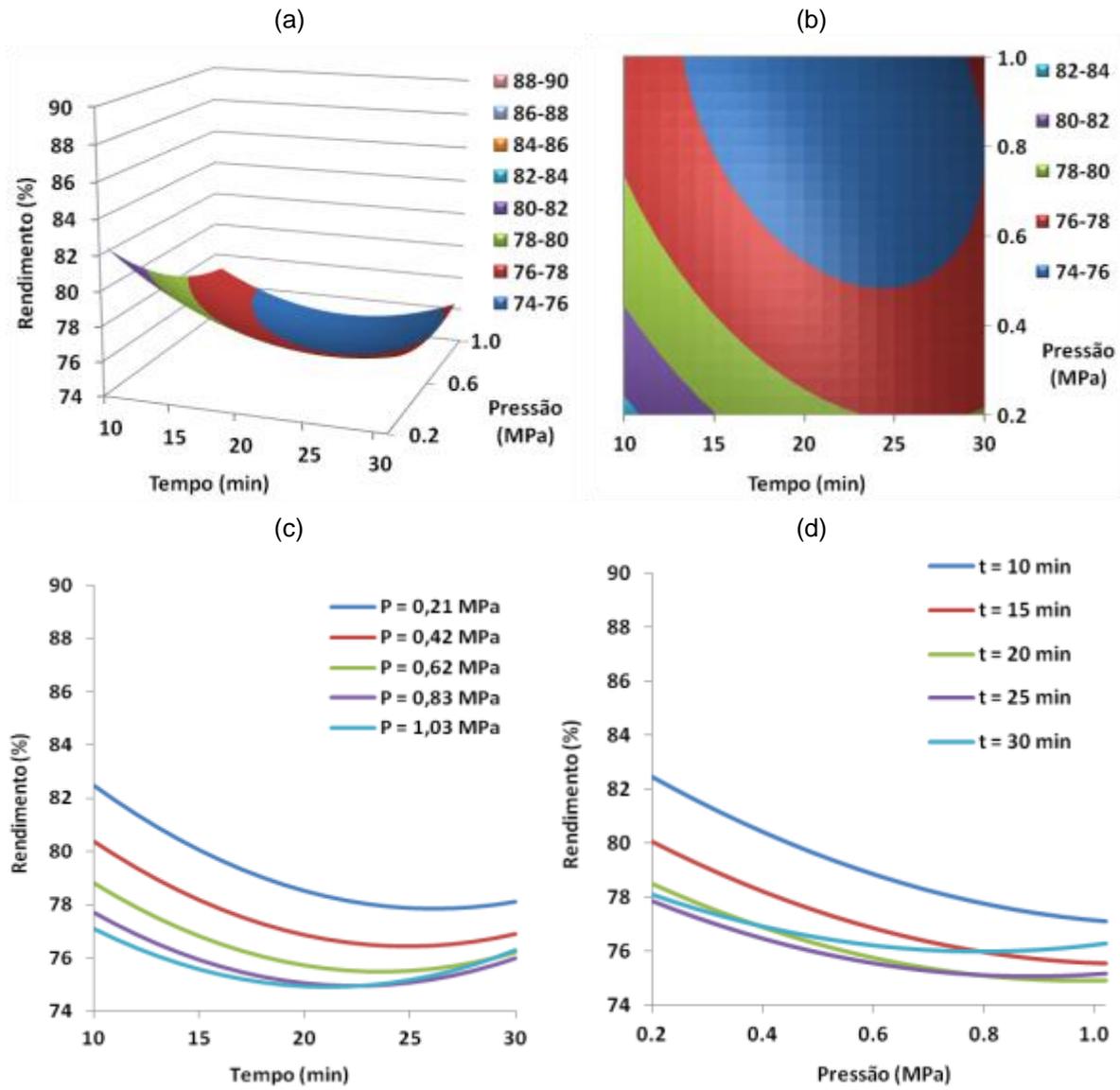
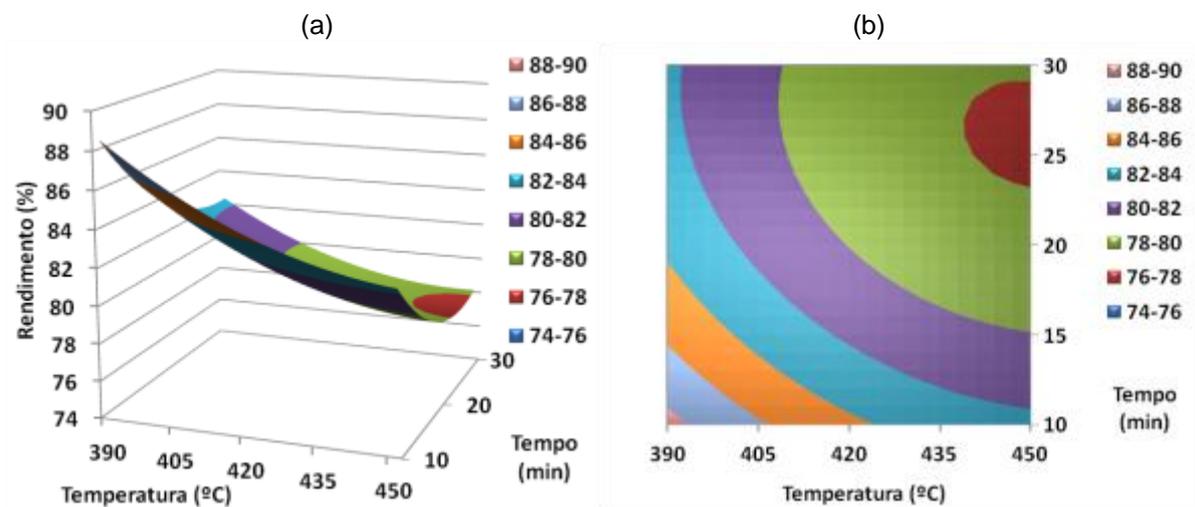


Figura A.40: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Temperatura de reação: 450°C.



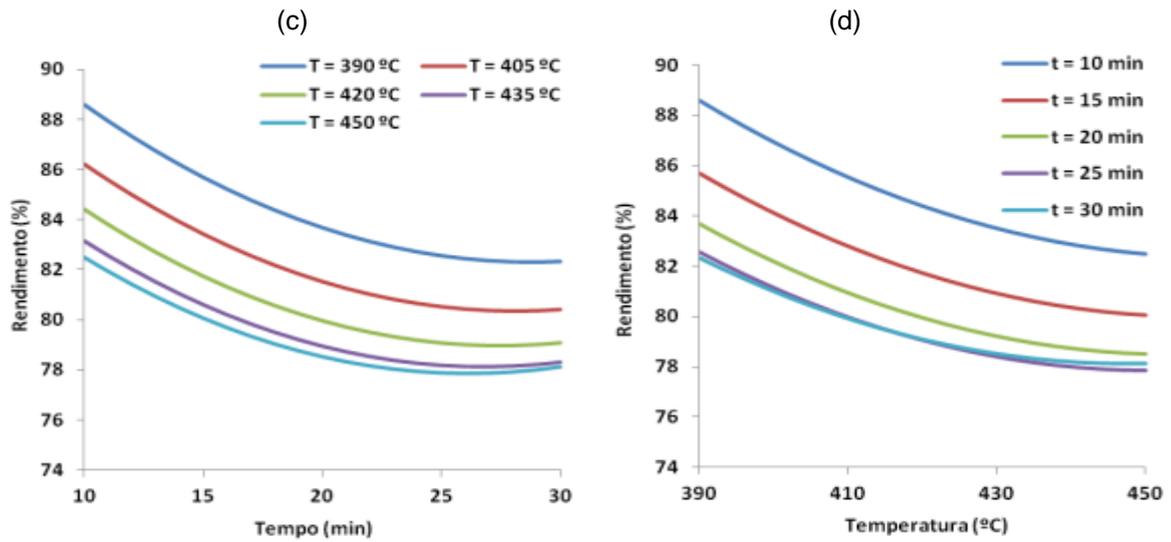


Figura A.41: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,21 MPa.

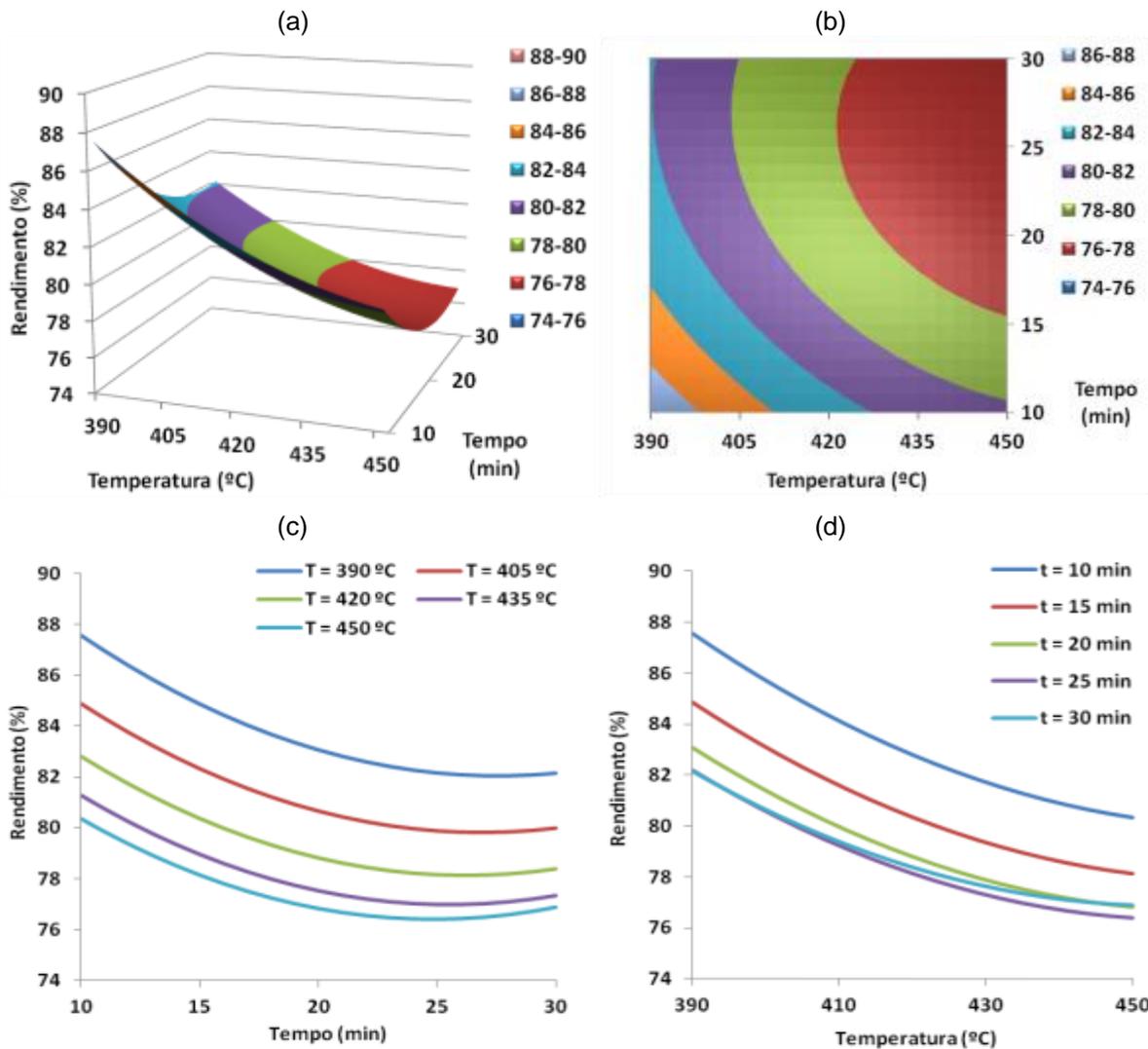


Figura A.42: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,41 MPa.

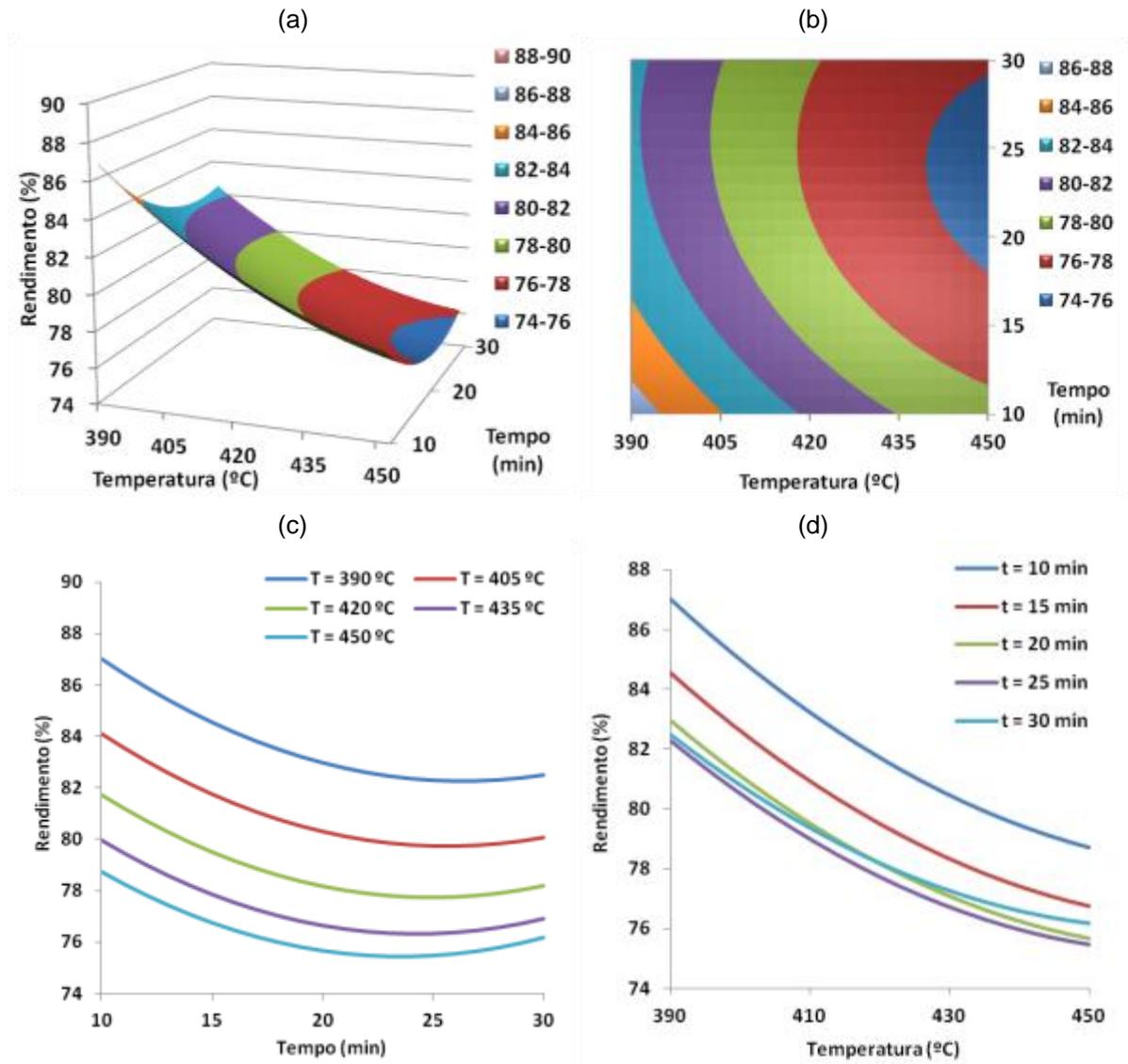
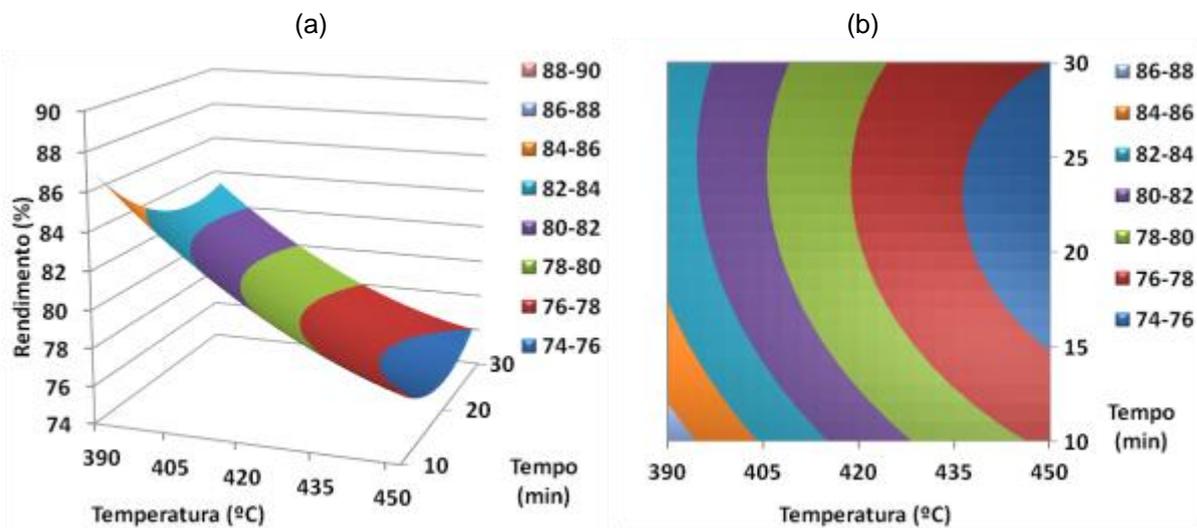


Figura A.43: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,62 MPa.



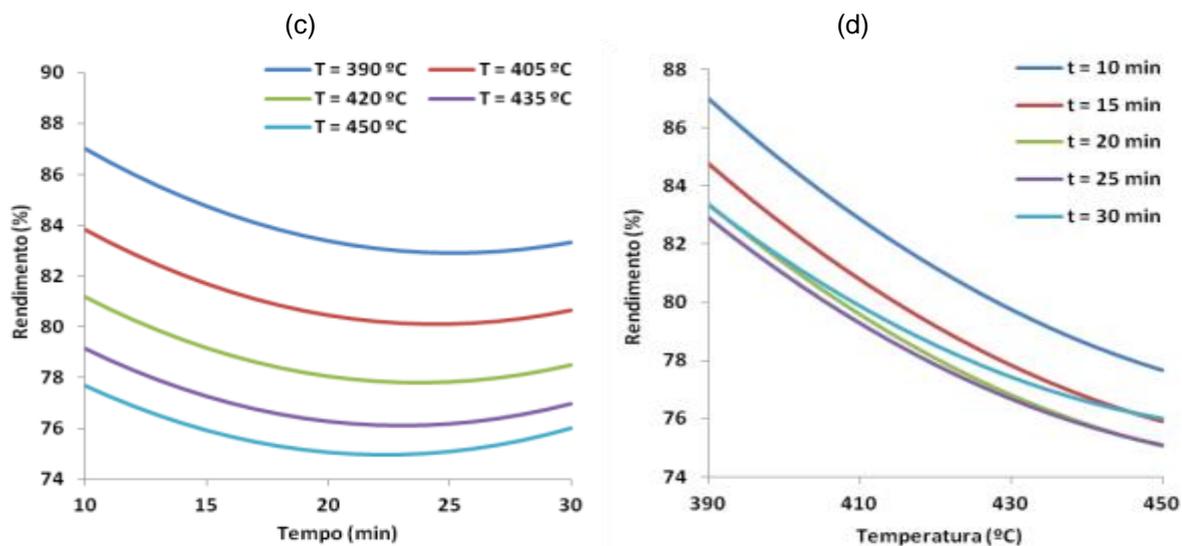


Figura A.44: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 0,82 MPa.

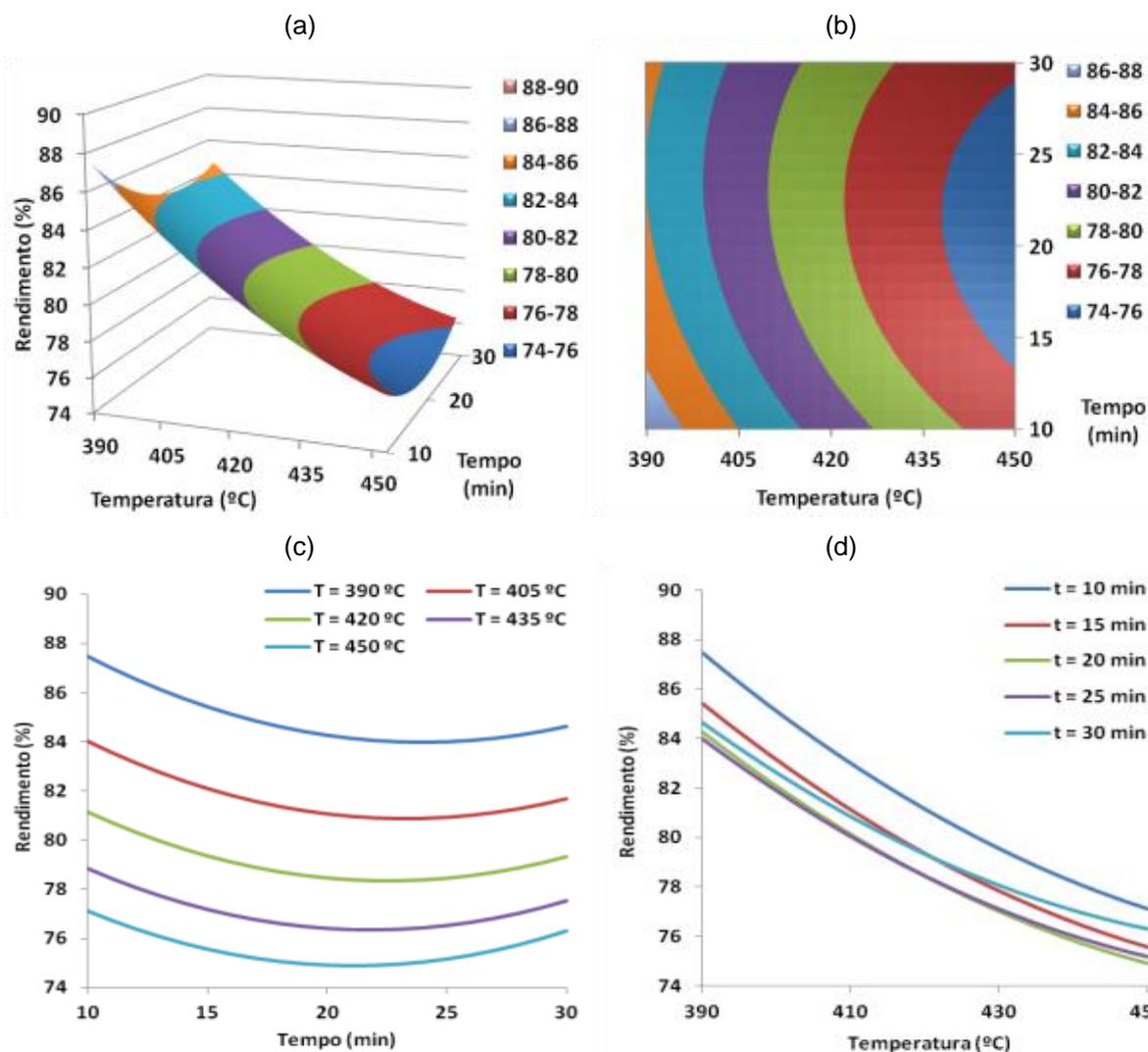


Figura A.45: Líquidos totais estimados pelo modelo quadrático. Pressão inicial: 1,03 MPa.

**LÍQUIDOS DECANTADOS ESTIMADOS PELO MODELO LINEAR**

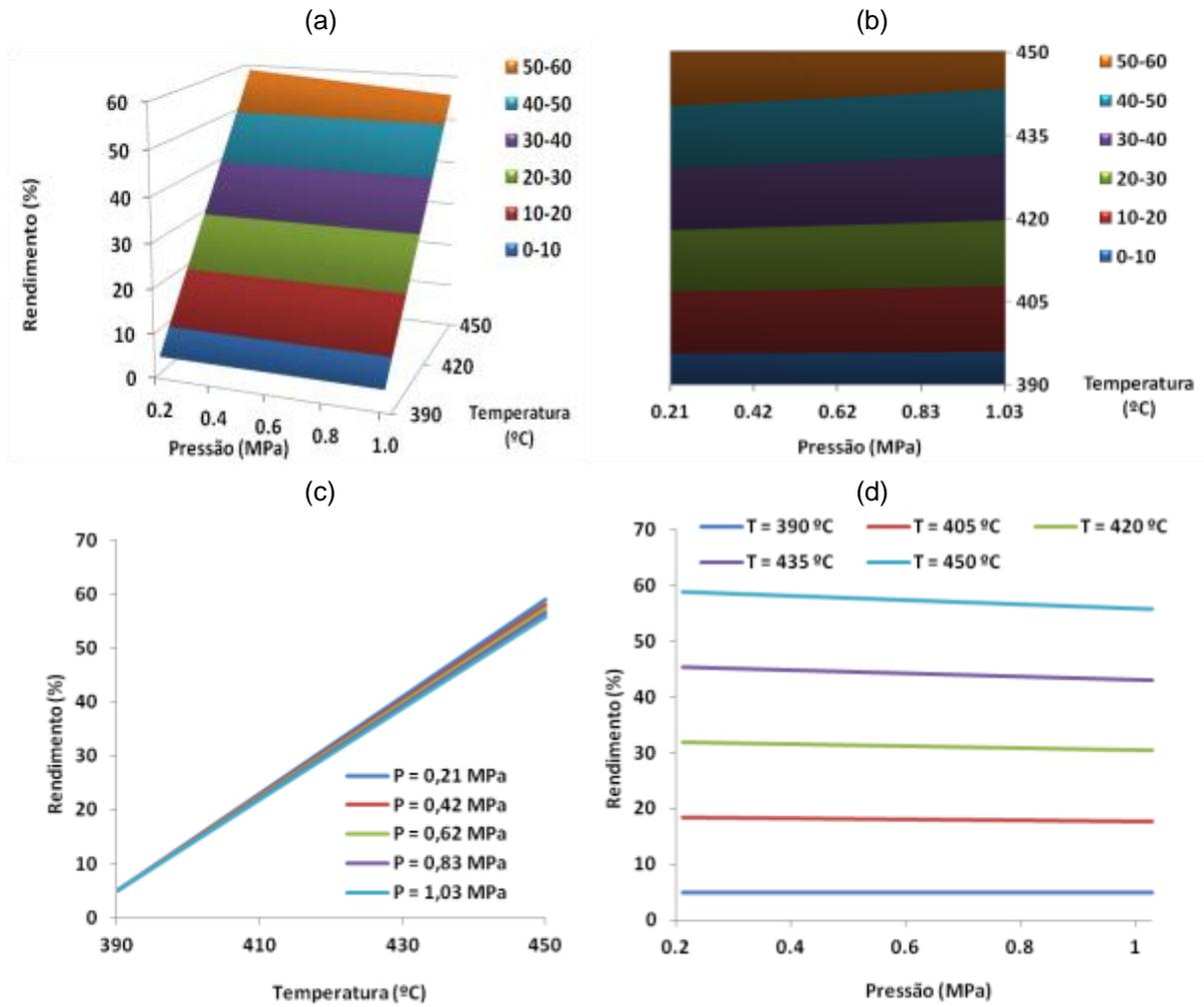
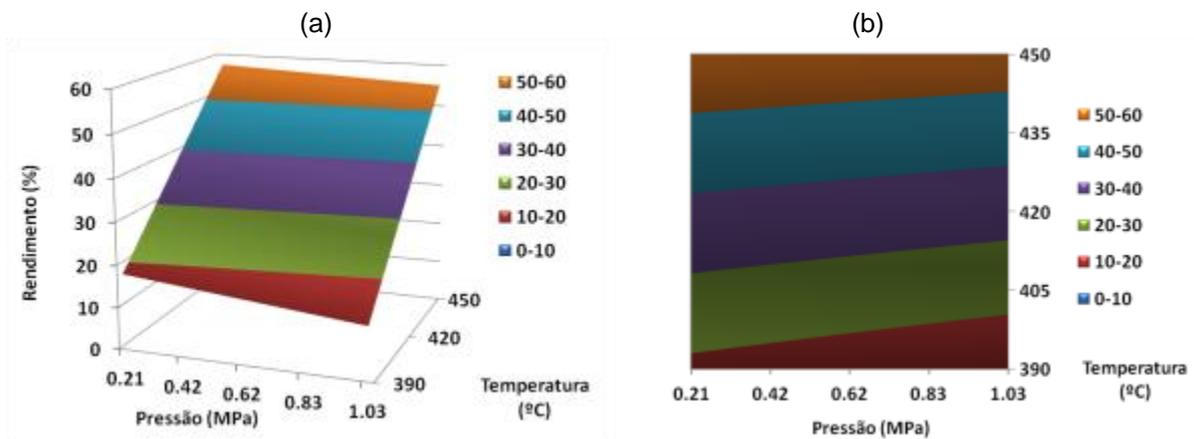


Figura A.46: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 10 minutos.



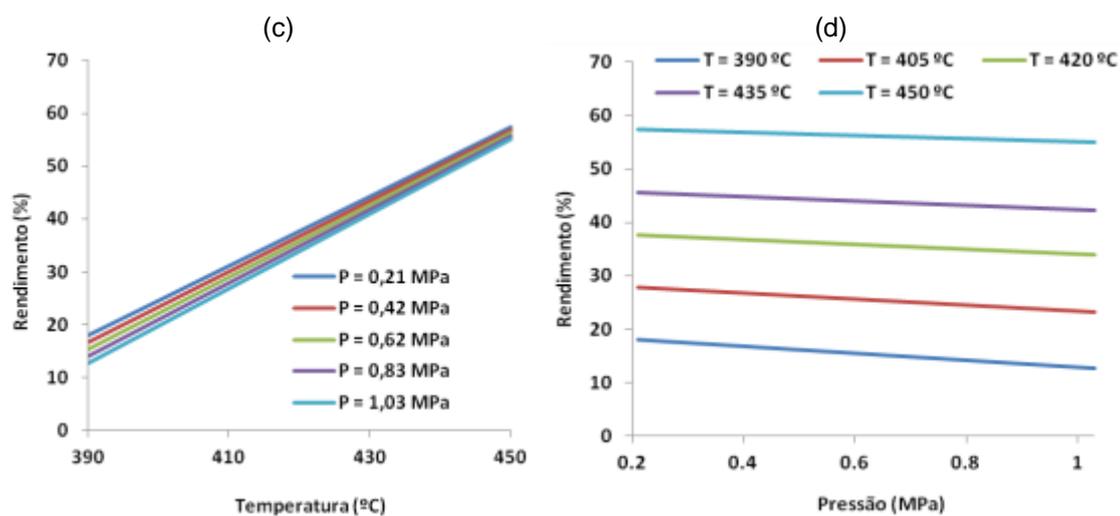


Figura A.47: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 15 minutos.

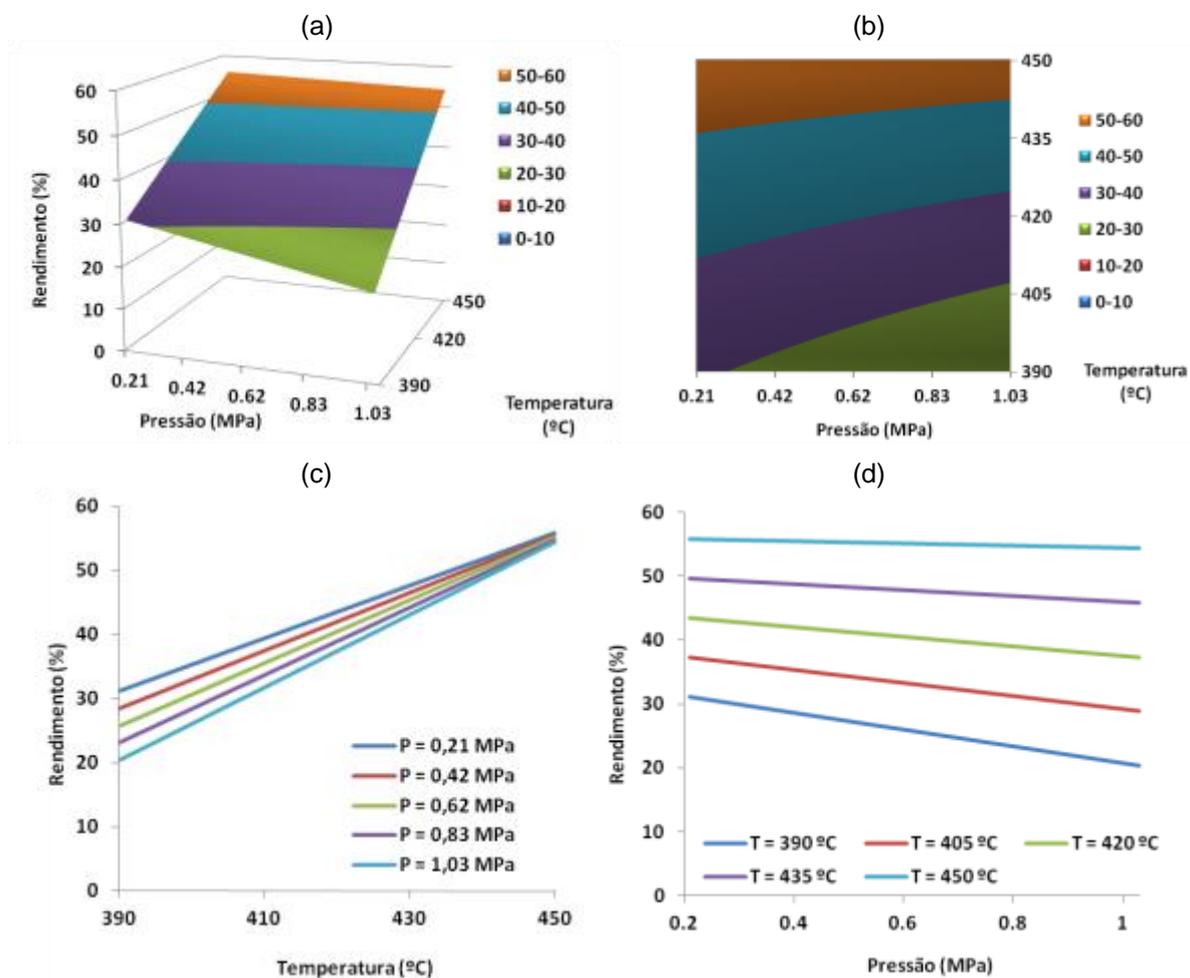


Figura A.48: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 20 minutos.

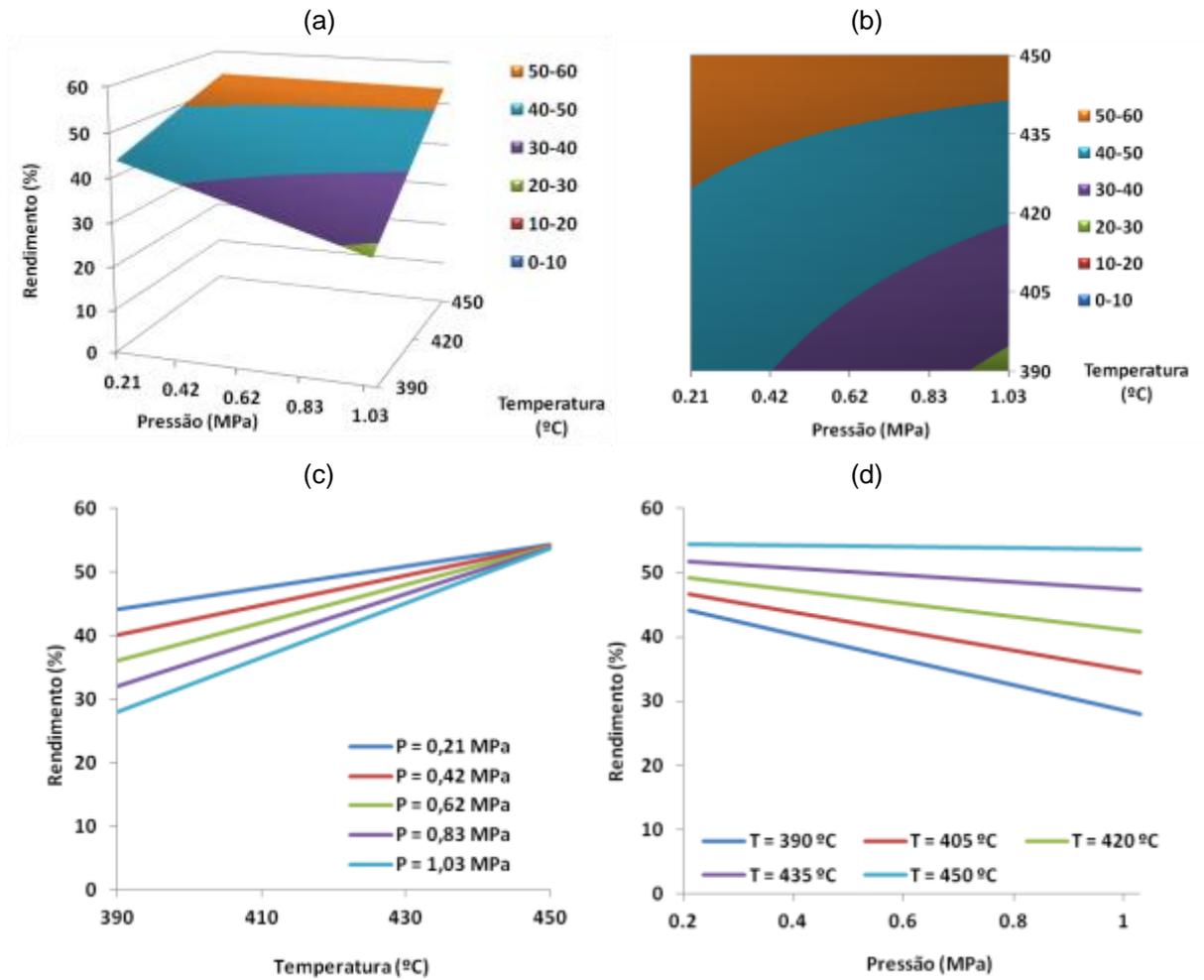
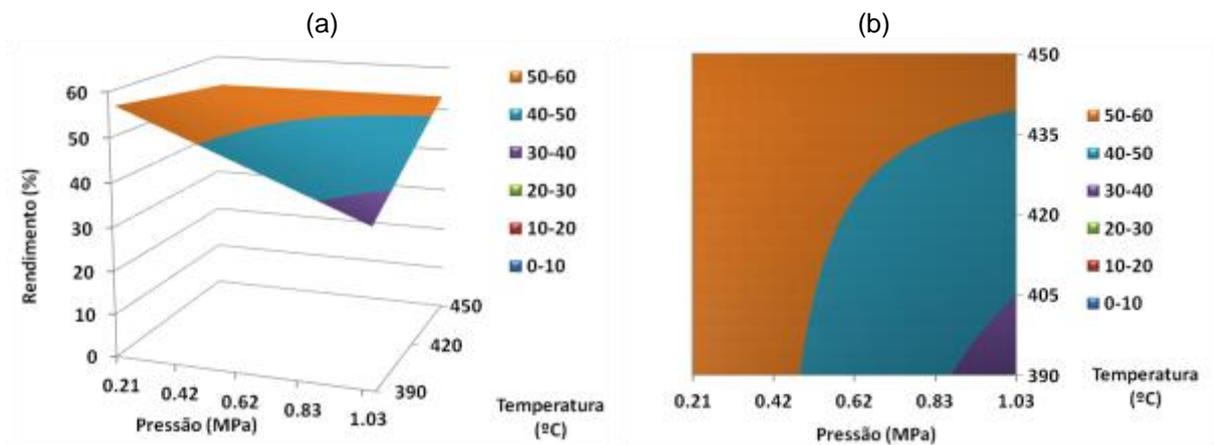


Figura A.49: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 25 minutos.



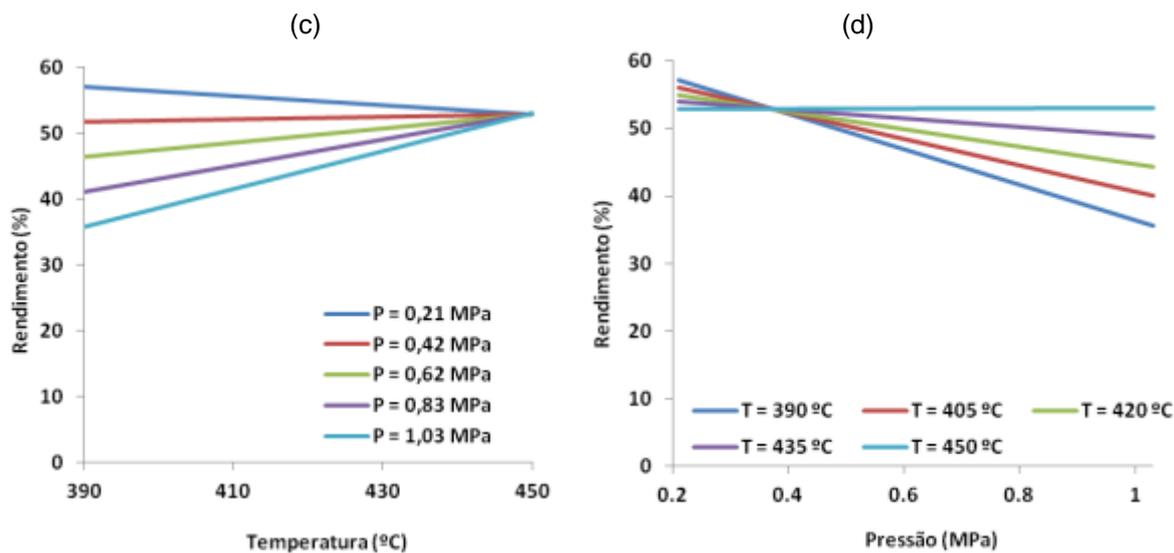


Figura A.50: Líquidos decantados pelo modelo linear. Tempo de reação: 30 minutos.

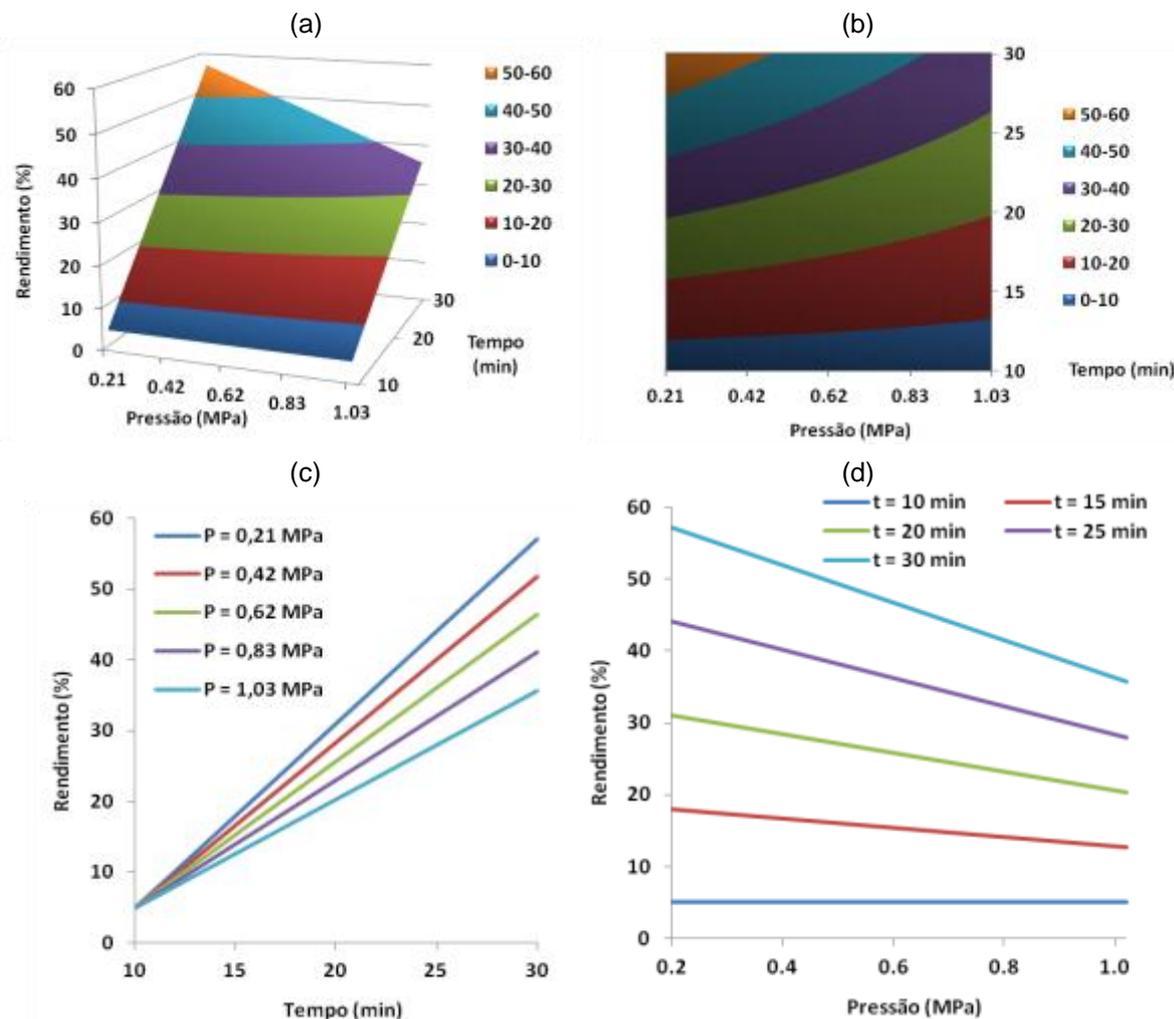


Figura A.51: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 390°C.

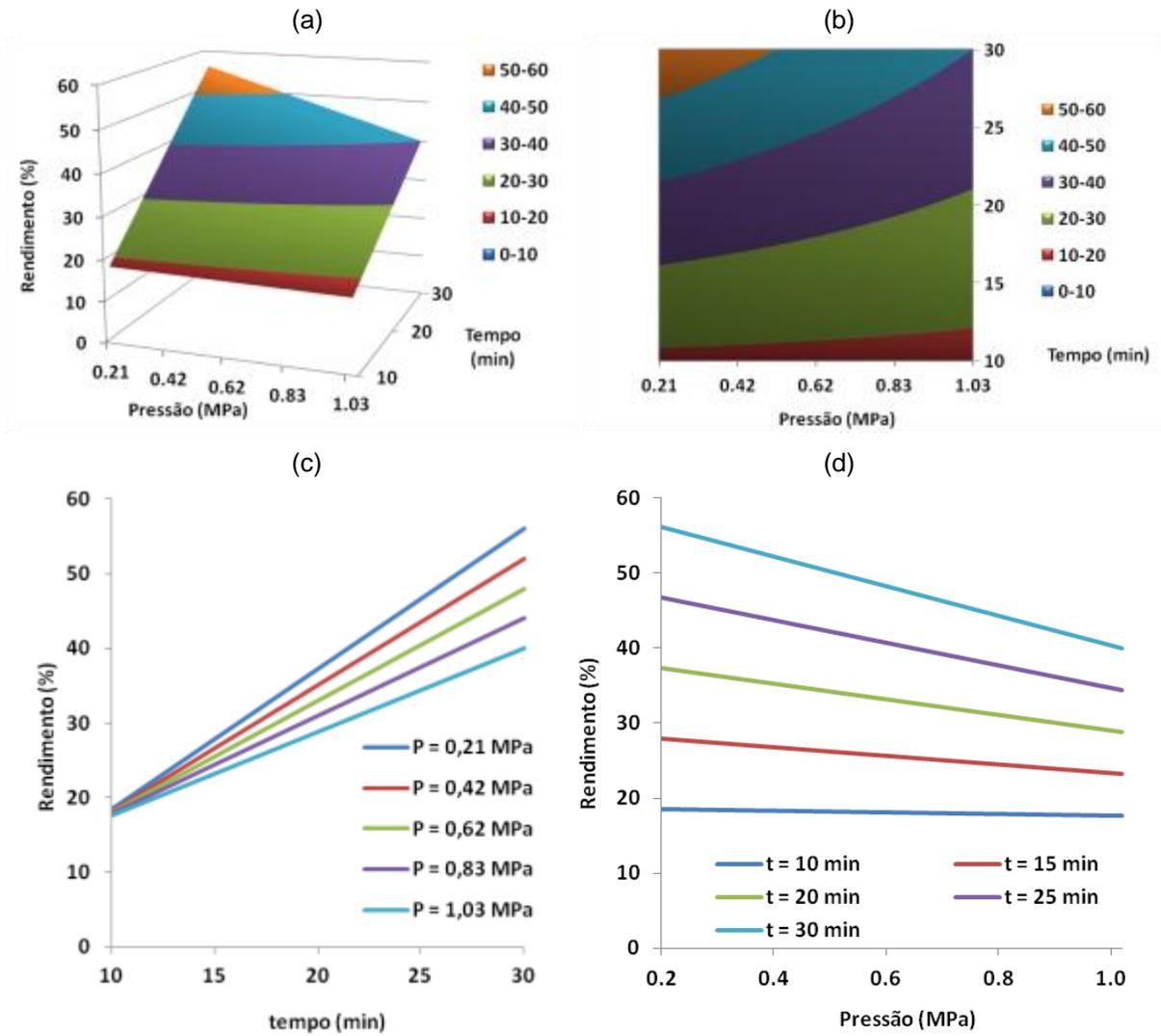
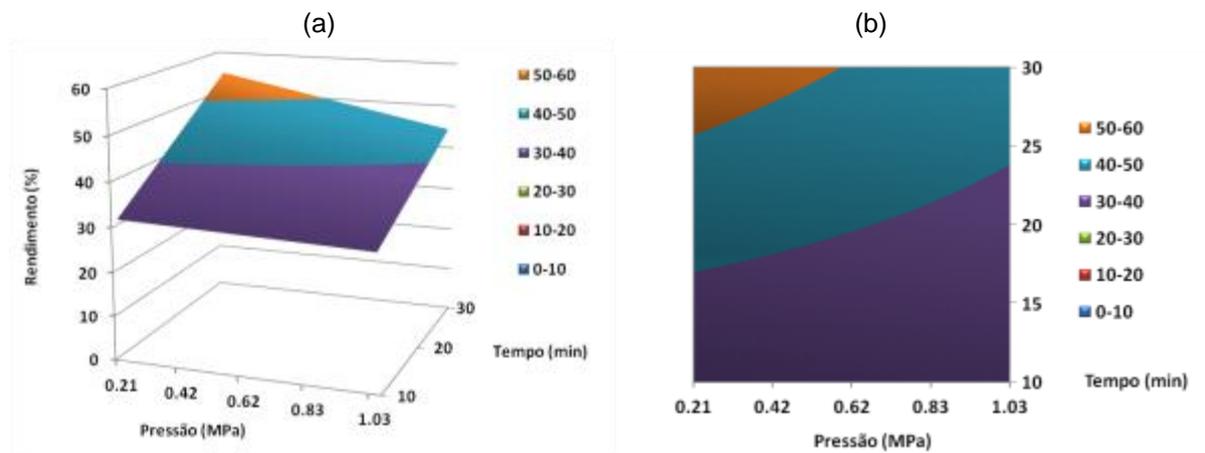


Figura A.52: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 405°C.



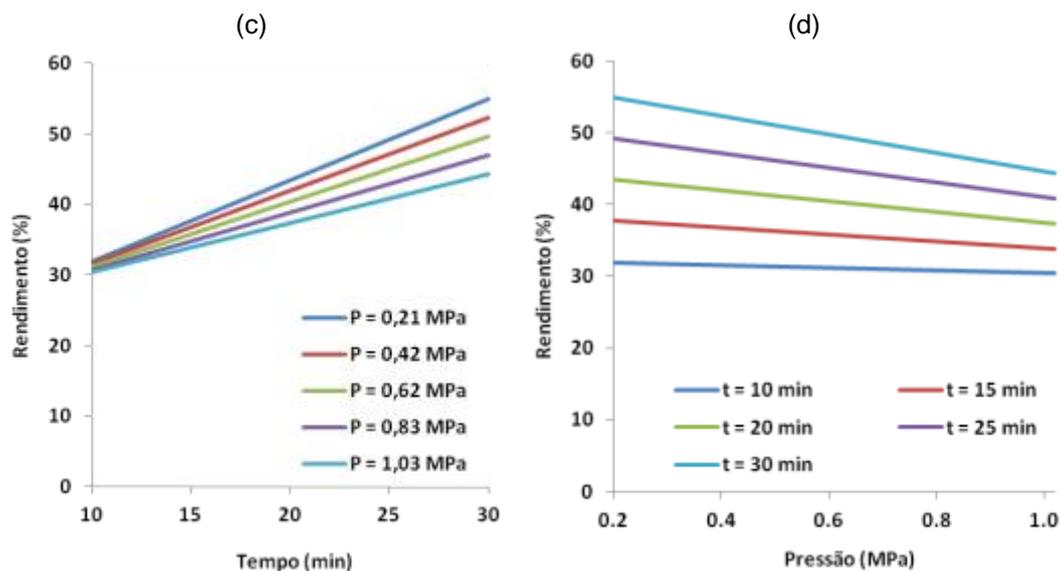


Figura A.53: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 420°C.

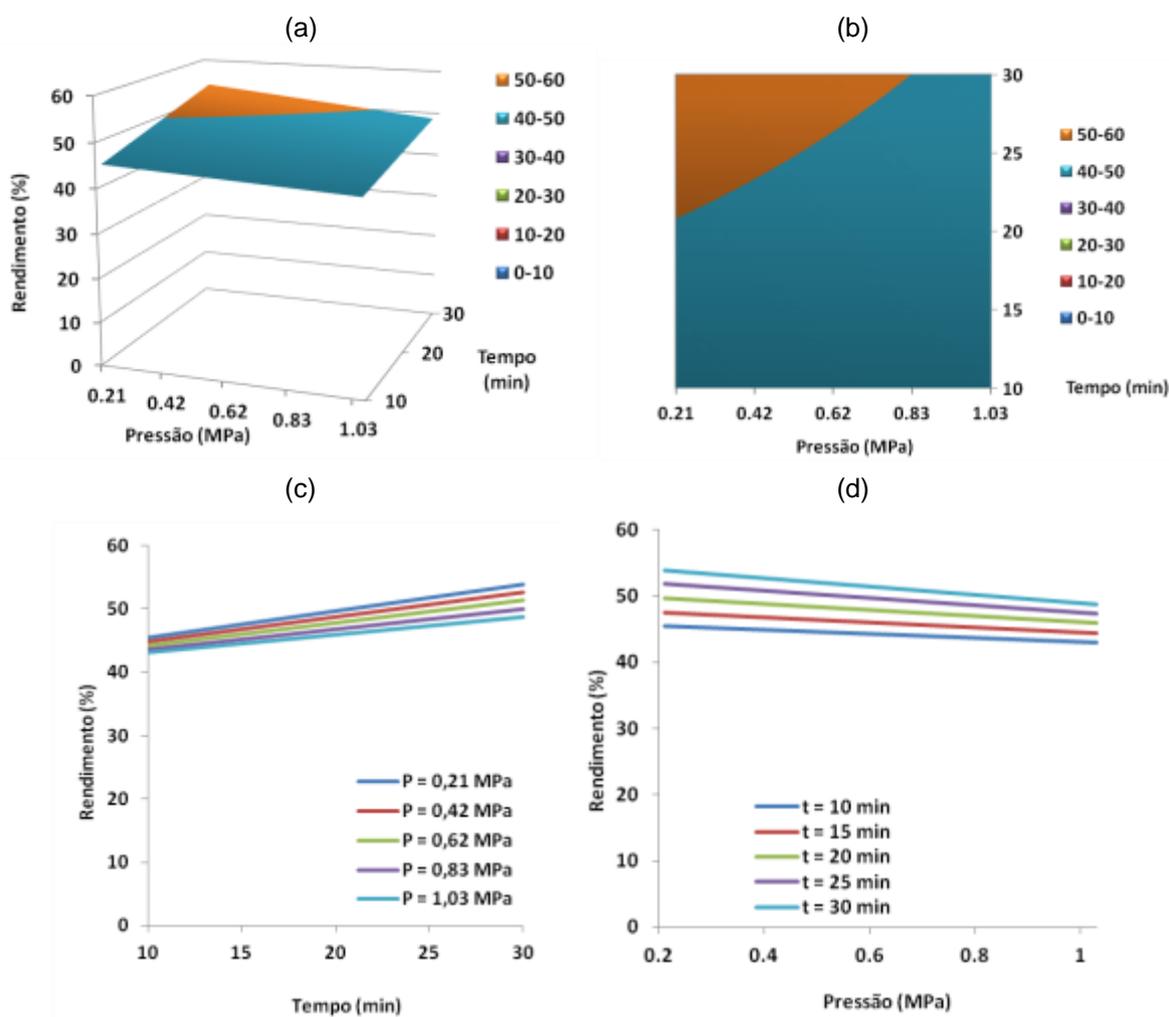


Figura A.54: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 435°C.

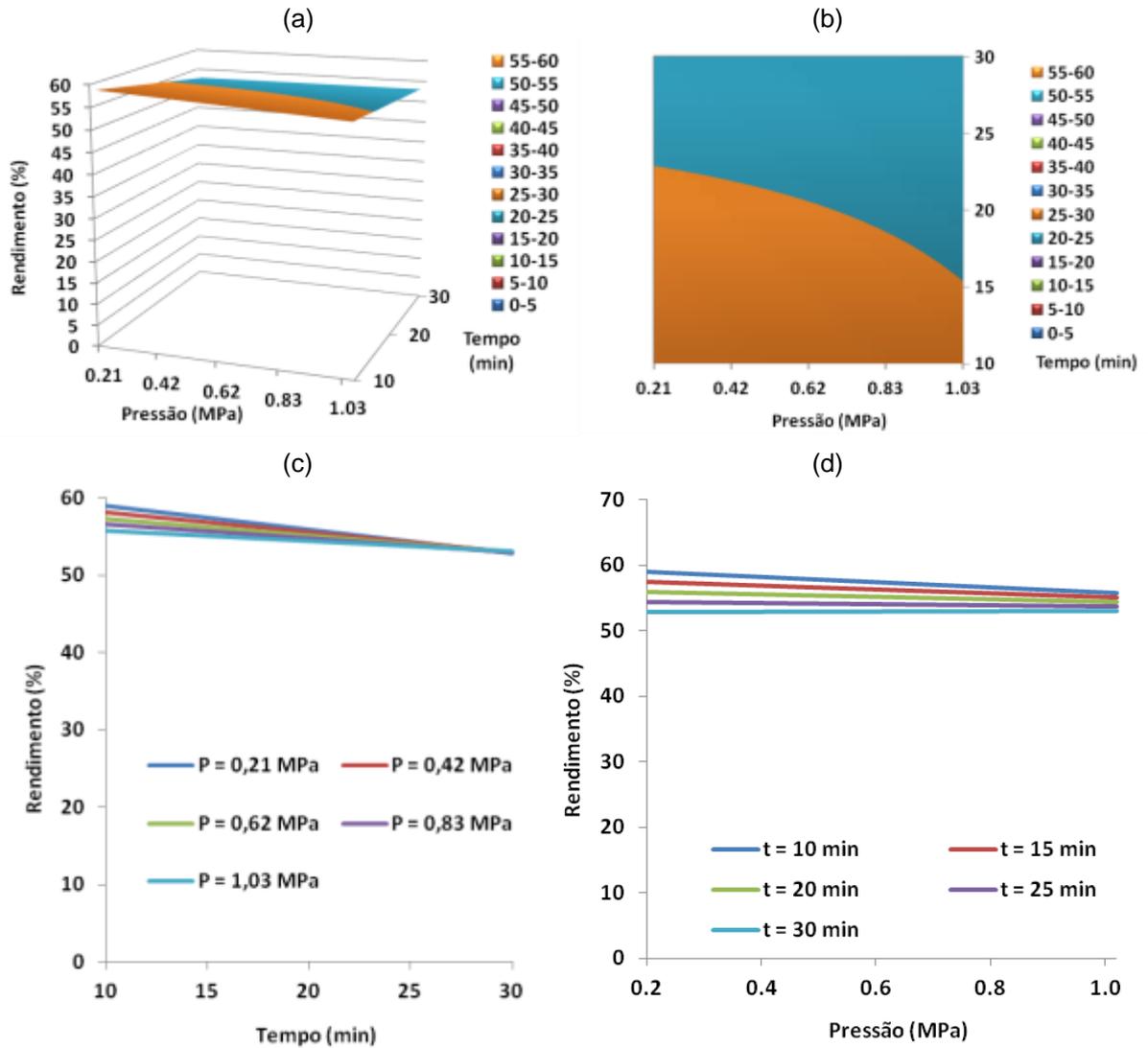
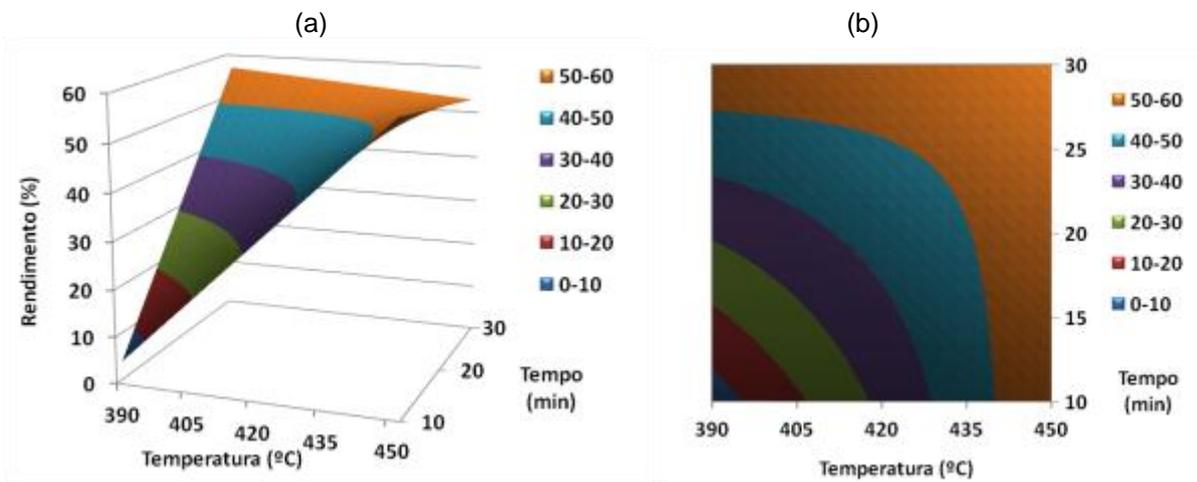


Figura A.55: Líquidos decantados pelo modelo linear. Temperatura de reação: 450°C.



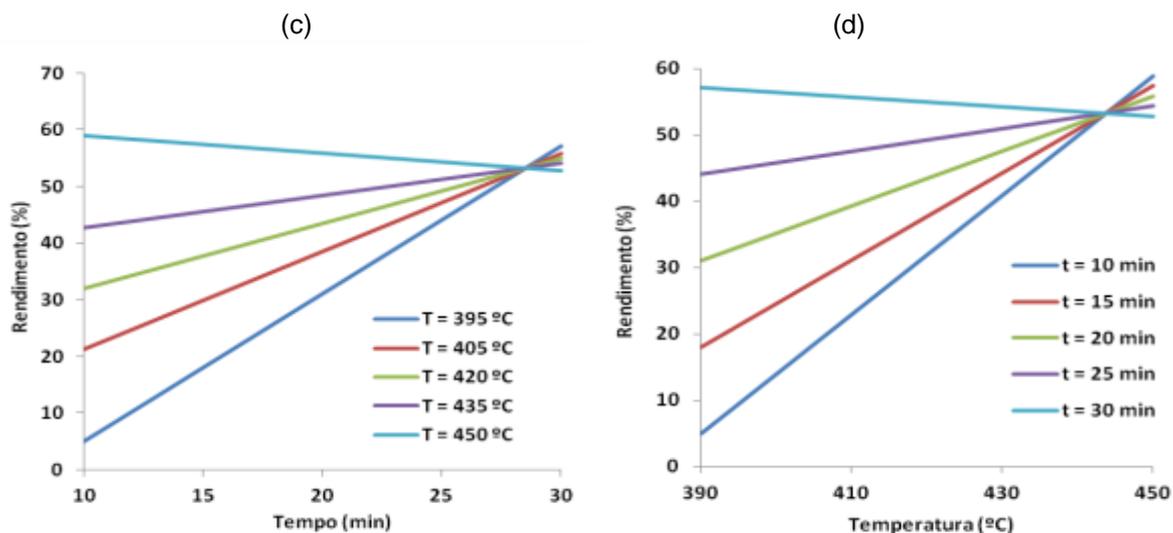


Figura A.56: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,2 MPa.

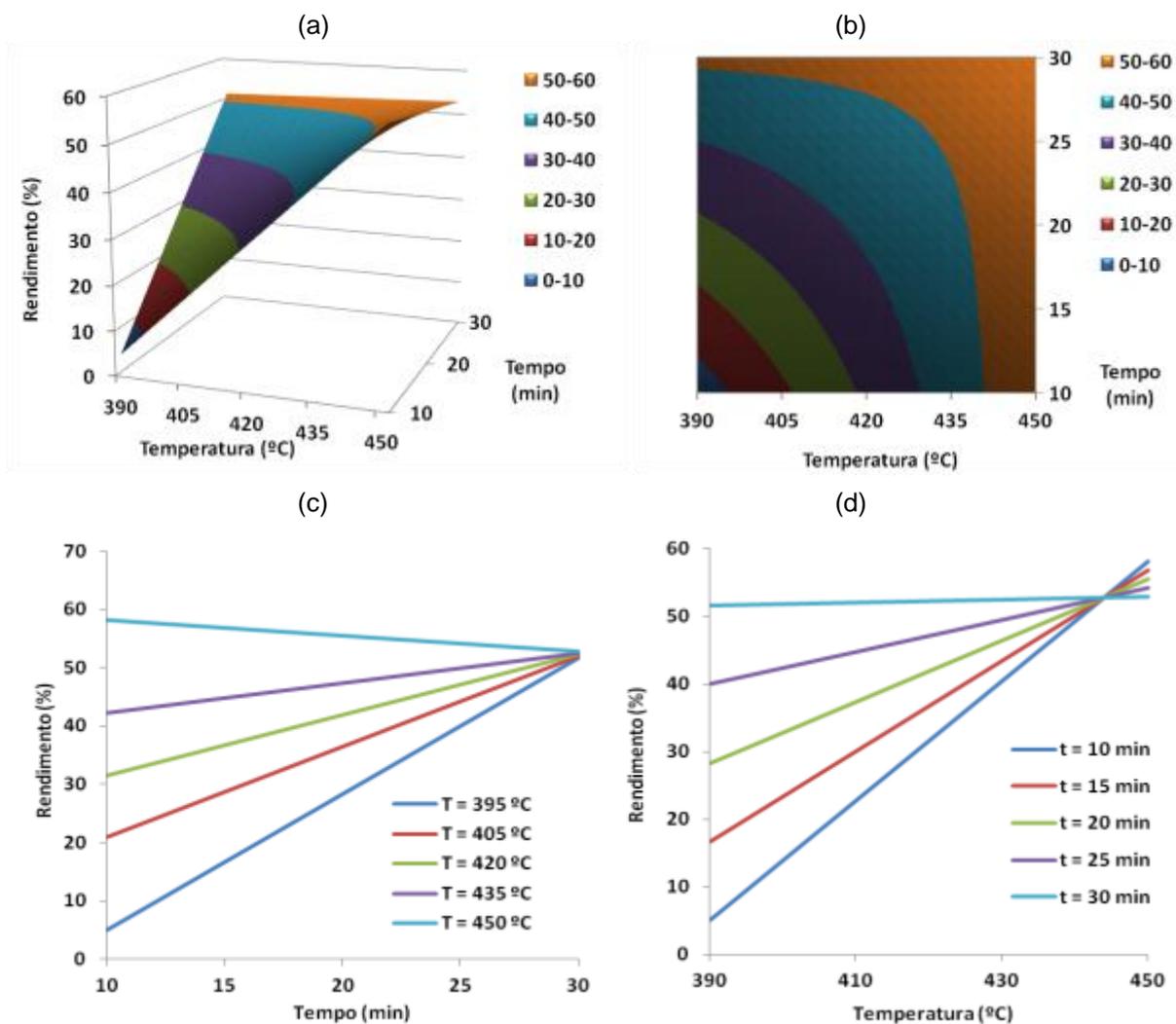


Figura A.57: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,4 MPa.

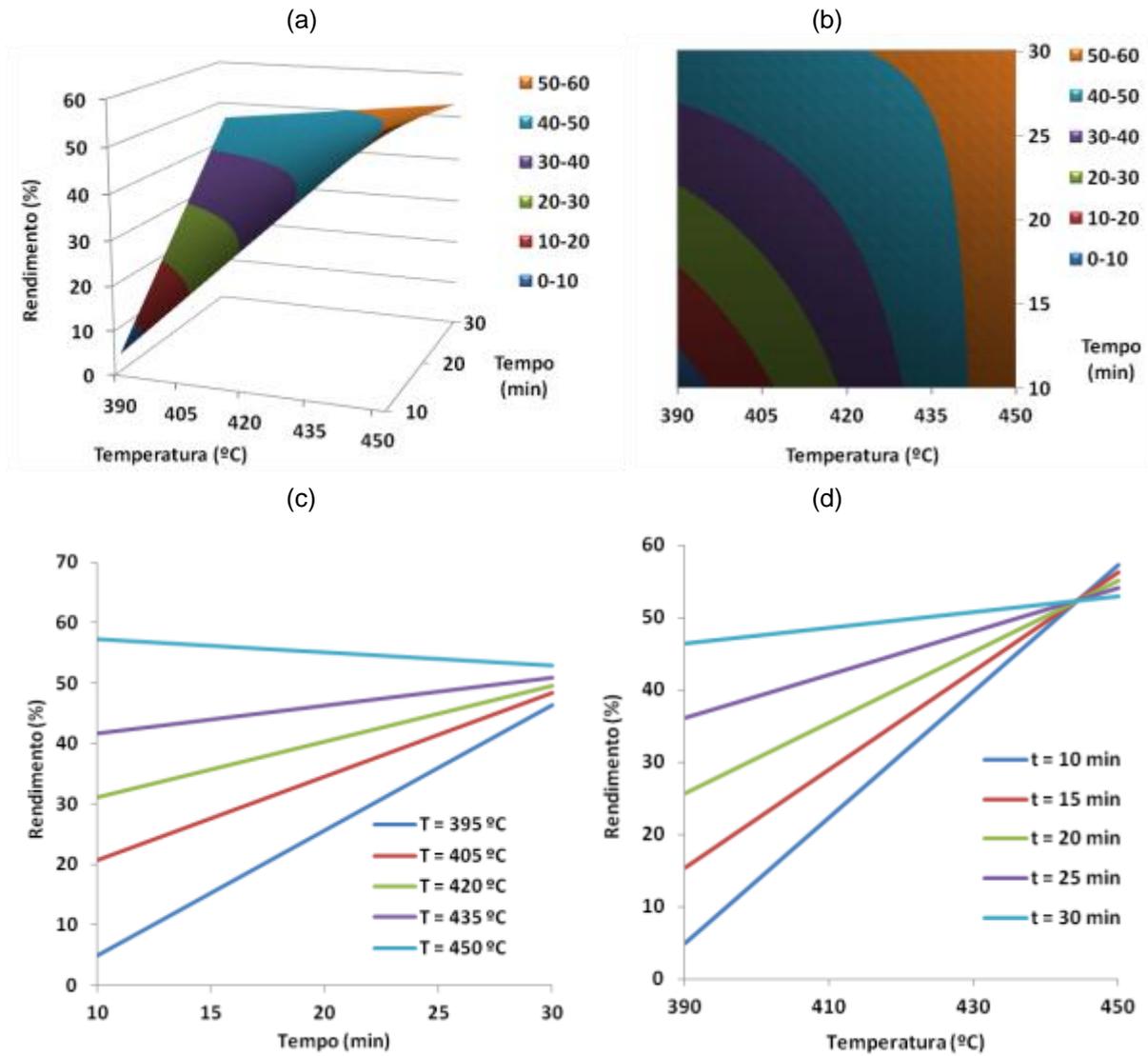
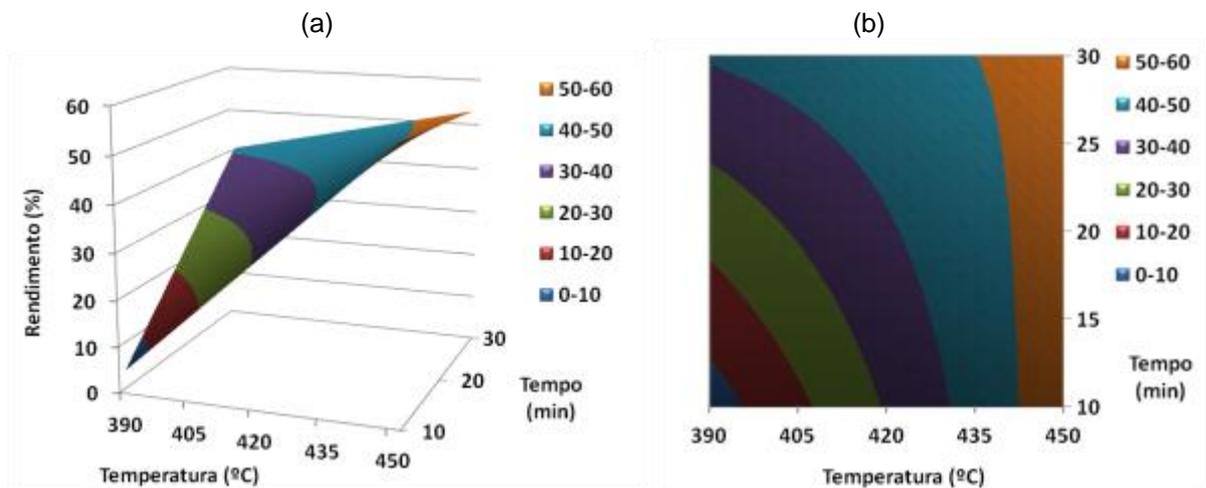


Figura A.58: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,6 MPa.



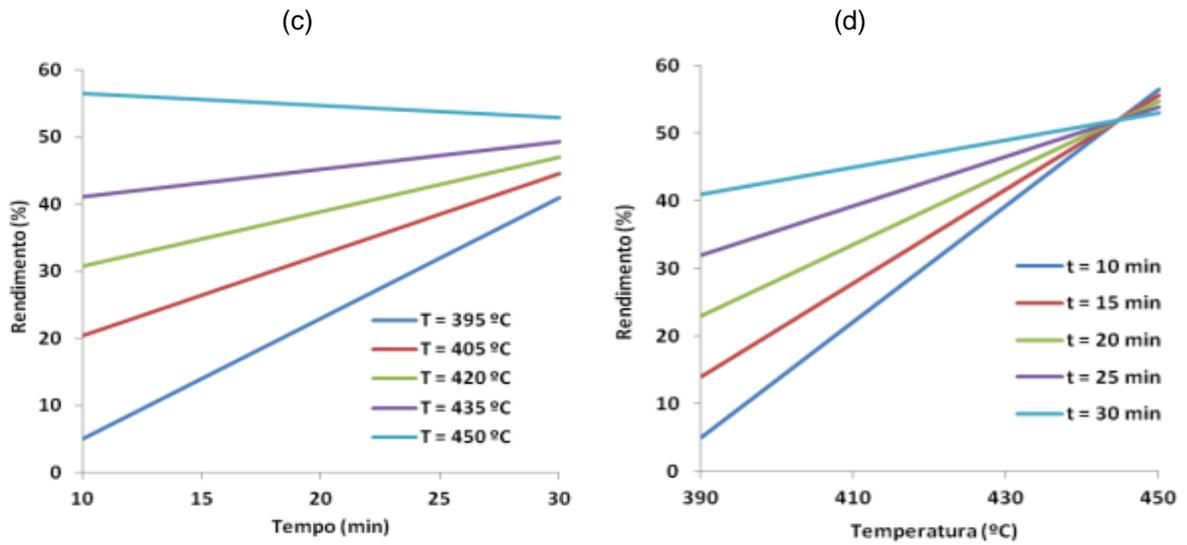


Figura A.59: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 0,8 MPa.

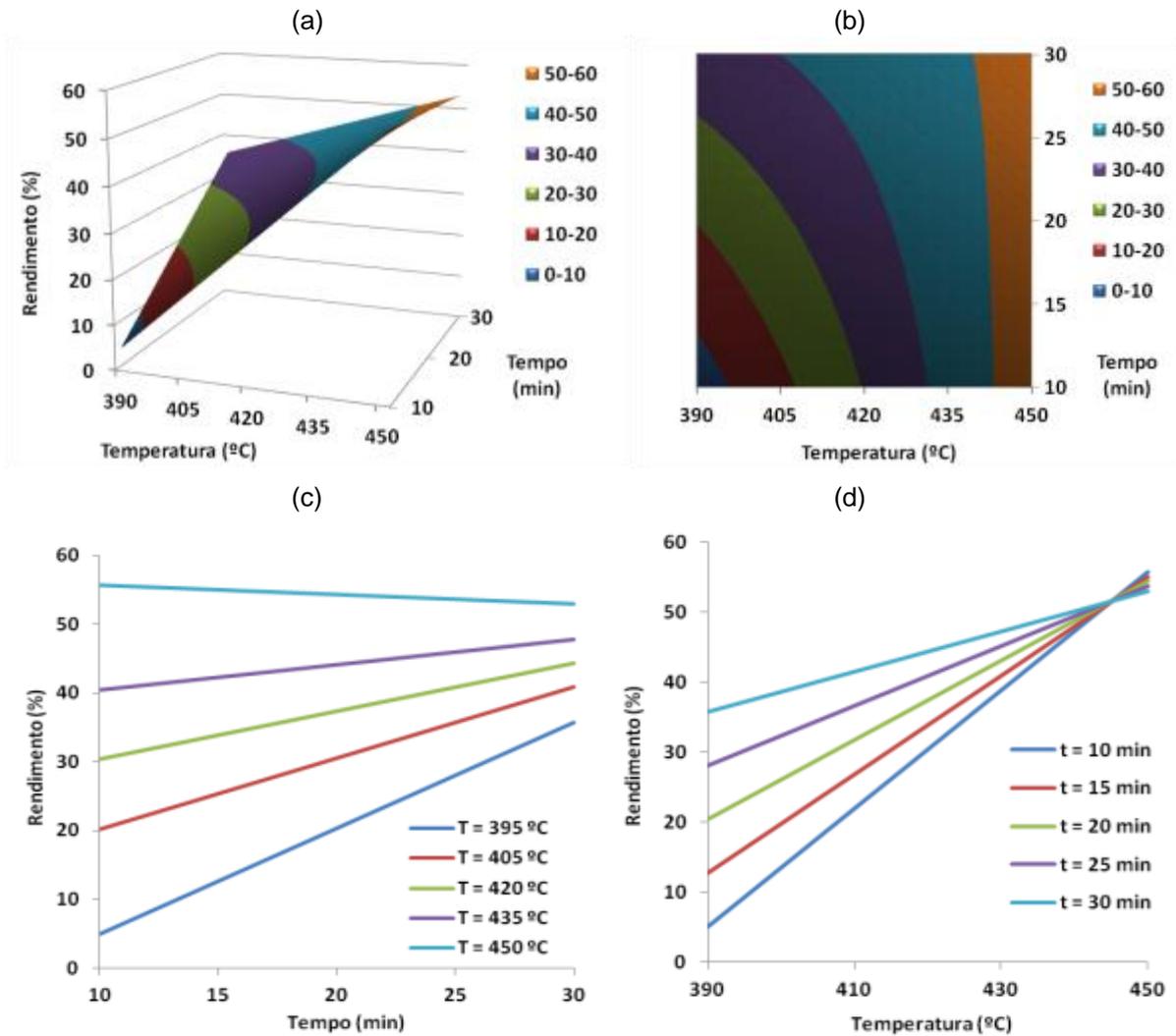


Figura A.60: Líquidos decantados pelo modelo linear. Pressão inicial: 1,0 MPa.