



---

## RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS CLORADOS E ENERGIA A PARTIR DE RESÍDUOS CONTENDO PVC

---

Castro, A., CVR – Centro para a Valorização de Resíduos, CT2M/Universidade do Minho – Portugal -  
[acastro@cvresiduos.pt](mailto:acastro@cvresiduos.pt)

Vilarinho, C., CT2M/Universidade do Minho – Portugal – [candida@dem.uminho.pt](mailto:candida@dem.uminho.pt)

Soares, D., CT2M/Universidade do Minho – Portugal – [dsoares@dem.uminho.pt](mailto:dsoares@dem.uminho.pt)

Castro, F., CT2M/Universidade do Minho – Portugal – [fcastro@dem.uminho.pt](mailto:fcastro@dem.uminho.pt)

### Introdução

Os resíduos são considerados uma fonte atrativa para a produção de energia, principalmente os de base polimérica. Várias são as técnicas de valorização térmica e energética, como a pirólise, que constituem alternativas com elevado potencial no que concerne à produção de combustíveis alternativos e energia. Estas técnicas, quando aplicadas a resíduos, favorecem a formação de produtos com valor acrescentado. A utilização de resíduos como matéria-prima é uma das mais-valias associadas ao processo, constituindo uma alternativa à sua eliminação em aterro sanitário através do reaproveitamento dos mesmos em processos energéticos.

Quando está considerado um processo de tratamento térmico, a presença de PVC, um composto com 56.7% de cloro na sua composição, pode comprometer a integridade ambiental, em consequência da formação de ácido clorídrico, gás de cloro e dioxinas, bem como provocar a corrosão dos materiais constituintes dos equipamentos utilizados. Assim, uma possível solução para o seu tratamento consiste na remoção do cloro contido na molécula de PVC, recorrendo a um processo de pirólise a baixa temperatura, a montante de um processo de valorização energética.

O interesse no desenvolvimento deste processo resulta do facto desta tipologia de resíduo apresentar grande potencial para valorização energética, possível através de um processo de pirólise aplicado ao material (resíduo carbonoso) obtido após a remoção do cloro nele contido. O presente trabalho contemplou o estudo do processo de remoção do cloro contido nos resíduos com PVC na sua constituição, através da técnica de pirólise a baixa temperatura, com recuperação do cloro através da sua fixação na forma de solução aquosa de ácido clorídrico ou, alternativamente, na forma de cloreto de cálcio ou sódio.

Posteriormente, o resíduo carbonoso desclorado resultante é submetido a um processo de valorização energética, produzindo-se um gás de elevado poder calorífico, com consequente potencial de aplicação. Com este processo, a aplicação do tratamento constitui uma alternativa à deposição em aterro



deste tipo de resíduos, solução de menor prioridade em termos de política ambiental. Paralelamente, promovendo a redução dos custos inerentes à sua gestão, com vantagens económicas expectáveis.

## Resultados e Discussão

A remoção do cloro, dos resíduos que contenham PVC na sua composição, é um passo incontornável antes de qualquer processo térmico de valorização energética, para evitar os efeitos deletérios, associados à libertação de cloro com a vantagem adicional da possibilidade de recuperação de energia e dos compostos clorados a partir desta tipologia de resíduos. Como resultado da decomposição de PVC, de acordo com a equação (I), é produzida uma fração polimérica com elevado valor energético (Castro, A. et al. 2012):



Considerando a análise termogravimétrica, pode-se assumir que a degradação do PVC ocorre entre a temperatura de 200 e 400 °C (Zevenhoven, R. et al. 2002, McNeil, I. et al. 1995 e Karayildirim, T. et al. 2006). Com base nesta gama de temperaturas, foi desenvolvido um modelo cinético representativo da decomposição térmica do PVC, com base na sua descloração. Foram realizados ensaios de DTA/TGA, a diferentes temperaturas entre 250 e 400 °C. Os ensaios realizados indicaram uma reação de descloração de primeira ordem com uma energia de ativação de  $133\,800 \pm 800$  J/mol.

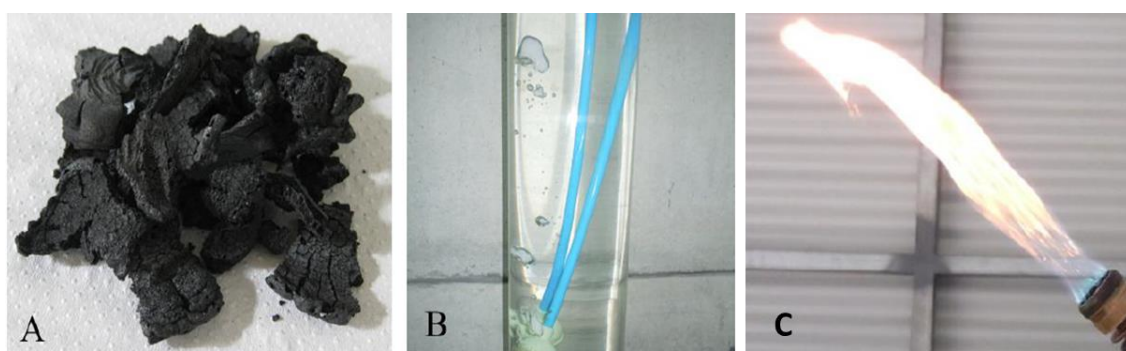
Com base nos resultados obtidos no DTA/TGA, a decomposição térmica do PVC foi validada em instalação piloto (Figura 1).



**Figura 1.** Fotografia a 360 ° da instalação piloto. A – Medidor de pressão no interior do reator, B – Medidor de pressão nas colunas, C – Medidor de pH no interior da coluna, D – Recetores de sinal dos medidores de pH, E – Caudalímetro da coluna de limpeza do gás de síntese, F – Controlador de dados e G – Caudalímetro da primeira coluna de fixação.



Os ensaios realizados na instalação piloto contemplaram a execução de duas fases distintas. A primeira fase, pirólise a baixa temperatura, que ocorre a 400 °C, é realizada com o intuito de promover a quebra da ligação química C-Cl da molécula de PVC existente na amostra de resíduo. A segunda fase, de valorização energética, a 800 °C, pretende a valorização da fração desclorada remanescente do processo de pirólise a baixa temperatura. Os produtos de reação obtidos na primeira fase foram um ácido clorídrico concentrado e um resíduo rico em carbono (Figura 2), este resíduo carbonoso, com 89 % de carbono, corresponde a uma taxa de descloração de 99.9 % do resíduo inicial. Na fase de valorização energética, foi obtido um gás de síntese rico maioritariamente em hidrogénio, com 40 %, (Tabela 1), com elevado valor combustível (Figura 2).



**Figura 2.** Fotografia dos dois produtos de reação obtidos no final da fase de degradação térmica do PVC através de processo de pirólise a baixa temperatura: A – Resíduo rico em carbono e B – HCl e no final da fase de valorização energética da fração desclorada: C – Queima do gás de síntese produzido.

**Tabela 1.** Composição do gás produzido (% em volume) durante a etapa de valorização do resíduo carbonoso sem cloro, a 800 °C.

	800 °C
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	40,0
<b>CO (%)</b>	17,0
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	5,0
<b>CH<sub>4</sub> (%)</b>	11,0
<b>H<sub>2</sub>O (%)*</b>	11,8

\* Obtido através de cálculo

A fixação do cloro libertado durante a pirólise é promovida no interior de colunas de fixação onde o gás produzido é feito borbulhar em solução aquosa, formando HCl, CaCl<sub>2</sub> ou NaCl, dependendo da composição da solução aquosa presente no interior das colunas. O gás libertado percorre cada uma das três colunas de fixação, sendo cada vez mais pobre em cloro à medida que as atravessa. A solução, por sua vez, fica cada vez mais ácida, uma vez que o cloro, é aprisionado à medida que sobe na coluna, verificando-se que apenas o que permanece em *headspace* é transferido para a coluna de fixação seguinte.

## Conclusão

O tratamento do resíduo com PVC na sua constituição contempla a associação de duas fases distintas. Através de processo de pirólise a 400 °C, foi promovida a decomposição térmica da molécula de PVC. No final do processo de pirólise a 400 °C, recuperou-se o cloro libertado e obteve-se um resíduo carbonoso como produtos de reação. Este resíduo, rico em carbono apresenta ótimo potencial para ser valorizado energeticamente. A 800 °C, após a valorização energética do resíduo carbonoso previamente desclorado, obteve-se como produto de reação um gás de síntese com elevado potencial energético. Este gás de síntese produzido é predominantemente rico em hidrogénio (40%).

O cloro libertado durante o processo de pirólise a baixa temperatura foi aprisionado em colunas de fixação e recuperado na forma de ácido clorídrico, cloreto de cálcio ou de sódio, dependendo da solução em que foi feito borbulhar, água, óxido de cálcio ou hidróxido de sódio, respetivamente. Este facto torna esta via atrativa no que concerne aos benefícios ambientais associados, evitando os efeitos deletérios das emissões de compostos tóxicos para a atmosfera.

A implementação do processo integral apresentado para o tratamento e valorização energética de resíduos com PVC na sua composição, apresenta inúmeras vantagens, uma vez que promove a formação de três produtos de reação com valor acrescido. Um ácido clorídrico concentrado, um resíduo carbonoso rico em carbono, que pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de calor e, por último, um gás de síntese rico em hidrogénio com capacidade de substituição do gás natural.

## Referências

- Castro, A., Soares, D., Vilarinho, C., Castro, F. Kinetics of thermal de-chlorination of PVC under pyrolytic conditions. *Waste Management*, 32, 5, 847-851, 2012.
- Karayildirim, T., Yanik, J., Yuksel, M., Saglam, M., Vasile, C., Bockhorn, H. The effect of some fillers on PVC degradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75, 112-119, 2006.
- McNeil, I., Memetea, L., Cole, W. A study of the products of PVC thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability* 49, 181-191, 1995.
- Zevenhoven, R., Axelsen, E., Hupa, M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC. *Fuel* 81, 507-510, 2002.