



André Jorge Agostinho Henriques

Licenciado em Engenharia do Ambiente

**Produção de Combustíveis Líquidos por
Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos
e Óleos Vegetais**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Professora Doutora Paula Costa
Co-orientador: Professora Doutora Margarida Gonçalves

Júri:

Presidente:	Prof ^a Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando
Arguente:	Doutora Ana Cristina Ramos de Oliveira Justino
Vogal:	Prof ^a Doutora Paula Alexandra da Conceição Costa
Vogal:	Prof ^a Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves

Produção de Combustíveis Líquidos por Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e Óleos Vegetais

© André Jorge Agostinho Henriques

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

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

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Paula Costa, orientadora deste trabalho, pelo acompanhamento próximo, pela disponibilidade que sempre demonstrou e pela criteriosa revisão efectuada.

À Professora Doutora Margarida Gonçalves, co-orientadora deste trabalho, igualmente pelo estreito acompanhamento, disponibilidade total e também pela revisão criteriosa por si realizada.

À Professora Doutora Benilde Mendes e ao Professor Doutor Nuno Lapa, pela oportunidade de realizar este mestrado, quem em tudo atingiu as minhas expectativas.

Ao João Pelica e Pedro Branco, do DCTB (FCT) e UEZ (LNEG) respectivamente, pelo enorme e fulcral apoio nos procedimentos experimentais, sem eles não teria sido possível.

A todos os meus colegas do MEBE, em especial ao Bruno Catela e Diogo Falcão.

Aos meus pais, irmã, cunhado, avós e restante família, em especial ao meu sobrinho Miguel.

A todos os meus amigos.

Aos meus colegas da QDATA, em especial à Marta Pinto, que sempre se mostrou receptiva às minhas constantes limitações de horário nos últimos meses, o que facilitou em muito a realização desta dissertação.

À Karina Guinard por tudo.

RESUMO

Actualmente as sociedades dependem fortemente do consumo de energia para as diversas actividades quotidianas, como a produção de electricidade e combustíveis líquidos para o sector dos transportes. Devido ao previsível crescimento demográfico das economias emergentes, o seu consumo será cada vez superior, sendo a maioria da energia utilizada obtida através de fontes fósseis, como o petróleo, carvão e gás natural, o que traz problemas ambientais, geopolíticos e económicos.

O aproveitamento dos resíduos produzidos pelas sociedades através de conversões termoquímicas para a produção de combustíveis líquidos assume-se como uma solução para a problemática energética no sector dos transportes, dando igualmente uma resposta eficaz à cada vez maior quantidade de resíduos gerados.

O presente trabalho teve como principal objectivo o estudo da influência de óleo de colza no processo termoquímico de pirólise de mistura de polímeros, no sentido de identificar as suas implicações na produção de combustíveis líquidos.

O óleo de colza e os polímeros foram sujeitos a pirólise com uma pressão inicial de 0,41 MPa, durante 30 minutos a 400°C, tendo sido estudada a influência da presença do referido óleo misturado com os polímeros individualmente e em mistura, o efeito do aumento da sua massa nas matérias-primas e o efeito da atmosfera de reacção, comparando-se a pirólise e hidrogenação em iguais condições.

A presença do óleo de colza conduziu à obtenção de menores rendimentos líquidos, em comparação com a utilização dos polímeros individualmente, já a sua adição em relação à mistura de PE, PE e PP, traduziu-se num comportamento intermédio dos polímeros utilizados, com maior influência do PE (maior percentagem na mistura) e do PS (maior rendimento de bio óleo). O aumento mássico da razão óleo de colza/mistura de polímeros diminui o rendimento de produtos sólidos e aumentou o de bio óleo, que se verificou ter um gama mais ampla de pontos de ebulição e número de carbonos nas suas cadeias, a influência da referida razão diminui a quantidade de alcanos na fracção gasosa. A composição da fase líquida da hidrogenação demonstrou uma maior abundância de compostos mais pesados, comparativamente com a pirólise.

Palavras-chave: Pirólise, plásticos, óleo vegetal, resíduos

ABSTRACT

Currently societies depend heavily on energy consumption for various daily activities, such as production of electricity and liquid fuels for the transport sector. Due to expected population growth of emerging economies, their consumption is increasingly higher, most of all obtained from fossil fuels such as oil, coal and natural gas, which brings environmental, geopolitical and economic problems.

The recovery of waste produced by modern societies via thermochemical conversion for the production of liquid fuels is assumed as one solution to the energy problem in the transport sector, also giving an effective response to the increasing amount of waste generated.

This work aimed to study the influence of rapeseed oil in the thermochemical process of pyrolysis of the polymer mixture, in order to identify their implications for the production of liquid fuels.

The rapeseed oil and the polymers were subjected to pyrolysis with an initial pressure of 0.41 MPa for 30 minutes at 400 ° C, having been studied the influence of the presence of the oil mixed with the polymers individually and in combination, effect of increased mass in the raw materials and the effect of reaction atmosphere, comparing the pyrolysis and hydrogenation under similar conditions.

The presence of rapeseed oil led to the obtainment of lower liquid yields compared to polymers used individually, and their addition to the mixture over PE, PE and PP, became into an intermediate behavior of the polymers used, more influence by the PE (the highest percentage in the mixture) and PS (higher yield of bio oil). The increased mass ratio of rapeseed oil / polymer mixture decreases the yield of solid products and increased bio oil, which was found to have a wider range of boiling points and number of carbons in their chains, the influence of the ratio also decreases the amount of alkanes in gaseous fraction. The liquid phase composition of the hydrogenation demonstrated a greater abundance of the heavier compounds as compared to pyrolysis.

Keywords: Pyrolysis, plastics, vegetable oil, waste

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1.	Justificação do Trabalho	1
1.1.	Enquadramento energético	1
1.1.1.	Mundo	1
1.1.2.	Portugal	2
1.2.	Dependência energética de derivados de petróleo e problemas associados.....	4
1.3.	Objectivos e motivação	6
1.4.	Organização do trabalho	6
2.	Revisão bibliográfica.....	7
2.1.	Biocombustíveis	7
2.2.	RSU.....	7
2.2.1.	RSU em Portugal.....	8
2.3.	Métodos de valorização de resíduos	8
2.3.1.	Reciclagem	8
2.3.2.	Incineração	8
2.3.3.	Depósito em aterro.....	8
2.3.4.	Valorização orgânica	9
2.4.	Tecnologias de conversão termoquímicas de biomassa	9
2.4.1.	Combustão.....	9
2.4.2.	Gasificação	10
2.4.3.	Liquefacção	10
2.4.4.	Pirólise.....	10
3.	Pirólise.....	21
3.1.	Matérias-primas utilizadas.....	25
3.1.1.	PS	25
3.1.2.	EPDM.....	26
3.1.3.	PE.....	27
3.1.4.	PP	28
3.1.5.	Mistura de polímeros	28

3.1.6.	Óleo de colza	31
3.1.7.	Outros óleos vegetais	33
3.1.8.	Mistura de polímeros com biomassa ou resíduos	34
3.2.	Hidrogenação.....	36
4.	Métodos.....	37
4.1.	Caracterização dos produtos utilizados	37
4.2.	Ensaio experimentais	38
4.3.	Método experimental	38
4.4.	Análise dos produtos obtidos	40
4.4.1.	Produtos gasosos.....	40
4.4.2.	Produtos líquidos	41
4.4.3.	Produtos sólidos.....	42
5.	Discussão.....	45
5.1.	Condições de pirólise ou hidrogenação	45
5.2.	Rendimento dos produtos da conversão termoquímica.....	46
5.2.1.	Pirólise de misturas de óleo de colza com um único polímero.....	47
5.2.2.	Pirólise de misturas de óleo de colza com vários polímeros	49
5.2.3.	Efeito do aumento da razão mássica óleo/mistura de polímeros	51
5.2.4.	Efeito da atmosfera de reacção	52
5.3.	Análise dos produtos gasosos	53
5.3.1.	Efeito do tipo de polímeros.....	53
5.3.2.	Efeitos da mistura de polímeros.....	55
5.3.3.	Efeito do aumento da razão óleo/mistura de polímeros.....	56
5.3.4.	Efeito da atmosfera de reacção	57
5.4.	Rendimento de destilação	58
5.4.1.	Efeito do tipo de polímero	58
5.4.2.	Efeito da mistura de polímeros	59
5.4.3.	Efeito do aumento da razão óleo/mistura de polímeros.....	60
5.4.4.	Efeito da atmosfera de reacção	61

5.5.	Caracterização dos produtos líquidos	62
5.5.1.	Efeito do tipo de polímero	62
5.5.2.	Efeito da mistura de polímeros	64
5.5.3.	Efeito do aumento da razão óleo/mistura de polímeros.....	65
5.5.4.	Efeito da atmosfera de reacção	66
6.	Conclusão	67
7.	Bibliografia.....	69
8.	Anexos.....	75
8.1.	Cromatograma da fracção “leve” do ensaio de óleo de colza e EPDM.....	75
8.2.	Cromatograma da fracção “pesada” do ensaio de óleo de colza e EPDM.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1:	Consumo de energia primária por regiões, 2010-2035.	1
Fig. 1.2:	Consumo de energia primária no mundo por fonte energética, 2010.....	2
Fig. 1.3:	Consumo de energia em Portugal, 2005-2011.	3
Fig. 1.4:	Percentagem de potência instalada a partir de FER em Portugal Continental, 2011 (Valores provisórios).....	3
Fig. 1.5:	Taxa de crescimento média anual de instalação de FER em Portugal, 2004-2011.....	4
Fig. 2.1:	Produção de plásticos, 1950-2011	13
Fig. 2.2:	Produção mundial de plásticos por região, 2011.....	13
Fig. 2.3:	Consumo de plásticos por segmento na Europa, 2011	14
Fig. 2.4:	Consumo de plásticos por polímero na Europa, 2011.....	14
Fig. 2.5:	Resíduos plásticos na EU-27 per-capita, 2007.....	15
Fig. 2.6:	Quantitativos de óleos vegetais na EU-27, 2012.....	17
Fig. 2.7:	Produção mundial de óleo vegetal, 2012	18
Fig. 2.8:	Produção de óleos vegetais por região, 2012.....	18
Fig 3.1:	Estrutura do monómero de PS	26
Fig 3.2:	Estrutura do monómero de EPDM.....	26
Fig 3.3:	Estrutura do monómero de PE	28
Fig 3.4:	Estrutura do monómero de PP	28
Fig 3.5:	Produção de óleo de colza por região, 2011.....	32
Fig 4.1:	Esquema de instalação de pirólise.....	39
Fig 5.1:	Ensaio com 100g de PS e 150g de Óleo, durante 30min, a 400°C e com uma pressão inicial de 0,41 MPa	46
Fig 5.2:	Rendimentos dos produtos dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS, PE e PP	47
Fig 5.3:	Rendimento dos produtos da pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP, e com uma mistura PS+PE+PP	49
Fig 5.4:	Comparação do rendimento dos ensaios de pirólise do óleo de colza com a mistura de PS+PE+PP, com uma média ponderada teórica	50

Fig 5.5: Rendimento dos produtos dos ensaios de óleo de colza e mistura PS+PE+PP, por razão mássica óleo de colza/mistura de polímeros	51
Fig 5.6: Comparação dos rendimentos dos produtos do óleo de colza e mistura de PS+PE+PP, em condições de pirólise e hidrogenação	52
Fig 5.7: Constituição da fracção gasosa dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP..	53
Fig 5.8: Constituição da fracção gasosa combustível dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP	54
Fig 5.9: Constituição da fracção gasosa da pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente, e em mistura	55
Fig 5.10: Constituição da fracção gasosa combustível da pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente, e em mistura	55
Fig 5.11: Constituição da fracção gasosa da pirólise do óleo de colza com a mistura dos polímeros PS+PE+PP, em diferentes razões mássicas óleo/misturas de polímeros	56
Fig 5.12: Constituição da fracção gasosa combustível da pirólise do óleo de colza com a mistura dos polímeros PS+PE+PP, em diferentes razões mássicas óleo/misturas de polímeros	56
Fig 5.13: Constituição da fracção gasosa da pirólise do óleo de colza com uma mistura dos polímeros PS+PE+PP, em condições de pirólise e hidrogenação	57
Fig 5.14: Rendimento mássico de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS, PE e PP individualmente	58
Fig 5.15: Rendimento mássico de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente e em mistura	59
Fig 5.16: Rendimento de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com uma mistura de polímeros PS+PE+PP, em diferentes razões mássicas óleo/mistura de polímeros	60
Fig 5.17: Rendimento de destilação dos ensaios do óleo de colza com uma mistura dos polímeros PS+PE+PP, em condições de pirólise e hidrogenação	61
Fig 5.18: Análise de fracção “leve” de destilação por GC-FID, dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS, PE e PP individualmente	62
Fig 5.19: Análise da fracção “pesada” de destilação por GC-FID dos ensaios do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS e PE individualmente	63
Fig 5.20: Análise da fracção “leve” de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente e em mistura	64

Fig 5.21: Análise da fracção “leve” de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com uma mistura de polímeros PS+PE+PP, por razão mássica óleo/mistura de polímeros	65
Fig 5.22: Análise da fracção “leve” de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com uma mistura de polímeros PS+PE+PP, em contexto de pirólise e de hidrogenação	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Exemplos de polímeros termoplásticos e termoendurecíveis.....	12
Tabela 3.1: Utilização dos produtos de pirólise.....	21
Tabela 3.2: Efeitos dos parâmetros de pirólise.....	23
Tabela 3.3: Principais características dos diferentes reactores de pirólise.....	24
Tabela 3.4: Composição do óleo de colza.....	31
Tabela 4.1: Caracterização dos resíduos de PS, PE e PP.....	37
Tabela 4.2: Análise elementar dos resíduos de EPDM utilizados.....	38
Tabela 5.1: Condições dos ensaios de pirólise e de hidrogenação realizados.....	45

ÍNDICE DE UNIDADES

Mtep – Mega toneladas equivalentes de petróleo

Gtep – Giga toneladas equivalentes de petróleo

MW – Megawatt

ppm – Partes por milhão

ppb – Partes por bilião

mm – Milímetro

Kg/hab.ano – Quilogramas por habitante em cada ano

MJ/m³- Mega Joules por metro cúbico

°C – Grau Celsius

°C/s – Grau Celsius por segundo

s – Segundo

mmHg – Milímetros de Mercúrio

m³/h – Metros cúbicos por hora

m/m – Massa por massa

mL/min – Mililitros por minuto

rpm – Rotações por minuto

g – Grama

dm³ – Decímetro cúbico

v/v – Volume por volume

MPa – Megapascal

Ton/ha – Toneladas por hectare

ml – Mililitro

1:1 – Razão um para um

°C/min – Graus Celsius por minuto

KJ/mol – Kilojoules por mol

C/H – Razão Carbono Hidrogénio

µm – Micrómetro

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

FER – Fontes de energia renovável

ENE 2020 – Estratégia Nacional para a Energia

GEE – Gases de efeito de estufa

CO₂ – Dióxido de Carbono

CH₄ – Metano

NO₂ – Óxido Nitroso

ANM – Aumento do nível médio

OPEP – Organização dos Países Produtores de Petróleo

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

BPC – Baixo Poder Calorífico

MPC – Médio Poder Calorífico

VFV – Veículos em Fim de Vida

ABS – Terpolímero Acrilonitrilo/Estireno/Butadieno

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PET – Politeraftalato de etileno

PVC – Policloreto de vinilo

PMMA – Polimetacrilato de metilo

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

EPS – Poliestireno expandido

EP – Epóxido

PF – Formaldeído fenólico

PUR – Poliuretano

PTFE – Politetraflúor etileno

UP – Resinas oliésteres insaturadas

ASPI – *American Society of Plastics Industry*

NAFTA – *North American Free Trade Agreement*

EUA – Estados Unidos da América

EU-27 – União Europeia com 27 países membros

URSS – União das Repúblicas Socialistas Soviéticas

CIS – *Commonwealth of Independent States*

SPV – Sociedade Ponto Verde

RE – Resíduos de embalagens

SIGRE – Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Embalagens

CEN – Centro Europeu de Normalização

OAU – Óleos alimentares usados

SVGOAU – Sistema Voluntário de Gestão de Óleos Alimentares Usados

ANR – Autoridade Nacional de Resíduos

PTN – Pressão e temperatura normal

EPDM – *Ethylene Propylene diene monomer*

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

UV – Ultravermelha

AC – Autoclave

GC-MS – Cromatografia gasosa por espectrometria de massa

GC-FID – Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama

PCS – Poder calorífico superior

CO – Monóxido de Carbono

LQ – Limite de quantificação

PID – Proporcional integral e derivativa

DIC – Detector de ionização de chama

DCT – Detector de condutividade térmica

DCM – Diclorometano

THF – Tetrahidrofurano

1. Justificação do Trabalho

1.1. Enquadramento energético

1.1.1. Mundo

As necessidades energéticas das atuais sociedades são muito elevadas, sendo necessária energia nas suas diversas formas para grande parte das actividades quotidianas. Com o aumento previsto da população mundial para 9 biliões em 2054 [1], com o crescimento das economias emergentes, como a China e a Índia, a procura energética será cada vez mais elevada [2].

A energia primária é definida como a energia total fornecida a uma determinada região ou país, incluído a produção endógena e a importação líquida. Como energia final entende-se o consumo de energia primária menos as perdas decorrentes de todas as operações de produção, transformação e distribuição de energia.

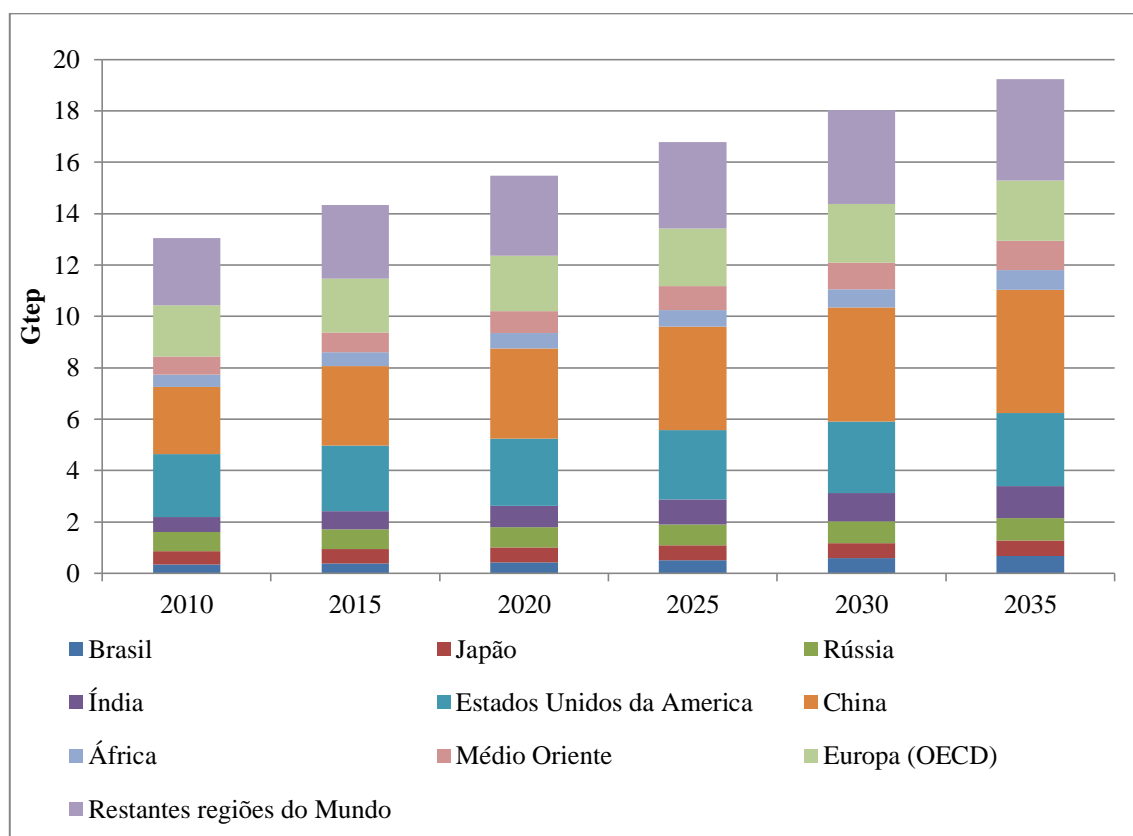


Fig. 1.1:Consumo de energia primária por regiões, 2010-2035 [3],[4]

Na Figura 1.1 é de realçar as diferenças verificadas na taxa de crescimento do consumo de energia primária prevista entre os anos de 2010 e 2035, para os países pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), que é de 0,6%, e os países não membros, com um valor de 2,3%, o

que revela o grande crescimento da procura energética por parte das economias emergentes nos próximos anos [4]. Por exemplo, a referida taxa situa-se nos 3,2% para a Índia e 3,0% no caso da China.

A origem deste consumo energético é na sua maioria derivada de produtos de origem fóssil (petróleo, gás natural e carvão), além da produção nuclear, em menor escala segue-se o aproveitamento hidroelétrico, resíduos ou biocombustíveis, produções geotérmicas, solar e eólica, entre outras [5]. De acordo com a Figura 1.2, é possível verificar que no ano de 2010, o consumo de energia primária de origem fóssil no mundo foi superior a 80% [4].

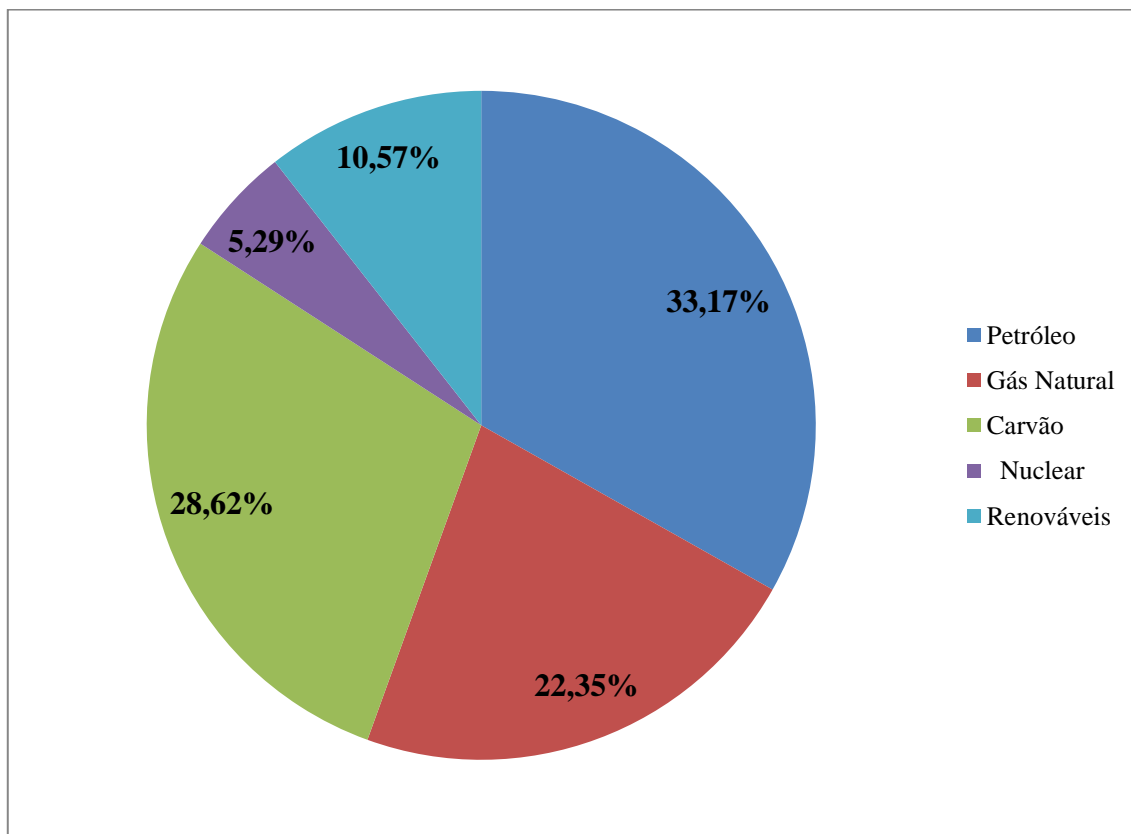


Fig. 1.2: Consumo de energia primária no mundo por fonte energética, 2010 [4]

1.1.2. Portugal

O consumo energético de Portugal tem vindo a diminuir nos últimos anos, em 2011 a energia primária cifrou-se nos 22,7 Mtep, e em consumo final, 16,9 Mtep (Figura 1.3). Para o mesmo ano, 53,8% da energia final consumida foi obtida através de produtos derivados de petróleo e a dependência energética de Portugal foi de 77,1% [6].

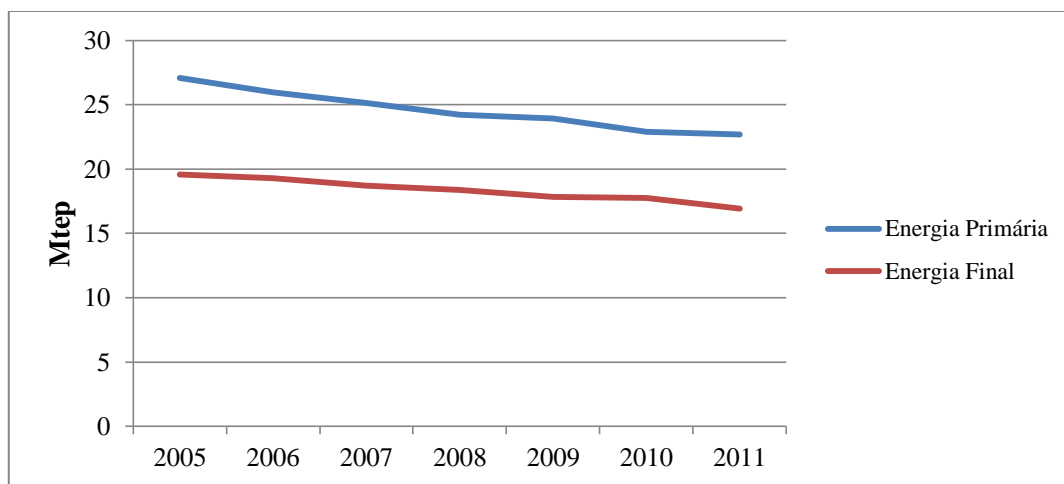


Fig. 1.3: Consumo de energia em Portugal, 2005-2011 [6]

O total de potência instalada para a produção de energia a partir de fontes de energias renováveis (FER), em Portugal Continental, no ano de 2011 (valores provisórios), situava-se nos 10.336 MW, com 53,93% e 41,78%, para a hídrica e eólica, respectivamente (Figura 1.4). A grande preponderância da vertente hídrica no panorama energético, faz de Portugal um país fortemente dependente das condições climáticas para produção de energia a partir de FER. Analisando a Figura 1.5, é possível verificar que entre o ano de 2004 e 2011, a produção de energia fotovoltaica foi a que mais cresceu em Portugal e no contexto das FER, seguida pela produção a partir da biomassa, de energia eólica e de biogás [7].

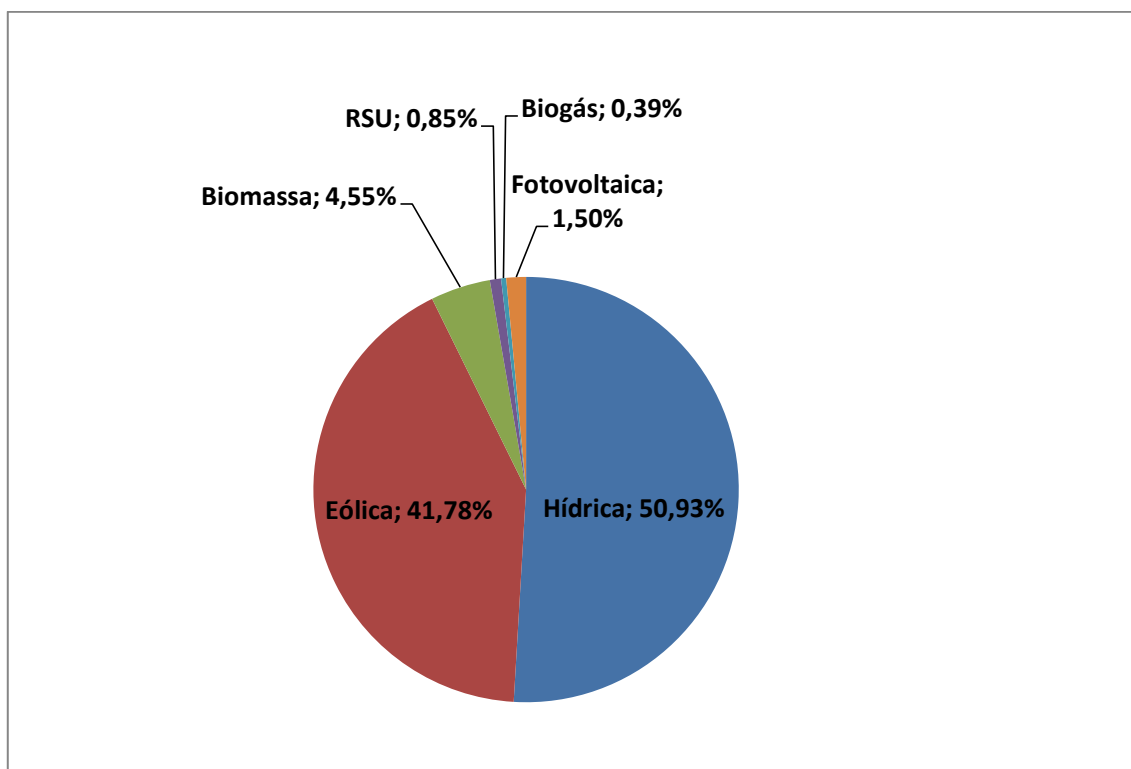


Fig. 1.4: Percentagem de potência instalada a partir de FER em Portugal Continental, 2011 (Valores provisórios [7])

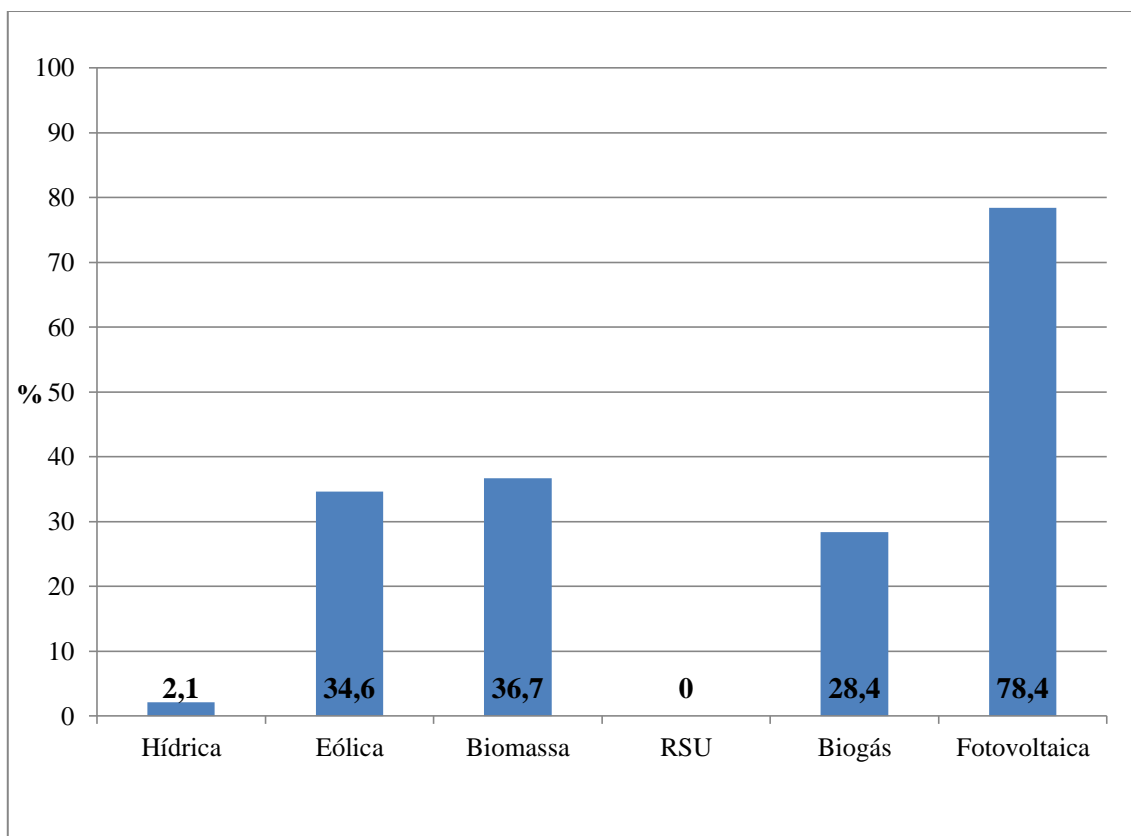


Fig. 1.5: Taxa de crescimento média anual de instalação de FER em Portugal, 2004-2011 [7]

Para o ano de 2020, prevê-se um aumento no consumo de energia, para um valor entre 20,1 e 21,7 Mtep, consoante o cenário de crescimento económico assumido, e que 46% seja obtida pelo petróleo e 27% por gás natural [6], [8].

As previsões apontam para uma diminuição da dependência energética nos próximos anos, em virtude das políticas energéticas implementadas. O objectivo é reduzir a dependência energética para 74%, alcançar 31% a partir de FER e reduzir de 20% do consumo de energia, metas para o ano de 2020, assumidas através da Estratégia Nacional para a Energia (ENE 2020) [9].

1.2. Dependência energética de derivados de petróleo e problemas associados

A grande maioria da energia utilizada na actualidade, provêm de fontes de energia fóssil, como o petróleo, carvão e gás natural. O principal problema na utilização desta fonte de energia prende-se com a libertação de gases de efeito de estufa (GEE). Os GEE propiciam um efeito natural da nossa atmosfera, o efeito de estufa, que consiste na absorção das radiações solares do espectro visível pela superfície da Terra, que são posteriormente reemitidas para o exterior, na forma de radiações infravermelhas. Este mecanismo natural, controla a temperatura no interior da atmosfera, permitindo assim que a mesma permaneça dentro de valores razoáveis. Os GEE, como o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), dióxido de azoto (NO₂), vapor de

água, entre outros, absorvem as referidas radiações, o que origina um aumento da temperatura do interior da atmosfera.

As emissões de GEE aumentaram, entre 1970 e 2004, cerca de 1,6% em cada ano, especificamente o CO₂ proveniente de combustíveis fósseis, aumentou na taxa de 1,9% por ano [10]. A concentração de CO₂ na atmosfera, no final de 2010, situava-se em cerca de 390 ppm, 39% superior à concentração na época pré-industrial. Em relação à concentração de CH₄, de um valor pré-industrial de 715 ppb, atingiu 1774 ppb em 2005 [11]. Com base em análise de testemunho de gelo, onde é possível determinar as concentrações de gases atmosféricos em épocas específicas, as concentrações de CO₂ e NH₄, ultrapassam as registadas nos últimos 650.000 anos, respectivamente de 180 a 300 ppm, e 320 a 790 ppb. Já o NO₂ aumentou do valor pré-industrial de cerca de 270 ppb para um valor próximo de 319 ppb, no ano de 2005 [12].

Associado à questão do aumento da temperatura média anual, devido às emissões de GEE, regista-se um aumento do nível médio (ANM) da água dos oceanos, que ameaça as populações que vivem em zonas susceptíveis de ficarem inundadas. O ANM da água dos oceanos é devido ao próprio aquecimento da atmosfera, pois os mesmos atuam como reguladores globais de temperatura, e, neste caso, absorvem esta energia aumentando a sua temperatura e expandindo-se. A diminuição dos blocos de gelo polares, em virtude do aumento generalizado da temperatura, é outro factor relevante para esta problemática. A média global do nível dos oceanos aumentou a uma taxa anual de 1,8 mm, entre 1961 e 2003, entre 1993 e 2003, a mesma taxa teve um valor médio de 3,1 mm. Durante todo o século XX, estima-se que o aumento tenha sido na ordem dos 170 mm [12]. Recentemente um estudo da revista “Science” documentou que entre 1992 e 2011 houve um ANM do mar em cerca de 11 mm, em virtude do derretimento do gelo das zonas da Gronelândia e Antártica [13].

A problemática dos combustíveis fósseis, está relacionada com questões geopolíticas. Oito dos doze atuais países membros da Organização dos Países Produtores de Petróleo (OPEP), estão geograficamente próximos da zona do Médio Oriente, palco de históricas tensões políticas, militares, religiosas e sociais. No final de 2011, concentravam-se 48.1% das reservas de petróleo e 38.4% de gás natural, de todo o mundo, nessa problemática região [14].

A instabilidade associada aos principais combustíveis fósseis, traduz-se numa grande volatilidade dos seus preços, o que traz problemas evidentes aos países com grande dependência dos mesmos. Com a sua depleção, outros hidrocarbonetos vão-se tornando opções economicamente viáveis, como as areias betuminosas, petróleo pesado, exploração em “offshore” profundo, xisto betuminoso, extracção polar ou líquidos de gás natural ou carvão. A exploração destes combustíveis é energeticamente mais dispendiosa e ambientalmente mais arriscada, em virtude das tecnologias ainda pouco desenvolvidas e dos locais mais remotos e difíceis de alcançar [15], [16].

É necessária uma mudança de paradigma energético, apoiada em metodologias mais sustentáveis, com base em energias com menores impactos ambientais e sociais, diversificando e aproximando os locais de produção às indústrias e às populações.

Neste enquadramento as energias renováveis surgem como a opção mais viável a fim de evitar níveis de GEE na atmosfera com interferências antropogénicas perigosas, possibilitando uma economia mais sustentável, com menor pressão nos recursos naturais e com perspectivas de aumento da qualidade de vida de toda a população mundial [17].

1.3. Objectivos e motivação

O trabalho desenvolvido visa estudar a influência de óleos vegetais na produção de combustíveis líquidos por pirólise de plásticos, um parâmetro inovador que não foi até agora estudado neste contexto. Será abordada a influência desta matéria-prima, no sentido de identificar o seu impacto na quantidade e qualidade de bio óleo e dos produtos gasosos.

A motivação para a presente dissertação, relaciona-se com a necessidade de estudos aprofundados que permitam uma mudança no paradigma energético mundial, no sentido de garantir respostas eficazes para os problemas energéticos actuais e futuros. A pirólise apresenta-se como uma possível solução devido ao seu potencial de resolução da problemática dos resíduos gerados pelas actuais sociedades, aliado à já referida resposta à questão energética actual.

1.4. Organização do trabalho

No Capítulo 1 justifica-se a elaboração do presente trabalho, através de um breve enquadramento energético mundial e nacional, bem como dos problemas associados do actual modelo energético.

No Capítulo 2 é efectuada uma revisão bibliográfica sobre os métodos de valorização de resíduos, bem como das tecnologias de conversão termoquímica utilizadas actualmente.

No terceiro capítulo é aprofundada a temática da pirólise, com enquadramento das matérias-primas utilizadas e revisão de outros trabalhos relacionados.

No Capítulo 4 é exposto o método que enquadra o presente trabalho, com a descrição detalhada dos ensaios realizados, bem como dos métodos utilizados para analisar os produtos obtidos.

No quinto capítulo são expostos, analisados e discutidos os resultados obtidos, e, por fim, no capítulo 6 são apresentados os principais resultados obtidos.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Biocombustíveis

Como biocombustíveis entende-se combustíveis líquidos ou gasosos para transporte, provenientes de biomassa, ou seja, tendo origem na fracção biodegradável dos produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), floresta e indústrias relacionadas, tal como as fracções biodegradáveis dos resíduos industriais e urbanos [18]. A directiva 2003/30/EC do Parlamento Europeu, que promove a utilização de biocombustíveis nos transportes, foi parcialmente revogada pela directiva 2009/28/EC, definindo 10% de quota de biocombustíveis, no consumo de gasolina e gasóleo, nos transportes até 2020 [19]. Estas orientações políticas europeias no âmbito energético têm como objectivo a redução da dependência energética dos países membros e a redução de emissão de GEE.

A utilização de biomassa para a obtenção de energia pode ser considerada neutra em termos de GEE, uma vez que liberta apenas os compostos que foram incorporados durante o seu desenvolvimento, ao invés dos combustíveis fósseis. A sua origem é diversificada, tal como as suas propriedades e modos de utilização, e a sua distribuição é extremamente uniforme [20].

A biomassa é uma fonte de energia renovável, que acumula a energia solar em energia química, através da fotossíntese. A sua classificação distingue-se em diferentes tipos, de acordo com a sua origem; as culturas para fins energéticos que capturam a energia solar sob a forma de biomassa, os resíduos provenientes dos procedimentos agrícolas e florestais, subprodutos orgânicos de processos industriais ou agro-industriais e resíduos orgânicos como fracções de resíduos sólidos urbanos (RSU) e lamas e estações de tratamento de águas residuais (ETAR) urbanas e industriais e resíduos provenientes da indústria alimentar.

2.2. RSU

A elevada quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) produzidos, é um dos principais problemas das sociedades atuais, perdendo-se grande parte dos recursos utilizados como matéria-prima.

Actualmente, o desafio passa por reduzir a sua quantidade, bem como aumentar o tempo de vida útil dos mesmos, o que pode acontecer por reciclagem e valorização, evitando a deposição final em aterro de produtos ainda com potencial económico ou energético.

Os resíduos provenientes de uma recolha diferenciada seguem para reciclagem, os resíduos não separados, provenientes de uma recolha indiferenciada, são encaminhados para incineração, aterro ou valorização orgânica [21].

2.2.1. RSU em Portugal

Em 2011 a produção de RSU por habitante, em Portugal Continental, foi de 487 kg por cada habitante, o equivalente a 1,3 kg produzido por cada pessoa diariamente (diminuição de 6% relativamente ao ano anterior), valor inferior à média europeia de 510 kg/hab.ano [22].

O depósito em aterro foi o destino final de 58% dos RSU produzidos em Portugal continental no ano de 2011, seguindo-se a incineração com recuperação de energia (20%), reciclagem com um valor na ordem dos 14% e, por fim, a valorização orgânica; 9% [22].

Uma outra solução para a problemática dos resíduos, passa pela recuperação de parte da sua energia intrínseca, através de tecnologias de conversão termoquímicas [23].

2.3. Métodos de valorização de resíduos

2.3.1. Reciclagem

A reciclagem é qualquer operação de valorização através da qual há um reaproveitamento dos materiais constituintes dos resíduos, em novos produtos, materiais ou substâncias para o seu fim original ou para outros fins, excluindo a valorização energética ou reprocessamento em materiais que devam ser utilizados como combustível ou em operações de enchimento [24]. O tempo de vida útil dos resíduos é prolongado e há uma diminuição na utilização de recursos naturais. Este processo é o que menos energia gasta e o que mais poupa recursos naturais, sendo facilitado quanto mais eficazes forem os sistemas de recolha selectiva e de triagem dos RSU.

2.3.2. Incineração

A incineração é a combustão directa de resíduos não tratados, que tem como objectivo a eliminação dos resíduos e a produção de energia [25]. Este processo converte resíduos combustíveis em resíduos não combustíveis ou cinzas, a elevadas temperaturas (600 a 1100°C), diminuindo o volume e massa dos produtos originais, e eliminando todos os organismos patogénicos [26].

2.3.3. Depósito em aterro

O depósito em aterro é uma instalação de eliminação de resíduos através da sua deposição acima ou abaixo da superfície natural, é a opção de eliminação de resíduos mais simples e menos dispendiosa em termos económicos e energéticos, no entanto o seu custo ambiental é elevado, com riscos ao nível de lixiviação de metais pesados e toxinas nos lençóis freáticos, e da formação de gases tóxicos e

explosivos [26]. A sua utilização tende a diminuir, devido aos seus riscos, oposição das populações locais e à necessidade de elevadas quantidades de terrenos para a sua localização.

2.3.4. Valorização orgânica

A valorização orgânica consiste na degradação aeróbia ou anaeróbia dos resíduos orgânicos até à sua estabilização, produzindo biogás e composto, passível de ser aproveitado na agricultura, melhorando a qualidade dos solos. É um processo natural, que além de poder ser utilizado ao nível de tratamento de RSU, pode ser realizado ao nível doméstico [21] [27].

2.4. Tecnologias de conversão termoquímicas de biomassa

Há vários processos de conversão termoquímica de biomassa e de resíduos, que têm como objectivo o seu aproveitamento energético, alguns já são utilizados pela humanidade desde os tempos históricos. A sua utilização em biomassa ou resíduos depende do teor de humidade, evitando-se o seu uso quando o mesmo é elevado.

2.4.1. Combustão

A combustão directa de resíduos é utilizada nos refugos, ou resíduos rejeitados, podendo os mesmos também ser encaminhados para aterro.

A combustão directa de biomassa é utilizada desde os primórdios da humanidade e tem acompanhado a sua evolução desde sempre, para a obtenção de energia térmica para diversos fins, como aquecimento, alimentação e produção de electricidade. A combustão directa dá-se em meio aeróbio e pode utilizar biomassa, resíduos ou ambos.

No caso da biomassa, a combustão apresenta três diferentes fases; aquecimento/secagem, pirólise/desvolatilização e combustão. Na fase de aquecimento/secagem o conteúdo de água é evaporado, na segunda fase a biomassa é degradada termicamente em gases voláteis (gases leves e hidrocarbonetos leves e pesados) e carvão vegetal, na última fase, que tem lugar a cerca de 400°C, ocorre a de combustão dos gases formados e do carvão remanescente. Os tempos de duração das fases dependem do grau de humidade, matéria volátil, tamanho das partículas temperatura e grau de mistura com o oxigénio [28].

A utilização simultânea de biomassa ou resíduos com um outro combustível, define o processo de co-combustão, assim há mistura dos dois tipos de combustível e dos seus gases de combustão. A sua utilização é mais habitual nas misturas de carvão e biomassa ou resíduos, e permite a substituição parcial deste combustível fóssil, diminuindo a emissão de GEE [25].

2.4.2. Gasificação

A gasificação de combustíveis sólidos é uma tecnologia de conversão termoquímica antiga, que foi bastante utilizada durante a 2ª guerra mundial e abandonada de seguida, sendo o seu interesse retomado após a década de 70 do século XX, em virtude da crise energética então verificada. Neste processo, a biomassa é degradada termicamente na presença de quantidades de oxigénio inferiores ao valor estequiométrico, dando como produto final um combustível gasoso, constituído por hidrogénio, monóxido de carbono, CO₂, vapor de água, metano e outros hidrocarbonetos mais pesados [28].

A gasificação é uma sequência complexa de reacções, e a importância de cada uma delas determina a composição final do gás produzido, resumidamente podem considerar-se três fases; secagem, pirólise e gasificação. O conteúdo energético do gás obtido varia entre 4-6 MJ/m³ e 10-20 MJ/m³, respectivamente de baixo poder calorífico (BPC) e médio poder calorífico (MPC), a utilização de ar atmosférico durante o processo, origina gás de BPC, quando o fornecimento de azoto é eliminado e se utiliza oxigénio puro ou um agente de gasificação dador em hidrogénio, forma-se gás de MPC [28].

2.4.3. Liquefacção

A liquefacção tem por objectivo a produção de combustíveis líquidos, que pode ocorrer por via directa ou indirecta. A liquefacção directa ocorre numa única etapa, a temperatura e pressão elevadas, formando-se espécies intermédias que podem ser estabilizados por hidrogénio. Neste processo, é vantajoso a presença de catalisador ou solvente, podendo este ser o fornecedor de hidrogénio ao sistema [29]. A liquefacção indirecta é um processo mais complexo, no qual se obtêm gás de síntese, que vai formar combustíveis líquidos pela síntese de metanol (com posterior conversão em gasolina), ou pela reacção de Fischer-Tropsch [29].

2.4.4. Pirólise

Pelo motivo de a pirólise ser o processo de conversão termoquímica abordado no âmbito do presente trabalho, a descrição mais detalhada será efectuada no Capítulo 3.

Matérias primas de pirólise

Os resíduos ou produtos utilizados em Pirólise podem ter uma proveniência muito heterogénea, como biomassa proveniente de resíduos de floresta e indústrias relacionadas, óleos vegetais, resíduos agrícolas e agro industriais, lamas de ETAR, microalgas, ou ainda RSU, resíduos plásticos, misturas de têxteis ou espumas, pneus usados ou material plástico proveniente do abate de veículos em fim de

vida (VFV). É possível utilizar misturas de diferentes origens e em diferentes proporções, que podem conter contaminantes, sendo este ponto a principal vantagem deste processo termoquímico [26].

➤ Polímeros

Como polímero, define-se um composto de elevado peso molecular, resultante da ligação covalente entre várias moléculas (monómeros) [30], os polímeros podem ser naturais, semi-sintéticos ou sintéticos:

- Polímeros naturais: São encontrados na natureza, e os seus derivados têm aplicações no ramo dos cosméticos e agroquímica. Apresentam estruturas muito complexas, pesos moleculares elevados, baixa estabilidade à elevação de temperatura e baixa tolerância à biodegradação [30]. São exemplos a borracha natural, celulose, proteínas e polissacarídeos.
- Polímeros semi-sintéticos: São obtidos a partir dos polímeros naturais, através de processos químicos, como o caso da caseína, nitrato e acetato de celulose.
- Polímeros sintéticos: São produzidos por síntese pura, a partir de monómeros.

Os polímeros sintéticos, normalmente designados por plásticos, têm hoje em dia, uma enorme importância na sociedade, a sua enorme versatilidade fez destes compostos fulcrais em todos os sectores. De acordo com as suas características, são designados por termoplásticos e termoendurecíveis:

- Termoplásticos: Amolecem por aquecimento e endurecem por arrefecimento, mantendo as suas propriedades (não ocorre nenhuma reacção química) [26], [31].
- Termoendurecíveis: Nunca amolecem ao serem aquecidos, passando directamente do estado sólido para o líquido viscoso, sofrendo degradação (ocorrem reacções químicas) [26], [31].

Na Tabela 2.1 apresentam-se alguns exemplos dos plásticos dos grupos dos termoplásticos e termoendurecíveis.

Tabela 2.1: Exemplos de polímeros termoplásticos e termoendurecíveis [26], [31]

Termoplásticos	Termoendurecíveis
Terpolímero Acrilonitrilo/Estireno/Butadieno (ABS)	Epóxido (EP)
Policarbonato (PC)	Formaldeído fenólico (PF)
Poliétileno (PE)	Poliuretano (PUR)
Politereftalato de etileno (PET)	Politetraflúor etileno (PTFE)
Policloreto de vinilo (PVC)	Resinas poliésteres insaturadas (UP)
Polimetacrilato de metilo (PMMA)	
Polipropileno (PP)	
Poliestireno (PS)	
Poliestireno expandido (EPS)	

Para tornar a reciclagem mais eficaz, foram desenvolvidos pela “American Society of Plastics Industry” (ASPI), um conjunto de códigos que caracterizam as embalagens de plástico, onde também estão descritas as suas características e aplicações (incluindo após a sua reciclagem física) [26], [32].

De acordo com a Figura 2.1, a produção mundial dos vários tipos de plásticos têm vindo a aumentar nos últimos anos, para o ano de 2011 foi cerca de 280 milhões de toneladas, com 20% dessa produção a pertencer ao continente europeu, no qual a Alemanha, Itália e França, respectivamente, são os países com maior produção [33]. De referir que, em virtude da crise económica mundial, a produção mundial decresceu de 245 milhões de toneladas em 2008, para o valor de 230 no ano seguinte, recuperando o crescimento nos anos seguintes [34].

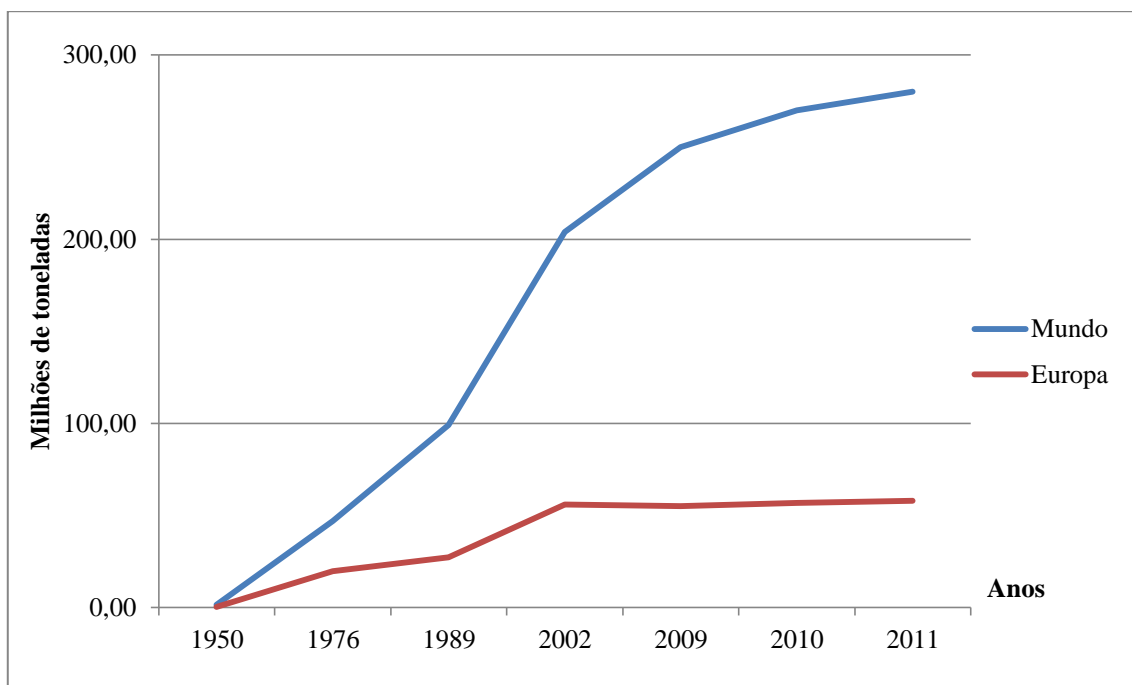


Fig. 2.1: Produção de plásticos, 1950-2011 [33]

Para o mesmo ano de 2011 (Figura 2.2), a produção mundial de produtos plásticos foi liderada pela China com 54,05 milhões de toneladas, seguida pelo conjunto de países do continente europeu e pelos países pertencentes à “North American Free Trade Agreement” (NAFTA), os Estados Unidos da América (EUA), o Canadá e o México [33].

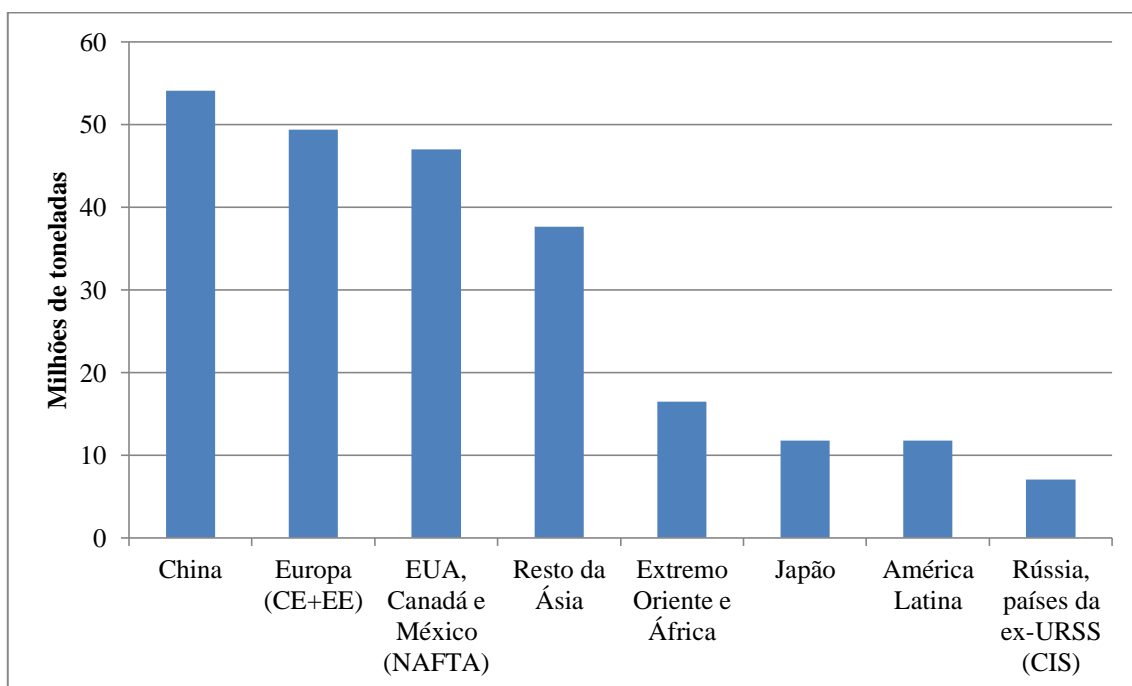


Fig. 2.2: Produção mundial de plásticos por região, 2011 [33]

De seguida (Figura 2.3) apresentam-se os valores da produção dos principais tipos de plásticos definidos pela ASPI, à excepção da designação “other”, referentes à Europa e onde se pode verificar que o sector das embalagens é o principal segmento que utiliza este material, seguindo-se pelos bens de consumo (electrodomésticos, agrícolas ou móveis), construção civil, sector automóvel e componentes eléctricos e electrónicos [33].

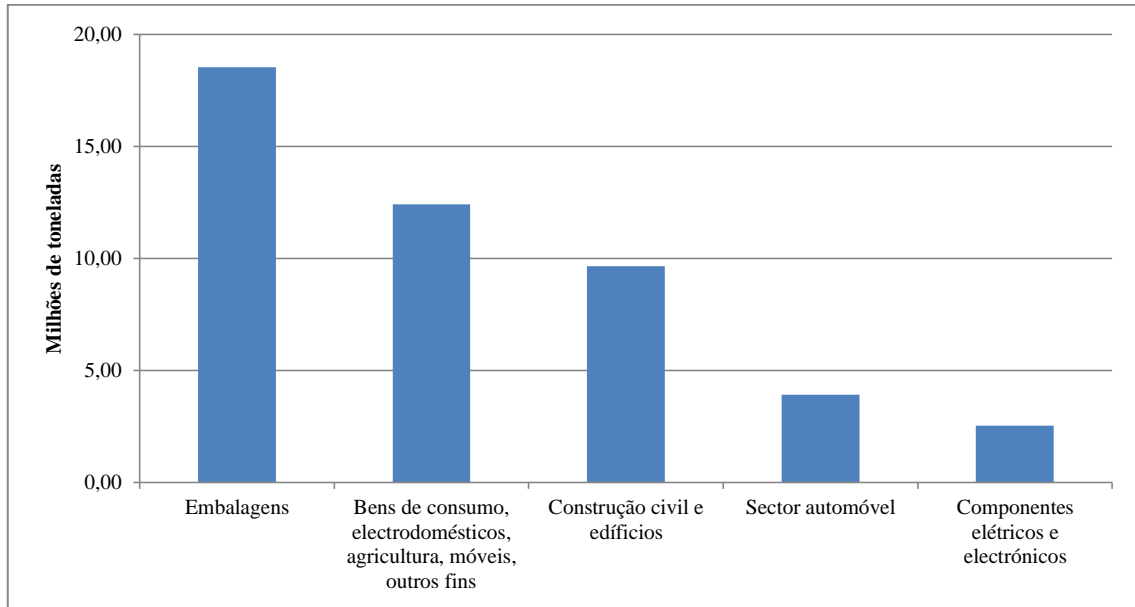


Fig. 2.3: Consumo de plásticos por segmento na Europa, 2011 [33]

Ainda de acordo com a designação da ASPI, a designação “others” foi a mais consumida na Europa em 2011, seguindo-se pelo PP, o PEBD, PEAD, PVC, resinas de PS, PUR e PET (Figura 2.4) [33].

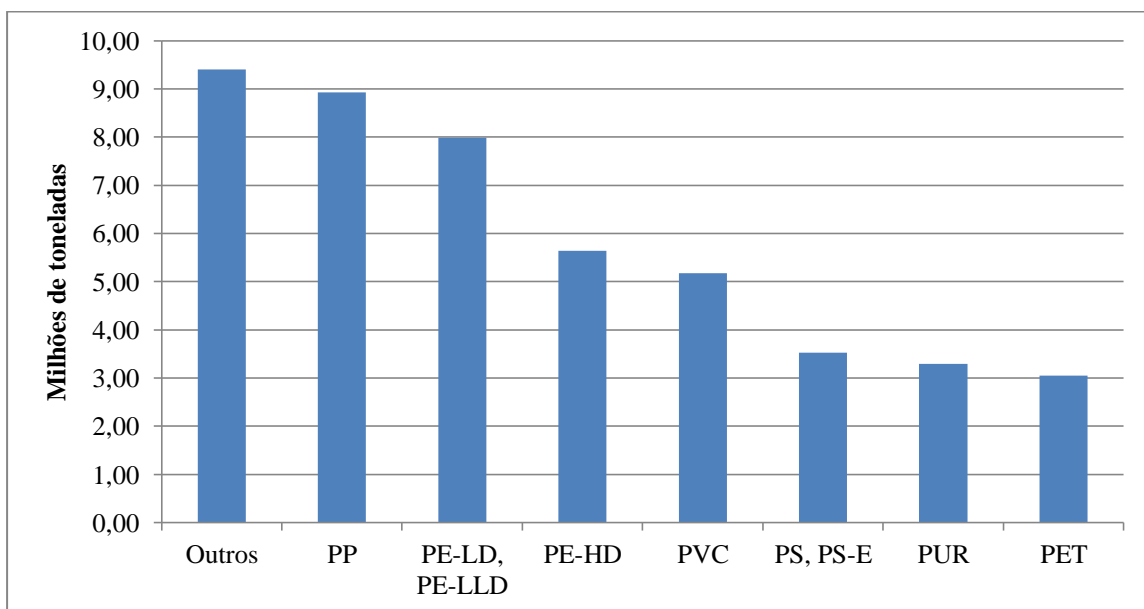


Fig. 2.4: Consumo de plásticos por polímero na Europa, 2011 [33]

➤ Valorização de resíduos plásticos

No ano de 2008, o valor de resíduos plásticos na Europa com 27 membros (EU-27), Suíça e Noruega, foi de 24,9 milhões de toneladas, com as embalagens a contribuírem com 63%, na Figura 2.5 é possível observar a quantidade dos referidos resíduos por país da EU-27 [34].

Relativamente ao destino dos resíduos de embalagens (maioritariamente plástico) no ano de 2010, na EU-27, os valores percentuais foram de 13,4% de incineração e 65,3% referentes à reciclagem, com uma tendência de aumento da reciclagem nos últimos anos [35].

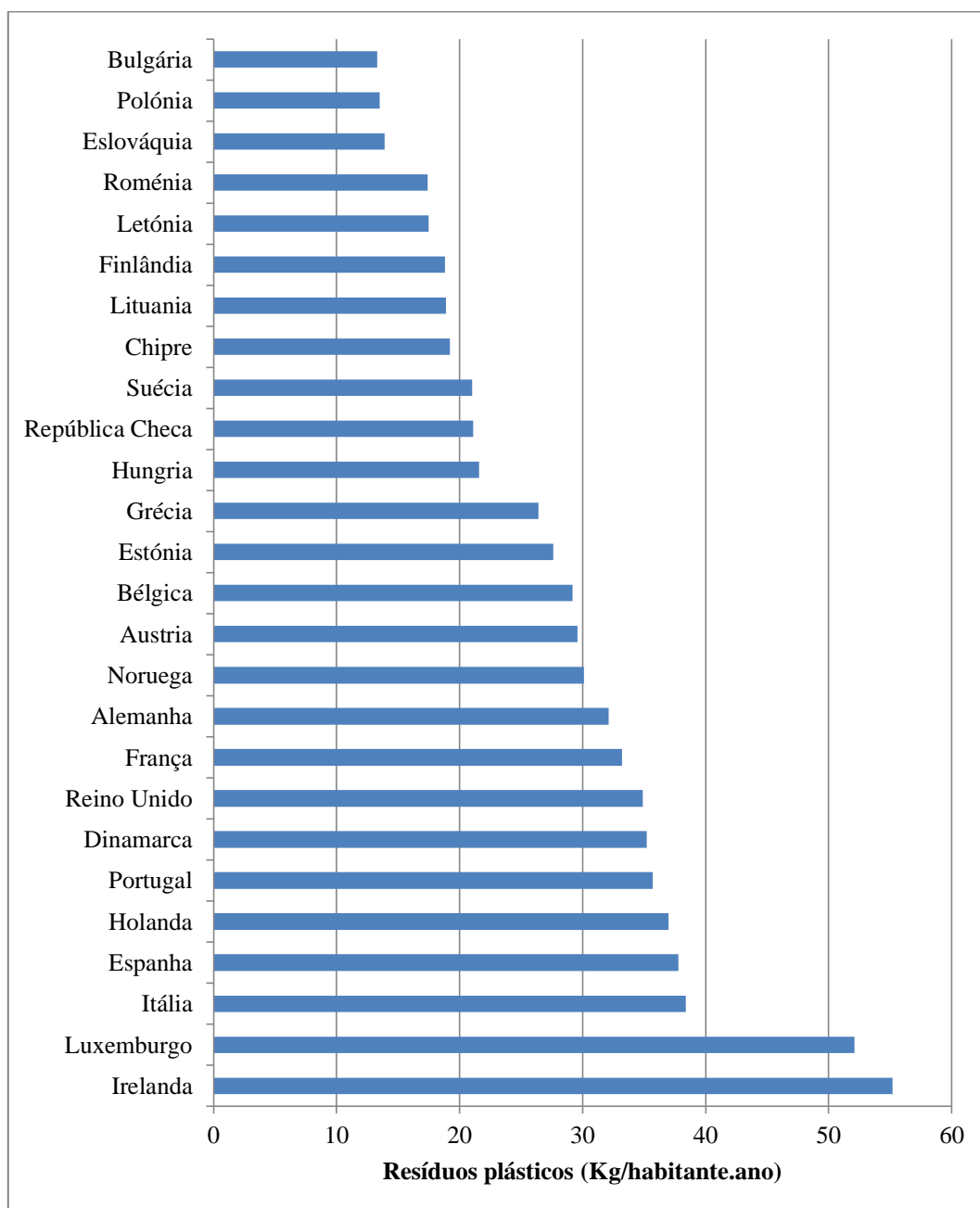


Fig. 2.5: Resíduos plásticos na EU-27 per-capita, 2007 [34]

Em Portugal a valorização de plásticos é maioritariamente por reciclagem mecânica, sendo a sua matéria-prima proveniente do sector industrial, e mais recentemente com a generalização da recolha selectiva, do sector doméstico [36].

A recolha de resíduos plásticos, juntamente com os resíduos diferenciados, está tradicionalmente ligada às entidades municipais e actualmente é efectuada por trinta sistemas municipais e autarquias em articulação com a Sociedade Ponto Verde (SPV), que efectua a sua gestão, encaminhando-os para posterior reciclagem. [36], [37], [38].

O conceito passa por uma responsabilização dos agentes económicos produtores destes resíduos, na sua recolha, que efectua pagamentos anuais às autarquias, municípios, que por sua vez celebram contractos ou acordos voluntários com a SPV, a entidade que garante a recolha, transporte e escoamentos dos mesmos às entidades produtoras de embalagens, pagando por isso às entidades municipais [39].

De modo a atingir as medidas previstas na legislação portuguesa relativamente às taxas mínimas de reciclagem de resíduos de embalagens (RE), foi criado um sistema integrado de gestão de resíduos de embalagens (SIGRE), que definiu este licenciamento específico à SPV, que efectua essa gestão através da empresa Plastval – Valorização de Resíduos Plásticos S.A., que valoriza e encaminha para junto da indústria recicladora os RE. A Plastval monitoriza a sua taxa de reciclagem, utilizando um cálculo proposto pelo Centro Europeu de Normalização (CEN) através da norma EN 13440 [36], [40], [41]:

$$\frac{\delta_1 + \delta_2}{\alpha + \beta + \gamma} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

δ_1 – Material enviado para reciclagem orgânica;

δ_2 – Material enviado para reciclagem material;

α – Quantidade de embalagens colocadas no mercado para uso único;

β – Quantidade de embalagens reutilizáveis colocadas pela primeira vez no mercado;

γ – Parte da embalagem usada que não está disponível para reciclagem, derivado a usos secundários.

De acordo com a legislação, a meta de reciclagem de RE de plástico, até ao final do ano de 2011, era de 22,5% [42]. A taxa de reciclagem, de acordo com a Plastval em 2005, foi de 16% e 14,5%, dados da SPV referentes ao ano de 2006 [36], Dados mais recentes estimam o valor de 24% no ano de 2011 [42], atingindo assim a meta definida.

Em termos gerais, a SPV foi responsável pela reciclagem de 711 mil toneladas de RE de vários materiais em 2011, com este valor a representar 78% do total destes resíduos produzidos no mesmo ano [42] e mais de 74 mil toneladas de plástico em 2012 [43].

Estes valores podem ser explicados com a crescente sensibilização ambiental da população, vasta rede de recolha diferenciada da SPV que está presente em 99,3% do território nacional [44] e criação do SIGRE, o que gera benefícios económicos e ambientais, como a não libertação de 116 mil toneladas de CO₂, um dos GEE [45].

➤ Óleos vegetais

As culturas oleaginosas como a colza, girassol, palma, soja, *jatropha*, são extremamente ricas em gordura vegetal, e têm várias aplicações. Regra geral, cada país, ou zona geográfica, utiliza a cultura que melhor se adapta às suas condições edafoclimáticas, para maximizar a sua produtividade.

Os óleos vegetais podem ser utilizados na alimentação humana ou animal, produção de energia, através da produção de biodiesel por transesterificação ou por conversão termoquímica para produção de biocombustíveis ou para fins industriais.

De acordo com a Figura 2.6, no ano de 2012, a EU-27 produziu um valor superior a 16 000 milhões de toneladas de óleos vegetais, na sua maioria utilizados na alimentação humana, seguido de usos energéticos e industriais [46].

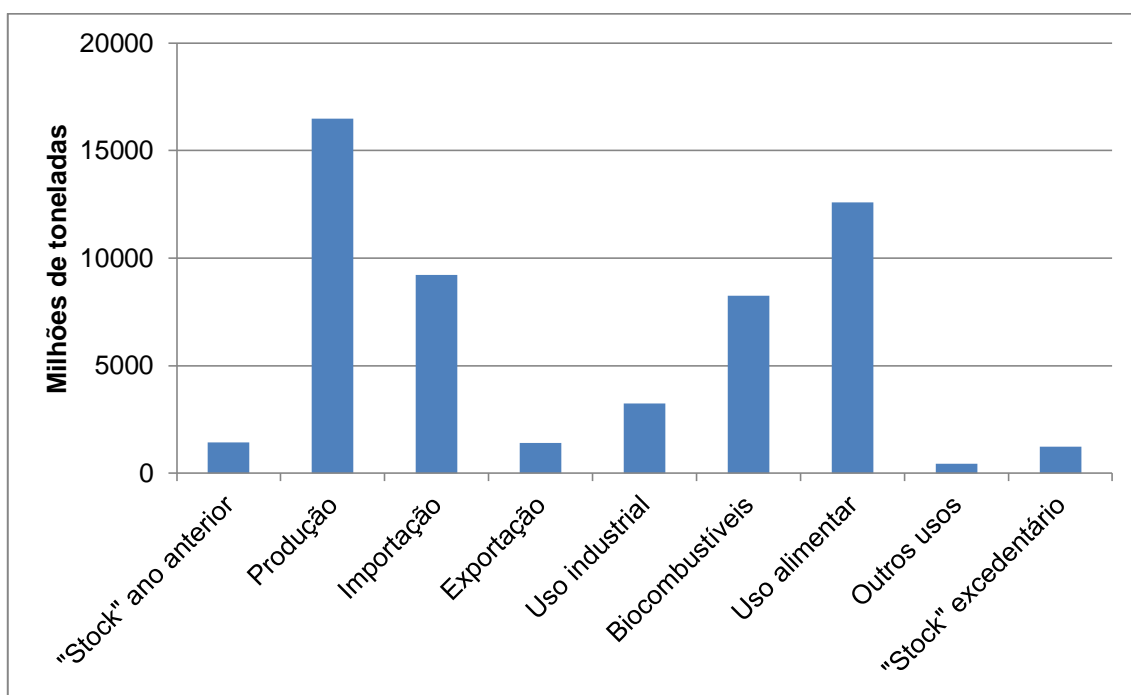


Fig. 2.6: Quantitativos de óleos vegetais na EU-27, 2012 [46]

O óleo de palma, obtido a partir do fruto da palmeira (*Elaeis guineensis*), foi o mais produzido no ano de 2012, com 34% da produção mundial, seguindo-se pelo óleo de soja com 28%, óleo de colza (15%), óleo de girassol com 9%, seguindo-se os óleos obtido da amêndoa de palma, amendoim, algodão, coco e azeite, em quantidades inferiores, tal como se pode verificar na Figura 2.7.

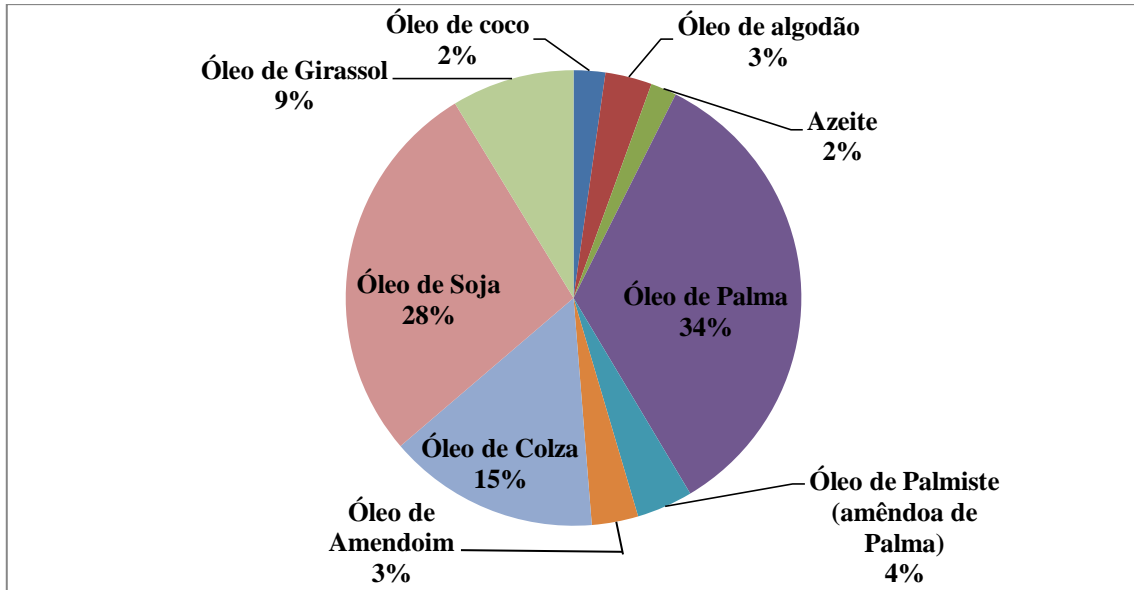


Fig. 2.7: Produção mundial de óleo vegetal, 2012 [47]

A Indonésia e a Malásia estão entre os principais países produtores de óleos vegetais, juntos produziram 87% do óleo de palma mundial em 2012 [48], a China, UE-27, EUA, Argentina e Brasil têm igualmente um peso importante neste mercado, tal como se verifica na Figura 2.8.

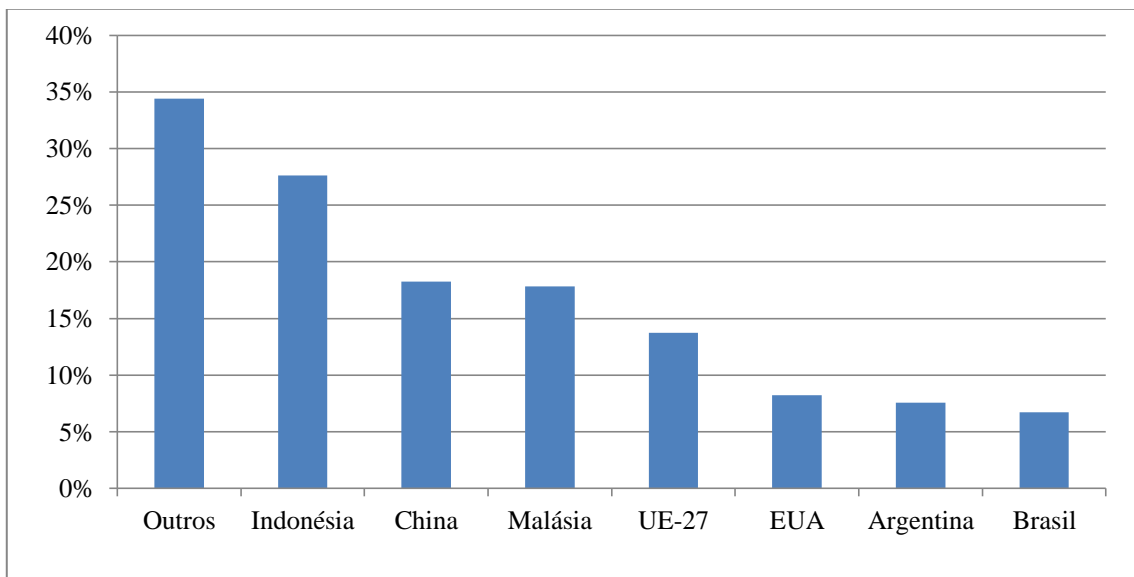


Fig. 2.8: Produção de óleos vegetais por região, 2012 [49]

➤ Valorização de OAU

A produção estimada de óleos alimentares usados (OAU) em Portugal por ano é entre 43.000 e 65.000 toneladas, com o 62% a pertencer ao sector doméstico, 37% ao ramo da hotelaria e restauração, e o restante valor, quase residual, à indústria alimentar [50].

Em 2005, foi assinado o Sistema Voluntário de Gestão de Óleos Alimentares Usados (SVGOAU), pela Autoridade Nacional de Resíduos (ANR) e associações de empresas envolvidas no ciclo de vida deste resíduo, que identificou as várias dinâmicas do sector, e culminou com legislação específica que cria um conjunto de normas, que visam a implementação de circuitos de recolha selectiva, transporte adequado, tratamento e valorização, com rastreabilidade e quantificação dos OAU [50].

A rede de recolha de OAU do sector doméstico é da responsabilidade dos municípios, havendo no entanto diversas empresas e entidades que criaram uma rede própria de “oleões”, garantido assim uma maior quantidade de recolha. Relativamente aos OAU provenientes dos sectores da restauração e hotelaria, são as próprias entidades produtoras do resíduo, as responsáveis pelo seu correto encaminhamento [50].

Os OAU se não forem tratados ou valorizados correctamente, podem originar elevados prejuízos ambientais, como no caso da sua deposição directa nos meios naturais. A sua valorização energética mais usual é a produção de biodiesel (ésteres metílicos), através da reacção de transterificação, o biocombustível resultante deverá estar dentro de determinados parâmetros, para que não ocorram problemas nos motores de combustão que o utilizem.

A utilização directa dos OAU traz problemas aos motores, ou a outro componente adjacente ao mesmo, devido à formação de resíduos carbonosos decorrentes de uma combustão incompleta, acumulação de gordura na câmara de combustão ou desgaste provocado pelos ácidos livres [51].

Um biocombustível deverá ter propriedades semelhantes aos combustíveis fósseis, em virtude da larga maioria dos motores de combustão serem utilizados nesse sentido. Assim, um combustível deverá ter valores padronizados em relação às seguintes propriedades:

- Índice de Cetano: está relacionado com a cinética de combustão, estabilidade e às emissões de carbono [52];
- Estabilidade oxidativa: relacionada com a quantidade de ligações duplas nas cadeias de ácidos gordos, quanto maior o seu número, mais facilmente o combustível se altera em condições de aquecimento e exposição ao ar [52];
- Ponto de turvação (“cloud point”): temperatura à qual o combustível forma cristais de parafina, que são prejudiciais [52].

- Poder calorífico: quantidade de energia por unidade de massa libertada pela oxidação do combustível;
- Índice de iodo: é geralmente um indicador do nível de insaturação de um óleo, dependendo da origem do mesmo, o biodiesel produzido deve ter um teor similar ao do óleo que é proveniente [53].
- Fósforo: deve ser removido, pois alguns dos sais deste composto são emulsionantes fortes, e caso estejam presentes durante a etapa antes da neutralização da base, inibem a separação dos sabões e baixam o rendimento óleo neutro [53].
- Água: a água existente no óleo influencia negativamente a qualidade do biodiesel, a sua presença promove a hidrólise dos triglicéridos em diglicéridos, formando ácidos gordos livres, o que dificulta a separação do biodiesel e da glicerina, e reduz o rendimento do combustível nos motores [53].
- Sólidos: a remoção das partículas sólidas é efectuada por decantação, centrifugação ou filtração do óleo, caso persistam sólidos após estes procedimentos, a qualidade do biodiesel é afectada [53].
- Densidade: como relação entre a massa e o volume que a mesma ocupa, é um parâmetro que influencia a qualidade do biodiesel, e é específica de cada matéria-prima [53].
- Viscosidade: com a diminuição da temperatura os óleos tendem a tornarem-se viscosos, podendo mesmo solidificar, pondo em causa o correto funcionamento do motor, assim foi criado um teste (“cold test”) que avalia a presença de ceras no óleo, ao fim de cinco horas e meia a 0°C, devido às diferenças no clima entre as regiões mundiais, há valores limite de determinadas propriedades de acordo com a zona específica [53], [54].
- Ponto de inflamação (“flash”): temperatura a partir da qual o combustível forma uma mistura inflamável com o ar [53].

3. Pirólise

A Pirólise é utilizada desde os tempos antigos na produção de carvão vegetal pelos povos Egípcios, Gregos e Romanos, a partir de madeira, e nos processos de embalsamento e calaftagem de navios pelos Egípcios [26]. No século XVIII começou-se a produzir coque, a partir do carvão vegetal da pirólise de madeira seca, que era utilizado para aquecimento doméstico, devido ao seu elevado poder calorífico. Mais recentemente, este processo termoquímico foi utilizado na conservação de carne, no fabrico de tintas de impressão, em aplicações medicinais, na produção de ferro e aço e, no início do século XX, na produção industrial de metanol, ácido acético e acetona. Após as crises energéticas dos anos 70 do século XX, e com o aumento do preço do petróleo, ressurgiu o interesse na Pirólise, nomeadamente no bio óleo produzido, que poderia ser utilizado com combustível alternativo aos combustíveis líquidos provenientes de combustíveis fósseis.

A Pirólise, cujo termo provém da conjugação das palavras gregas que designam o fogo (“pur”) e soltar (“luo”), é a degradação térmica de materiais orgânicos na ausência de oxigénio, provocando o “cracking” das moléculas mais pesadas em moléculas de menor massa molecular [29]. Durante este processo termoquímico, é promovida a conversão dos produtos iniciais em compostos gasosos, sólidos ou líquidos, cujas utilizações estão expressas na tabela 3.1. As proporções relativas destes compostos, dependem de vários factores como o tipo de Pirólise, matéria-prima utilizada, o meio reaccional, temperatura, pressão e a utilização de catalisadores. Actualmente, o objectivo é maximizar a produção dos compostos líquidos, devido ao seu elevado valor económico e possível utilização com combustíveis ou matéria-prima na indústria.

Tabela 3.1: Utilização dos produtos de pirólise [26]

Produtos da Pirólise	Utilização
Compostos Gasosos (Gás de Síntese)	H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ e hidrocarbonetos gasosos, que podem ser usados como combustível
Compostos Líquidos (Bio óleo)	Utilizados como matéria-prima de indústria ou como combustível, de um modo directo ou por conversão
Compostos Sólidos (Resíduo Carbonoso, Carvão Vegetal ou Activado)	Usado na indústria do aço

Os mecanismos reaccionais de pirólise são extremamente complexos, e compreendem uma combinação de mecanismos químicos e físicos, mas podem ser descritos genericamente do seguinte modo [26]:

- Reacções primárias: Devido à acção térmica, as ligações originais vão se quebrando, formando radicais livres.
- Reacções secundárias com quebras de ligações: Se a pressão do ensaio não for muito elevada, os radicais livres estão diluídos (baixas pressões parciais) e podem pirolisar de novo, até formarem radicais menores e H₂, CO e CO₂. Estes radicais podem combinar-se com o H₂ e originar metano, etano, eteno, propano e outros compostos mais longos.
- Reacções secundárias com recombinação: Se os radicais livres colidirem entre si, podem recombinar-se e formar compostos estáveis de maiores dimensões, podendo originar macromoléculas.

Existem vários tipos de Pirólise, a lenta, convencional, rápida, instantânea, gasificação pirolítica e sob vácuo, que se descrevem de seguida [26], [29], [55]:

- Pirólise lenta: Utiliza-se baixas temperaturas (até 500°C), baixas velocidades de aquecimento (até 2°C/s) e tempos de residência elevados (podem ser dias). O seu objectivo é a produção de resíduo carbonoso (composto sólido), tendo sido utilizada antigamente na produção de carvão vegetal, a partir de biomassa vegetal.
- Pirólise convencional: As velocidades de aquecimento são maiores que na pirólise lenta (1 a 10°C/s), e os tempos de residência elevados, com o objectivo de maximizar a produção de compostos sólidos, como o carvão vegetal e carvão cativado.
- Pirólise rápida: As velocidades de aquecimento são superiores (10 a 200°C/s), tempos de residência baixos e temperaturas inferiores a 600°C, tipicamente os vapores são arrefecidos para condensarem e aumentar a produção de bio óleo, objectivo principal deste tipo de Pirólise.
- Pirólise instantânea: Também designada de “flash”, as velocidades de aquecimento são bastantes elevadas (superiores a 1000°C/s), os tempos de residência bastante rápidos (menores que 2s) e a temperatura é menor que 650°C. O seu objectivo é a produção de compostos líquidos.
- Gasificação pirolítica: Temperaturas e tempos de residência elevados, o seu objectivo é a produção de compostos gasosos (gás de síntese).
- Pirólise sob vácuo: Com o objectivo de maximizar a produção de compostos líquidos, são utilizadas velocidades de aquecimento entre 2 e 14°C/s, tempos de residência curtos entre 2 e 20s, temperaturas inferiores a 650°C e pressão absoluta entre 2 e 400 mmHg.

A pirólise é afectada por diversos parâmetros e variáveis experimentais, dependendo de vários factores, tal como se apresenta na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Efeitos dos parâmetros de pirólise [55]

Parâmetro	Efeito
Tempo de reacção	Maiores tempos de residência favorecem uma conversão secundária dos produtos iniciais, promovendo mais compostos sólidos e compostos termicamente mais estáveis, diminuindo assim o efeito da estrutura original do polímero
Temperatura de reacção	O seu aumento favorece a quebra das ligações e produção de moléculas mais pequenas, em condições de gases em pressão e temperatura normal (PTN)
Velocidade de aquecimento	O seu aumento favorece a quebra das ligações e produção de moléculas mais pequenas (gases em PTN)
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reactivos formando mais resíduo carbonoso
Composição química	Os produtos primários da pirólise estão directamente relacionados com a estrutura e composição dos reagentes e com o mecanismo de decomposição
Catalisadores	O seu uso influencia os mecanismos e a cinética das reacções
Gases reactivos como O ₂ (ar) e H ₂	A sua presença gera calor internamente através de oxidações parciais, dilui os produtos e influencia equilíbrios, cinéticas e mecanismos
Aditivos	A sua incorporação apenas em casos pontuais influencia a cinética ou os mecanismos reaccional, geralmente evaporam ou decompõem-se
Fase (Líquida ou Gasosa)	A pirólise em fase líquida retarda a libertação dos produtos de reacção, promovendo a sua interacção posterior

Na pirólise de biomassa, podem ser utilizados vários tipos de reactores, quer na escala laboratorial, quer industrial, o que determina a qualidade da transferência de calor, dos tempos de residência dos gases líquidos e o grau de libertação de produtos primários, tal como indicado na Tabela 3.3.

No presente trabalho, foi utilizado o método de pirólise lenta, num reactor “batch” descontínuo, com as condições optimizadas para aumentar a quantidade de bio óleo produzido.

Tabela 3.3: Principais características dos diferentes reactores de pirólise [26], [55]

Tipos de reactores de pirólise	Principais características
Leitos fixos	Longos tempos de residência e baixas velocidades de aquecimento, com baixo rendimento dos compostos líquidos, favorecendo os compostos sólidos e gasosos. Os gases pirolisam os resíduos sólidos que vão arrefecendo e elevam o gradiente de temperatura.
Leito fluidizado borbulhante	Simples construção e fácil operação (tecnologia bem conhecida), bom controlo de temperatura e transferência de calor, grandes velocidades de aquecimento, fácil aumento de escala e elevados rendimentos líquidos (entre 70 e 75%). Permite uma flexibilidade no tipo de matéria-prima, largo campo de aplicação, elevada capacidade volumétrica e menor formação de compostos sólidos.
Leito fluidizado circulante ou transportado	Bom controlo de temperatura, tempo de residência do resíduo carbonoso semelhante ao dos gases e vapores, tecnologia bem conhecida, hidrodinâmica mais complexa, o resíduo carbonoso é mais arrastado e apresenta limitações na transferência de calor a elevada escala e na combustão do resíduo no segundo reactor.
Fluxo por arrastamento	Alimentação efectuada com pequenas partículas de resíduos sólidos, velocidades de aquecimento superiores aos leitos fluidizados, temperatura de cerca de 900°C e tempos de residência extremamente baixos. Os rendimentos médios de bio óleo variam entre 30 e 35%, no entanto, devido às dificuldades de transferência de calor, e necessidade de grandes quantidades de gás de arraste, esta tecnologia está a ser abandonada.
Pirólise ablativa	Elevada pressão de partículas nas paredes quentes do reactor (até 600°C), devido à força centrífuga, pirolisa partículas de elevado tamanho sem necessidade de gás de arraste. Tem as desvantagens de necessitar de grandes quantidade de calor, o reactor ser complexo e o aumento de escala ser caro, devido ao processo ser controlado pela área superficial.
Cone rotativo	A centrifugação provoca a rotação ascendente da areia e da biomassa, através de um cone aquecido, apresenta elevadas velocidades de aquecimento de sólidos e reduzidos tempos de residência (0,5s para sólidos, e 0,3s para gases). O resíduo é queimado num reactor alternativo, para fornecer a energia de aquecimento da areia de fluidização, que é recirculada para o pirolisador. É um processo com três fases complexas; cone rotativo, leito borbulhante para queima do resíduo e transporte de areia, e tem elevados rendimentos de bio óleo, entre 60 a 70%.
Reactores sob vácuo	Em comparação com os leitos acima descritos, a transferência de calor é menor, o tempo de residência é semelhante, pode processar partículas de tamanho superior e o teor do resíduo carbonoso no bio óleo é menor mas superior em rendimento. O rendimento líquido situa-se entre 30 e 35% e apresenta uma mecânica complexa.

3.1. Matérias-primas utilizadas

3.1.1. PS

O PS é um polímero termoplástico cujo monómero é o estireno, é transparente, vidrado, rígido e frágil, não é resistente a gorduras ou solventes. Devido à presença de grupos benzil, metade dos carbonos da cadeia estrutural do PS são terciários, assim este polímero funde a 95°C e a sua degradação térmica começa a cerca de 350°C [55], e 360°C [56]. As suas utilizações variem entre produtos descartáveis de utilização alimentar, embalagens de alimentos, peças de televisões e capas de “compact disc”. A previsão da taxa de consumo anual entre 2009 e 2013 é de entre 3 a 4%, notando-se uma quebra recente devido à menor utilização de CD, em virtude das novas tendências no meio musical [34].

A maioria dos estudos de pirólise de PS são no sentido de recuperar o seu monómero, o estireno, pois este composto tem a capacidade de ser despolimerizado termicamente. Lee et al. [57] utilizaram um reactor de leito fluidizado com recurso a azoto, para recuperar estireno e outros compostos com valor comercial, de resíduos de PS por pirólise. Para aumentar os rendimentos pretendidos, os autores usaram três diferentes catalisadores; Fe₂O₃, BaO e HZSM-5 (Si/Al=30) e variaram o tempo de reacção, a temperatura e o fluxo de azoto. Foi possível recuperar o estireno e outros compostos com valor comercial, cujos rendimentos foram maximizados com o valor máximo do fluxo de azoto (3,6 m³/h), a utilização do Fe₂O₃, temperatura de 450°C e 20 minutos de tempo de reacção.

Liu et al. [58] estudaram a pirólise acoplada com espectrofotometria gasosa de resíduos de PS, entre os 400 e 700°C, num reactor de leito fluidizado com areia, à pressão atmosférica com recurso a azoto. O rendimento máximo líquido foi obtido a 600°C que correspondeu a um rendimento de estireno de 78,7% (m/m), e no geral os rendimentos de bio óleo foram sempre superiores a 90% para quaisquer condições, com a produção de gás e sólido quase residual. Alguns compostos aromáticos com ponto de ebulição inferior a 200°C foram considerados como fracção de gasolina.

Chauhan et al. [59] estudaram a pirólise em vácuo e parcialmente oxidada de resíduos de EPS com partículas inertes de cerâmica, na gama de temperatura 300-500°C, num reactor de leito fluidizado, com o objectivo de recuperarem o monómero estireno e outros compostos com valor comercial. A optimização do rendimento da fase líquida foi referente à atmosfera de vácuo, na temperatura de 500°C, com um valor de 91,7% (m/m), correspondendo a 85,5% (m/m) de estireno, foi ainda considerado que a recuperação de estireno através deste método é favorável devido à utilização de resíduos de EPS não biodegradáveis, à redução do uso de benzeno (elemento carcinogénico) e por ser um processo seguro.

A produção mundial de PS e EPS foi 7,8%, considerando todos os termoplásticos produzidos mundialmente no ano de 2008 [34].

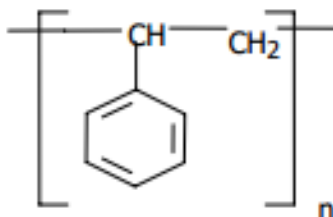


Fig 3.1: Estrutura do monómero de PS

3.1.2. EPDM

O “Ethylene Propylene diene monomer” (EPDM) é um elastómero termoplástico, polímero que combina as características da borracha vulcanizada, com as dos materiais termoplásticos, que comparativamente com os polímeros simples, apresenta melhor resistência a baixas temperaturas, melhor resistência à tensão física e ao impacto sem alteração das suas propriedades e versatilidade de *design* e função. As utilizações deste polímero vão desde peças de automóveis, mangueiras de jardim, tubagens a isolamento térmico [60], [61]

Daniela Brás [61] estudou a pirólise de resíduos de EPDM da mesma proveniência dos utilizados no presente trabalho, variou o tempo e temperatura de reacção e a pressão inicial, num reactor descontínuo com atmosfera inerte de azoto, no sentido de determinar as condições de maximização da produção de hidrocarbonetos líquidos. As referidas condições determinadas foram 0.21 MPa de pressão inicial, a 400°C durante dez minutos de reacção. No geral, a primeira fracção de destilação do bio óleo a ter na sua constituição maioritariamente alcenos e cicloalcanos, e a distribuição relativas dos produtos gasosos não teve uma variação significativa, sendo constituídos por propeno, metano e etano em concentrações elevadas.

No caso do resíduo de EPDM utilizado neste trabalho, foi proveniente de centro de abate VFV, após ter sido utilizado em pára-choques de automóveis.

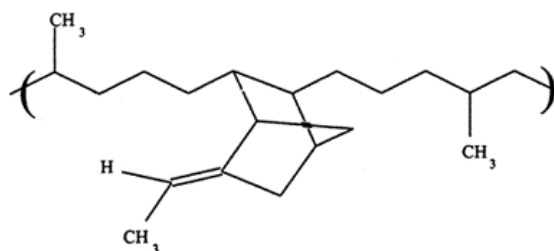


Fig 3.2: Estrutura do monómero de EPDM

3.1.3. PE

O PE é um polímero termoplástico, cujo monómero é o etileno, e é considerado o polímero quimicamente mais simples. É um elemento de baixo custo, e com características que o tornam largamente utilizado, como a sua elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, flexível, fácil processamento, boas propriedades isolantes, baixa permeabilidade à água e não apresenta cheiro nem características tóxicas. O seu processo de fabrico é obtido a partir da nafta, por “cracking” [36].

O PE divide-se em dois principais polímeros, que são maioritariamente utilizados em embalagens; o polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresentam diferenças na sua estrutura e na sua decomposição térmica, o PEAD é bastante linear e degrada-se após os 417°C, enquanto que o PEBD é ramificado na sua estrutura, e decompõe-se termicamente a partir dos 447°C [55]. No ano de 2008, 29,1% de todos os polímeros produzidos mundialmente, foram derivados de PE e a sua taxa de consumo anual tem aumentado entre 4 e 4,5% [34], sendo o polímero mais comum nos resíduos de plásticos.

Vários autores estudaram a pirólise deste polímero, como Aguado et al. [62] utilizaram um sistema de pirólise acoplado com um aparelho de cromatografia gasosa e espectrometria de massa para estudar a conversão de amostras de PE puro ou residual, com e sem catalisadores, com um fluxo de azoto (100 mL/min) de 500°C a 700°C, durante dez minutos. Foram utilizadas três amostras; PE de baixa densidade, um resíduo de PE em “pellets” proveniente de reciclagem de RSU e um resíduo de estufa agrícola com 96% (m/m) de PEBD. Na ausência de catalisador, os três materiais poliméricos revelaram uma gama semelhante de hidrocarbonetos de cadeia longa (alcanos e alcenos). Especificamente o PE de baixa densidade apresentou 18,4% (m/m) de hidrocarbonetos leves (tempo de retenção entre um e quatro minutos), o resíduo proveniente da reciclagem de RSU 18,1% (m/m) e os resíduos de estufas agrícolas com o valor de 17,6% (m/m).

Abbas-Abadi et al. [63] estudaram a pirólise de PEAD no sentido de obter uma gama de hidrocarbonetos voláteis, num intervalo de temperatura entre 420 e 510°C, com uma razão catalisador/polímero de zero até 60, diferentes gases de reacção e velocidade da agitação entre zero e 300 rpm. Foi determinado que a temperatura de 450°C foi a que maximizou o rendimento líquido com 91,7% (m/m), e quanto maior a temperatura, maior a quantidade de produtos sólidos. Relativamente às restantes variáveis, o aumento do rácio catalisador/polímero foi no sentido do aumento do rendimento líquido, o hidrogénio foi o gás de reacção que maior rendimento líquido induziu com 95,1% (m/m), superior ao azoto com 91,2% (m/m) e que a velocidade de agitação de 50 rpm foi a mais favorável.

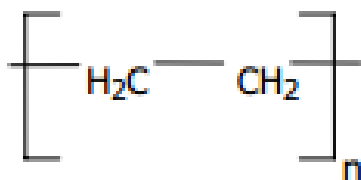


Fig 3.3: Estrutura do monómero de PE

3.1.4. PP

O PP é um termoplástico cuja unidade elementar é o propileno, as suas propriedades são semelhantes às do PE, destacando-se a sua elevada resistência à fractura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto após os 150°C, estabilidade térmica e maior sensibilidade à luz ultravioleta (UV) [36]. O seu processo de fabrico é igualmente semelhante ao do PE, podendo estes dois polímeros ser produzidos quase em simultâneo. As suas aplicações são muito heterogéneas, englobando embalagens para vários tipos de produtos, brinquedos peças de automóveis e electrodomésticos. A produção de PP situou-se nos 18% de toda a produção mundial de termoplásticos no ano de 2008, e a sua taxa de consumo anual foi entre 7 e 8% [34].

Tekin et al. [64] efectuaram estudos de pirólise de resíduos de PP, num reactor de leito fixo, com atmosfera inerte de azoto, a 500°C e durante uma hora, com e sem recurso a catalisadores, no sentido de estudar o seu efeito na produção e composição dos produtos líquidos. Nos ensaios com catalisadores ácidos, básicos e sem catalisadores foi obtido bio óleo, neste último com rendimento superior a 80% (m/m), e no ensaio correspondente ao resíduo de PP com catalisadores básicos, foram produzidas ceras. Após análise ao bio óleo e às ceras produzidas, verificou-se que os seus compostos eram semelhantes, com a presença de alcanos, alcenos e dienos.

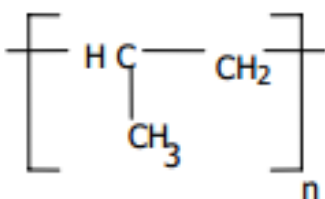


Fig 3.4: Estrutura do monómero de PP

3.1.5. Mistura de polímeros

Existem diversos estudos sobre a pirólise de misturas de plásticos, com a mistura de dois ou mesmo mais polímeros, muitas vezes no sentido de simular os seus quantitativos nos RSU, e verificar se ocorrem efeitos sinérgicos entre os diferentes polímeros.

Paula Costa [26] analisou o efeito da variação da temperatura, tempo de reacção e pressão inicial na pirólise de PE, PP e PS na produção de hidrocarbonetos líquidos, de um modo individual e em

mistura, numa autoclave (AC) com o volume máximo de 1 litro e na mesma AC utilizado no presente trabalho. Com o objectivo de seleccionar os valores que optimizam os rendimentos e qualidade dos produtos, a autora concluiu que a temperatura de 400°C, o tempo de reacção de 30 minutos e uma pressão inicial de 0,41 MPa, foram os que melhor satisfizeram os objectivos propostos. Nestas condições, o rendimento líquido foi em média superior a 70% (m/m), o gasoso sempre inferior a 10% (m/m) e os produtos sólidos só foram convertidos na utilização de elevadas percentagens de PS, sem ultrapassar o valor de 30% (m/m). O aumento do teor de PE provocou uma diminuição dos rendimentos gasosos e sólidos, favorecendo a formação de alcanos gasosos com elevada massa molecular e de alcanos e alcenos nos produtos líquidos. Maiores quantidades de PP favoreceram a conversão total e a de produtos líquidos, diminuindo os rendimentos gasosos e sólidos, em três vezes e meia e 56%, respectivamente, também verificou um aumento na concentração de alcenos na fracção gasosa e na fracção líquida, na qual, a concentração de compostos aromáticos diminuiu e foi detectada a presença de alcanos ramificados, como o 2-metilpentano. Relativamente ao PS, a autora verificou o aumento de produtos sólidos, com o incremento das concentrações deste polímero, ao contrário do que aconteceu com os produtos gasosos, onde parece favorecer a formação de alcanos. Em relação aos produtos líquidos, a presença de PS, aumentou a sua temperatura de destilação e a concentração de compostos aromáticos. No respeitante à possível interacção da pirólise das misturas e da pirólise individual, na conversão total e na composição dos produtos gasosos, não foram registadas variações, em relação à composição dos produtos líquidos, foi detectado uma concentração superior de compostos aromáticos e inferior de alcenos na pirólise das misturas.

Marco et al. [65] estudaram a pirólise de resíduos plásticos de embalagens com 39,5% de PE, 34,2% PP, 9,3% PS, 6,9% EPS, 4,2 PVC, 2,9 PET e outros compostos em menor quantidade, num reactor semi-contínuo, com atmosfera inerte de azoto. Os autores variaram a temperatura de reacção entre 400 e 600°C, e utilizaram três diferentes catalisadores; HZSM-5, lama vermelha e $AlCl_3$. Para a temperatura de 400°C o rendimento sólido foi superior a 45%, diminuindo para valores entre 5 e 7% após os 460°C, a fase gasosa variou entre os 12 e 24% e os produtos líquidos entre 40 e 70%. A fase líquida apresentou uma composição com mistura de compostos de C5 a C20, e uma proporção de aromáticos na ordem dos 70%, com presença ainda de estireno, tolueno e etilbenzeno.

Marco et al. [66] utilizaram um reactor com 3,5 dm³ de volume, em atmosfera inerte de azoto, para pirolisar vários tipos de polímeros durante 30 minutos a 500°C. Numa mistura de PE de baixa densidade, PP e PS de alto impacto, com 60% (m/m), 23% (m/m), 17% (m/m), respectivamente. Num total de 100g, obtiveram um rendimento líquido de 43,2% (m/m) e 56,8% (m/m) de gases. A análise dos gases obtidos demonstrou a presença de 22,5% (v/v) de metano, 32,2% (v/v) de etano e eteno, 20,8% (v/v) de propano e propeno, 13,7% (v/v) de compostos C4 e 9,8% (v/v) para elementos superiores a C4.

López et al. [67] recolheram quatro amostras de resíduos de uma unidade de reciclagem de RSU, que foram previamente separadas em plásticos, metais e cartão para a reciclagem. Os resíduos restantes foram submetidos a pirólise a 500°C, durante 30 minutos, em atmosfera inerte de azoto, sendo uma das amostras rica em plásticos, com 39,5% (m/m) de HDPE, 34,2% (m/m) de PP, 9,3% (m/m) de PS, 6,9% (m/m) de EPS, 4,2% (m/m) de PVC e 2,9% (m/m) de PET. A referida amostra obteve um rendimento líquido na ordem dos 53% (m/m), 41,5% (m/m) de rendimentos gasoso e 5,5% (m/m) de rendimento sólido. Pela análise de GC-MS, a fase líquida obteve uma percentagem de elementos C5-C9 de 79,7% (área), 6,5% (área) de C10-C13 e 8,7% (área) de compostos superiores a C13. No total, foram identificados 74,9% (área) de aromáticos e 21% (área) de elementos insaturados. Em relação à análise em GC-FID, a fase gasosa da amostra apresentou 15,2% (área) de metano, 15,7% (área) de etano, 25,7% (área) de eteno e 32,1% (área) de propano.

Miguel Miranda [68] estudou as condições experimentais que maximizaram a obtenção de combustíveis líquidos, através da pirólise de misturas de resíduos de PE, PP e PS, juntamente com resíduos de borracha e pneus. O autor determinou que o rendimento máximo da fase líquida foi obtido nas seguintes condições: temperatura de reacção de 370°C, pressão inicial de 0,48 MPa e tempo de ensaio de 15 minutos, numa mistura composta por 30% (m/m) de resíduos de pneus, 30% (m/m) de PP, 20% (m/m) de PE e 20% (m/m) de PS.

Outros autores debruçaram-se sobre misturas de apenas dois diferentes polímeros, como Onwudili et al. [69], que estudaram a composição dos produtos de pirólise de PE de baixa densidade e PS, num reactor de leito fixo, em atmosfera inerte de azoto, entre os 300 e 500°C. Os investigadores concluíram que existiu forte influência do tempo de residência nos rendimentos e nos compostos dos produtos da pirólise, mais especificamente na quantidade de compostos aromáticos e alifáticos, no caso do PEBD. O rendimento mais elevado de bio óleo, ainda relativamente ao PE de baixa densidade, foi na gama de temperatura entre 425 e 450°C, os compostos mais pesados surgiram na sequência de temperaturas mais elevadas, e os mais leves a temperaturas menores. Relativamente à mistura de PE de baixa densidade e PS, o rendimento de produtos sólidos de 30% (m/m) a 500°C, supõe que a condensação do anel benzénico da estrutura do PS ocorre a temperaturas mais elevadas. Os autores concluíram ser possível obter produtos semelhantes à gasolina e gásóleo comerciais, para utilização em indústria ou matérias-primas para a indústria química, a partir da degradação termoquímica dos polímeros estudados.

Achilias et al. [70] pirolisaram amostras de PE de alta e baixa densidade e de PP, tal como os resíduos correspondentes destes polímeros, num reactor de leito fixo, durante 17 minutos, com a temperatura de 450°C, numa atmosfera inerte de azoto e com recurso a um catalisador. As análises efectuadas às fases gasosas e líquidas produzidas, indicaram a presença de hidrocarbonetos com valor comercial, em

especial na fracção líquida corresponde ao resíduo de PE de baixa densidade, que revelou hidrocarbonetos da mesma gama dos presentes na gasolina comercial.

3.1.6. Óleo de colza

A colza é uma cultura tradicional em vários países europeus, como a França, Alemanha, Polónia, Suécia ou Roménia, embora não sendo tradicional nos países do sul da Europa, apresenta uma produtividade de 2 a 2,5 ton/ha, superior à do girassol (de uso tradicional), que dificilmente chega a 1,5 ton/ha [71], [72].

O óleo de colza é composto maioritariamente por ácido oleico (C 18:1), linoleico (C 18:2) e linolenico (C 18:3), como exemplificado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Composição do óleo de colza [73]

Ácidos gordos	Óleo de colza (%)
C 16:0	3-6
C 16:1	0
C 18:0	1-4
C 18:1	55-75
C 18:2	15-25
C 18:3	8-22
C 20:0	0
C 20:1	0
C 20:4	0
C 22:0	0
C 22:1	máx. 2
C 24:0	0

No ano de 2011, o valor de produção mundial de óleo de colza foi de 6,4 milhões de toneladas [74]. A União Europeia foi a zona que mais produziu este óleo, com mais de 22.000 toneladas, seguindo-se a China, Canadá e Índia, como se pode verificar na Figura 3.1.

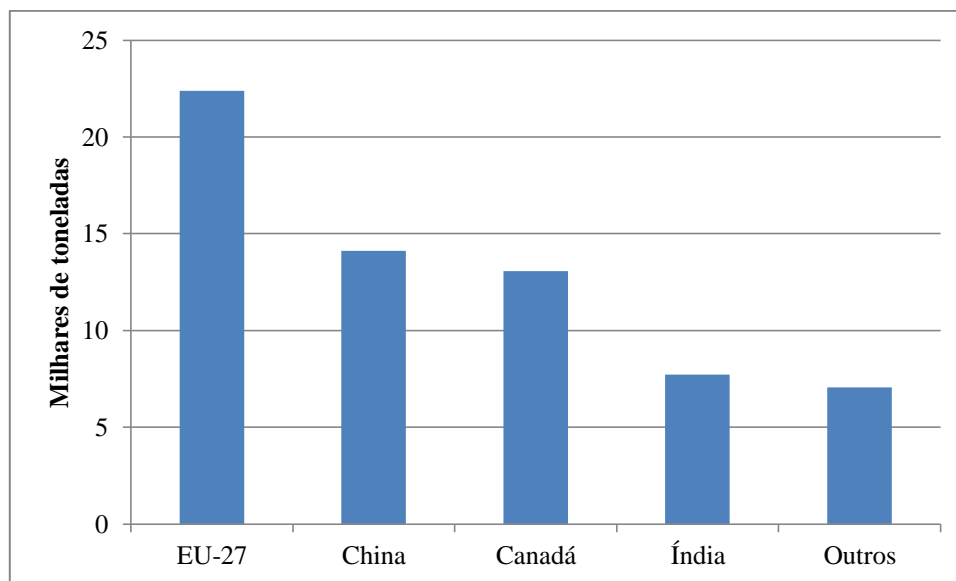


Fig 3.5: Produção de óleo de colza por região, 2011 [74]

São escassos os artigos referentes à pirólise de óleo de colza apenas, no entanto Bielansky et al. [75] testaram esse procedimento, adicionando óleo de colza em aumentos de 20% até 100% em massa, ao resíduo não destilado da produção de combustíveis fósseis (“vacum gas oil”). Os investigadores documentaram um valor constante de produção da fracção correspondente à gasolina e uma diminuição do rendimento gasoso, com o aumento em percentagem mássica do óleo de colza. Com 100% de óleo de colza, o rendimento líquido e gasoso (combustíveis) foi de 65% e a gasolina produzida por este método foi de elevado número de octanas.

Susana Martins [52] efectuou um processo semelhante, utilizando hidrogénio em vez de azoto como meio reaccional, num processo designado por hidrogenação que será desenvolvido no capítulo 3.2. A referida autora hidrogenou óleo de colza, no sentido de estudar o efeito das condições experimentais na conversão de triglicéridos em hidrocarbonetos e o efeito de um catalisador comercial. Foi estudada a temperatura e o tempo de reacção, o volume de óleo e o uso do catalisador. Os rendimentos líquidos foram sempre superiores a 68% (m/m), e os gasosos sempre inferiores a 24% (m/m), sendo que os produtos sólidos apenas se verificaram nos ensaios realizados a 400°C, sem catalisador e com o tempo de reacção superior a 25 minutos. Na análise no GC-FID aos produtos líquidos, foi verificado que conversão dos triglicéridos em outros grupos funcionais é mais eficiente na presença de catalisador,

temperaturas iguais ou superiores a 300°C e tempos de retenção superiores a seis minutos. O aumento da temperatura da reacção favoreceu a formação de hidrocarbonetos, assim o seu teor foi o mais elevado na temperatura de 400°C, do que nas restantes temperaturas.

3.1.7. Outros óleos vegetais

Outros autores efectuaram estudos comparativos de pirólise de vários óleos vegetais, como Lima et al. [76] que utilizaram óleos vegetais de várias matérias prima, como a soja, palma, babaçu, pequi, macaúba e canola, sem utilização de catalisadores, num intervalo de temperatura entre 350 e 450°C, num reactor de cinco litros de capacidade. Os resultados apontaram que todos os bio óleos obtidos podem ser utilizados em misturas combustíveis, com uma escolha adequada de temperatura de destilação, especialmente as fracções do óleo de soja e de palma, que apresentam propriedades físico-químicas semelhantes às especificadas para os combustíveis derivados de petróleo. As análises por cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho detectaram apenas ácidos carboxílicos (de um modo residual, tendo ainda uma acidez abaixo dos parâmetros de utilização como combustível) não sendo encontrados compostos aromáticos. Foi ainda estudado um melhoramento catalítico no bio óleo obtido do óleo de soja, com zeolite HZSM-5 (a 400°C), que desoxigenou parcialmente o combustível.

Junming et al. [77] estudaram a pirólise de óleo de soja, entre as temperaturas de 350°C e 400°C, num reactor de leito fixo. Foi concluído que o uso de catalisadores básicos como o Na₂CO₃ e K₂CO₃, diminui a quantidade de ácidos carboxílicos e aldeídos nas fracções líquidas produzidas, e que no geral, o biocombustível produzido é similar quimicamente aos combustíveis fósseis.

Wiggers et al. [78] efectuaram o estudo de pirólise rápida de óleo de soja, entre 450 e 600°C, com tempos de residência entre dez e 37 segundos. Foram produzidos biocombustíveis com características semelhantes às dos combustíveis fósseis, com a temperatura de 525°C a maximizar a sua quantidade.

Lappi e Alén [79] estudaram a pirólise de azeite, de óleo de colza, palma e mamona, pré saponificados com hidróxido de sódio, durante 20 segundos, a 750°C. Os autores detectaram produtos voláteis (alcanos e monoalcanos), nas pirólises dos sabões de óleo de palma, de colza e de azeite, semelhantes aos encontrados nas fracções gasolina e gasóleo, tal como cetonas. Devido à sua saturação, os produtos obtidos do sabão de óleo de palma, continham um teor menor de compostos aromáticos e alcenos. As diferenças dos produtos das pirólises podem ser explicadas com a heterogeneidade das matérias-primas, mas mesmo assim estão de acordo com os estudos anteriores semelhantes, à excepção dos compostos obtidos do sabão de óleo de ricínio, que formou vários produtos longos contendo oxigénio, como cetonas e aldeídos.

3.1.8. Mistura de polímeros com biomassa ou resíduos

Biswas et al. [80] estudaram a cinética de decomposição termoquímica de óleo de *jatropha*, resíduo de vácuo proveniente da destilação para a obtenção de combustíveis fósseis e PE de alta densidade. Efectuaram misturas dos referidos compostos, no máximo dois compostos por mistura, para o mesmo estudo. As suas conclusões foram no sentido que a energia de activação das misturas de óleo de *jatropha* com resíduo de vácuo e a mistura resíduos de vácuo com PE de alta densidade, são menores do que a soma dos valores individuais da cada composto na mistura.

Aboulkas et al. [81] estudaram a cinética de decomposição termoquímica, em atmosfera inerte de azoto, de óleo de xisto, PP e uma mistura dos dois compostos. Concluíram que o polímero actuou como catalisador do óleo na mistura, acelerando a sua decomposição termoquímica e que a energia de activação da mistura é superior à da reacção apenas do óleo, mas inferior ao valor relativo à do PP.

Aboulkas et al. [82] estudaram a pirólise da mistura de xisto betuminoso com alto teor de matéria orgânica e dos plásticos PEAD, PEBD e PP, homogeneizadas e nas proporções de 1:1, num reactor de leito fixo com 150 ml de volume, com uma pressão máxima de 300 bar em atmosfera inerte de azoto com pressão inicial de 6 bar. Foram realizadas duas séries experimentais, na primeira variou-se a velocidade de aquecimento entre dois e 20°C/min, com um tempo de reacção de 15 min a 500°C, na segunda a AC foi aquecida da temperatura ambiente até uma temperatura que variou entre 400 e 600°C, a uma velocidade de aquecimento constante de 10°C/min. Os autores concluíram que os rendimentos máximos de bio óleo ocorrem no intervalo de temperatura de 500-525°C, para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, e que a co pirólise produz rendimentos superiores do que a simples pirólise do xisto betuminoso, o que evidencia o papel dos plásticos como fonte de hidrogénio na co pirólise estudada.

Seung-Soo et al. [83] efectuaram estudos de cinética de pirólise com uma mistura de óleos lubrificantes de automóveis e PS, num reactor de leito fixo, nas taxas de aquecimento de 0,5°C/min, 1,0°C/min e 2,0°C/min. Os autores concluíram que as energias de activação aumentaram no sentido do aumento das conversões, e que os valores aparentes da energia de activação da mistura eram entre 176 kJ/mol e 369 kJ/mol a conversões de um a 100% e a aparente ordem de reacção foi de 0,46.

Filipe Paradela [55] estudou o efeito das condições experimentais de pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa. Foram utilizados os mesmos três tipos de plástico que o presente trabalhos e resíduo de pinho, numa autoclave com o volume máximo de um litro, tendo sido variado o tempo de reacção, a pressão inicial e as percentagens dos produtos. O autor concluiu que nas condições consideradas a presença do plástico aumenta provavelmente o rendimento da fracção líquida, que nos ensaios realizados com biomassa os líquidos apresentaram uma fase aquosa com poder calorífico de 45 MJ/Kg, e uma orgânica que continham compostos com valor comercial. Os sólidos formados na

extração com solvente e o resíduo da destilação apresentaram valores de poder calorífico superior (PCS) elevados (33,6 e 44,9 MJ/Kg, respectivamente) e os gases apresentaram um BPC, à excepção do gás formado na pirólise só de plásticos, com um PCS superior ao gás natural. Quanto à influência das condições experimentais foi verificado que o aumento do tempo de reacção (entre 5 e 30 minutos) provocou um aumento da concentração de alcanos na fracção gasosa e de compostos aromáticos na fracção líquida, o aumento da temperatura de reacção entre 350°C e 450°C provocou uma diminuição da fracção líquida, a pressão inicial influenciou a distribuição dos produtos líquidos (com o seu aumento a diminuir a concentração de alcanos), por fim, o aumento do teor de pinho na mistura inicial provocou um acréscimo na produção das fracções sólidas e gasosas (na qual aumento a formação de CO e CO₂).

Filipe Paradela et al. [84] investigaram o efeito das condições experimentais da pirólise de mistura de plásticos, pneus e resíduos florestais, na composição e rendimento dos produtos formados. Foram utilizados resíduos reciclados em partículas com cinco milímetros de diâmetro de PE, PS e PP, resíduos de biomassa de pinheiro com cerca de dois centímetros de comprimento e diâmetro e resíduos de pneus com dimensões semelhantes provenientes de uma unidade de reciclagem. A proporção relativa de plásticos foi mantida constante (56% de PE, 27 de PP e 17% de PS), e a sua proporção na mistura total variou de 20 a 80% (m/m), o tempo de reacção variou entre cinco e trinta minutos e as temperaturas estudadas foram entre 350 e 450°C. A pressão inicial foi de 0,41 MPa e foi utilizado um reactor de leito fixo com a capacidade de um litro. O aumento da proporção de plásticos na mistura total, aumentou o rendimento de bio óleo até 92% (m/m), favoreceu a destilação dos compostos “leves” (menor resíduo de destilação), favoreceu a conversão dos compostos aromáticos em alcanos e alcenos e diminui a quantidade de CO₂ nos compostos gasosos, aumenta o seu poder calorífico. O aumento do tempo de reacção diminui as fracções CO₂ e CO do gás de síntese e diminui a formação de compostos “pesados” na destilação, mas no geral não teve um efeito muito significativo nos rendimentos dos produtos, apenas aumentado a quantidade de alcanos nas fracções líquidas. O aumento da temperatura de reacção favoreceu a produção de gás de síntese com uma concentração de alcanos superior, favoreceu a fracção “leve” da destilação e diminui o rendimento líquido. Foram definidas as condições experimentais optimizadas, com uma temperatura de reacção de 420°C, tempo de reacção de 20 minutos e proporção de 80% de plásticos, 10% biomassa de pinho e 10% de pneus.

3.2. Hidrogenação

O processo de hidrogenação é muito similar ao de pirólise, a diferença reside na atmosfera de reacção, que em vez de N_2 é de H_2 . Esta conversão termoquímica promove a quebra das ligações saturadas das moléculas, aumentando a quantidade de ligações insaturadas, aumenta igualmente o processo de “cracking”, ou seja, a quebra dos compostos orgânicos. Assim, em teoria um meio rico em H_2 dá origem a hidrocarbonetos com menor números de carbono e menor quantidade de O_2 na sua estrutura, comparativamente com a pirólise. É um processo muito utilizado na conversão de óleos vegetais para a obtenção de combustíveis líquidos, e também na remoção do O_2 do bio óleo de pirólise.

Alguns autores estudaram o processo de hidrogenação com óleo de colza no estudo dos parâmetros para obtenção de combustíveis líquidos, como Pinto et al. [85], que variaram a temperatura de reacção entre $200^\circ C$ e $400^\circ C$, o tempo entre seis e 120 minutos, com e sem recurso a catalisadores. O rendimento de bio óleo foi maximizado para temperatura de $400^\circ C$ e tempo de 120 minutos, com um valor de 92%, utilizando catalisador. O aumento da temperatura e tempo de reacção favoreceu a conversão de triglicéridos para hidrocarbonetos, com o rendimento de bio óleo no tempo de 180 minutos a ter o valor de 97%, mas foi verificado uma elevada quantidade de compostos aromáticos, o que impede o seu uso em motores de combustão. Através da análise dos compostos líquidos por GC-FID, verificou-se a presença de compostos alifáticos entre o C7 e C18, que com o aumento do tempo de reacção, tornaram-se menos longos, devido ao “cracking”. No geral, os combustíveis líquidos obtidos no estudo, não foram considerados viáveis para utilização, no entanto, foi demonstrada a presença de elementos com valor comercial, passíveis de serem rentabilizados.

4. Métodos

4.1. Caracterização dos produtos utilizados

No presente trabalho, são utilizados parcialmente resíduos plásticos provenientes de reciclagem física de RSU, devido aos processos a que foram submetidos, apresentam aditivos, corantes, estabilizadores ou outras substâncias.

Paula Costa [26] caracterizou os resíduos plásticos de PS, PE e PP, que são utilizados no presente trabalho, por análise elementar, termogravimetria e fluorescência de raios-X, tal como se pode verificar pela Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Caracterização dos resíduos de PS, PE e PP [26]

Tipo de análise	PS	PE	PP
Termogravimétrica (entre a temperatura ambiente e 625°C a uma velocidade de aquecimento de 30°C/min)	Decomposição completa a: 486°C	Decomposição completa a: 538°C	Decomposição completa a: 520°C
Elementar (carbono, H ₂ e N ₂)	Razão C/H: 12,34; 6,4% de Azoto	Razão C/H: 6,15	Razão C/H: 6,30
Semi-quantitativa por fluorescência de raios-X	Concentrações mais baixas: enxofre, ferro, silício, alumínio, magnésio, sódio; vestigiais: titânio, zinco, cloro	Concentrações mais elevadas: titânio; mais baixas: chumbo, enxofre, cálcio, silício, alumínio, magnésio; vestigiais: zinco, cloro, magnésio, sódio, potássio	Concentrações mais elevadas: cloro, cálcio; mais baixas: chumbo, zinco, titânio, cálcio, enxofre, potássio, ferro, silício, alumínio; vestigiais: estrôncio, crómio, potássio, magnésio

Daniela Brás [61] caracterizou os resíduos de EPDM utilizados no presente estudo por análise elementar, tal como exposto na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Análise elementar dos resíduos de EPDM utilizados [61]

Parâmetro	Valor % (m/m)
Enxofre	< Limite de Quantificação (LQ)=0.06
Carbono	85.2
Hidrogénio	13.89
Azoto	< LQ=0.2
Cloro	< LQ=0.005

Além dos resíduos de PS, PE, PP e EPDM, foi também utilizado como matéria-prima óleo de colza virgem.

4.2. Ensaios experimentais

Os ensaios de pirólise ocorreram numa AC fabricada em liga Hastelloy C276, da Parr Instruments, com cinco litros de capacidade, que opera a condições máximas de 500°C de temperatura e 34 MPa de pressão. Os valores de temperatura da AC, do forno e de pressão foram controlados por um aparelho controlador digital de temperatura com acção proporcional, integral e derivativa (PID) Parr 4843.

4.3. Método experimental

O procedimento experimental de cada ensaio foi o seguinte:

- A AC era carregada num recipiente específico com a mistura dos produtos a pirolisar no seu interior;
- Fecho da AC;
- O ar remanescente do interior da AC era removido com a passagem de azoto;
- A AC era pressurizada com N₂ nos ensaios de pirólise e H₂ na hidrogenação, à pressão inicial de 60 psi;
- Realização do ensaio com controlo das temperaturas da AC, do forno e da pressão, com recolha desses valores em intervalos de cinco minutos na rampa de aquecimento, e a cada minuto antes e durante o patamar de temperatura;
- Quando era atingido o valor de 200°C da AC, era ligado o agitador a 120 rpm, para homogeneizar a mistura;
- Após o patamar de temperatura de 30 minutos, era desligado o aquecimento e ligada a água de arrefecimento a 100%;
- Quando os produtos de reacção atingiam a temperatura ambiente, o gás era medido por um contador e recolhido num saco de amostragem de gases para posterior análise por cromatografia gasosa e determinação de densidade por um Densímetro;

- A AC era aberta, era retirado e pesado o recipiente;
- Os produtos líquidos eram retirados e pesados para posterior análise por cromatografia gasosa para identificação dos seus principais constituintes;
- Os produtos sólidos eram retirados e pesados para posterior extracção com solventes.

O esquema da instalação dos ensaios, está esquematizado na Figura 4.1.

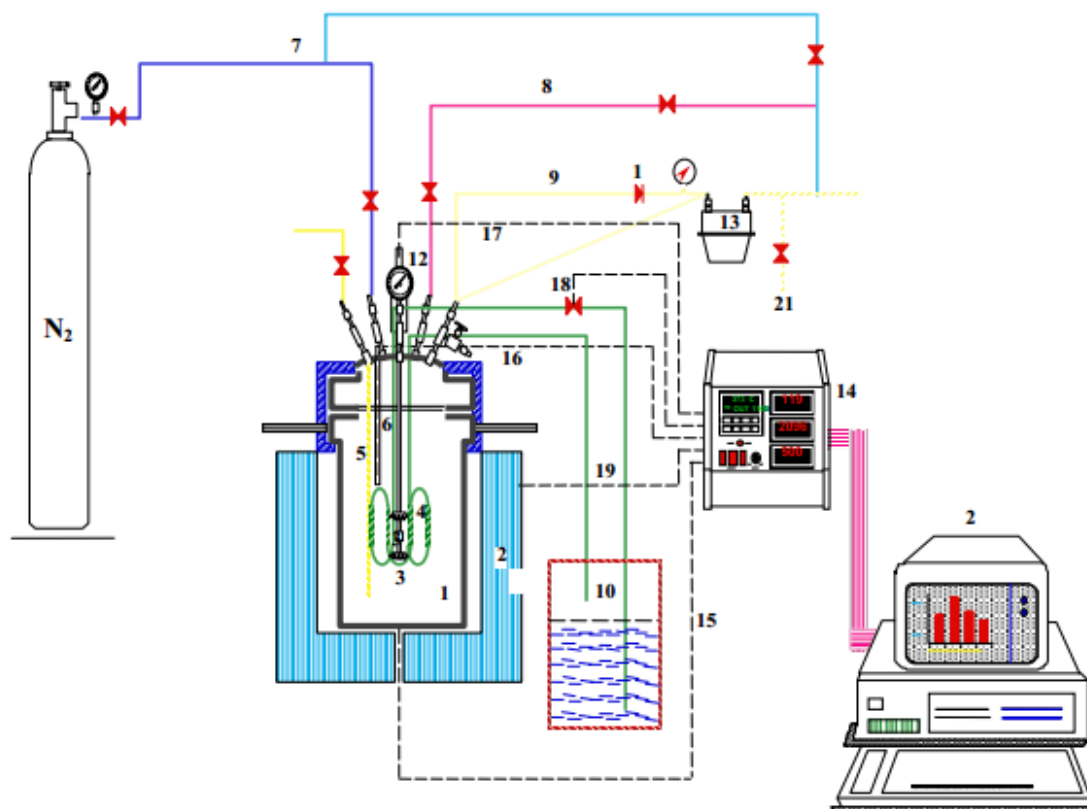


Fig 4.1: Esquema de instalação de pirólise [26]

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; 9 – Tubagem de saída dos gases; 10 – Banho de arrefecimento; 11 – Redutor de pressão; 12 – Manómetro; 13 – Medidos de gases; 14 – Controlador; 15 – Circuito de leitura da temperatura do forno; 16 – Circuito de leitura da temperatura da AC; 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.

4.4. Análise dos produtos obtidos

4.4.1. Produtos gasosos

Medição da massa volúmica

A massa volúmica (densidade) dos produtos gasosos recolhidos foi determinada pela Norma IP 59 – Método C [86].

Este método baseia-se no princípio de que o tempo que volumes iguais dos gases A e B demoram a escoar através de um pequeno orifício, em iguais condições, é proporcional à raiz quadrada das suas massas volúmicas. Podendo-se utilizar a equação 4.1, se for ignorada a presença de vapor de água nos gases A e B [26]:

$$\frac{d_A}{d_B} = \frac{t_{A^2}}{t_{B^2}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

d_A e d_B são as densidades do gás a determinar A e do gás de referência B e t_A e t_B os respectivos tempos de escoamento.

Se for levado em consideração que os gases A e B estão saturados de vapor de água, então a equação de determinação da massa volúmica dos produtos gasosos toma a seguinte forma (equação 4.2) [26]:

$$\frac{d_A}{d_B} = \frac{t_{A^2}}{t_{B^2}} + \left[\frac{0,627 P_v}{(P + 11 - P_v)} \times \left(\frac{t_{A^2}}{t_{B^2}} \right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Na qual:

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

P – Pressão atmosférica em mmHg

O gás de referência B que foi utilizado foi o ar comprimido, cuja densidade d_B à temperatura de ensaio foi calculada através de valores tabelados. Para o cálculo da massa volúmica dos gases obtidos no presente trabalho foi utilizada a Equação 4.1.

Cromatografia em fase gasosa

Os gases foram analisados por cromatografia em fase gasosa, no sentido de determinar o seu teor em hidrogénio, azoto, dióxido de carbono, monóxido de carbono e alcanos e alcenos leves (metano, eteno, etileno, etano, propano, propeno, butano e cis-2-buteno).

Foi utilizado um cromatógrafo Hewlett-Packard 6890, equipado com duas colunas de enchimento, uma Molecular Sieves 5 A para determinação de azoto, hidrogénio e metano e uma Porapak Q que determina as quantidades dos hidrocarbonetos constituídos por dois a cinco átomos de carbono e para o monóxido de dióxido de carbono.

Este aparelho está equipado com uma válvula de amostragem de gases e com dois detectores, um Detector de Ionização de Chama (DIC) e Detector de Condutividade Térmica (DCT), montados em série. A análise quantitativa dos hidrocarbonetos gasosos foi feita por calibração externa com misturas padrão de gases.

Para o cálculo da distribuição relativa dos compostos presentes nas amostras gasosas foram utilizados os valores das suas concentrações volumétricas, decorrentes da análise do cromatógrafo utilizado.

4.4.2. Produtos líquidos

Destilação fraccionada a pressão normal e reduzida

Os produtos líquidos dos ensaios foram destilados de forma a obter duas fracções: a primeira fracção foi destilada à pressão atmosférica numa gama de temperaturas de 35 e 150°C e a segunda fracção foi destilada sob vácuo (pressão entre 30 a 80 mmHg) numa gama de temperaturas entre 50°C e 180°C. Ao destilar sob vácuo a segunda fracção é possível isolar compostos com pontos de ebulição entre 250°C e 290°C a temperaturas inferiores a 200°C. Desta forma é evitada a degradação térmica desta fracção que certamente ocorreria numa destilação à pressão atmosférica. A fracção de líquido não destilado corresponde a um resíduo carbonoso retido no balão de destilação.

Os rendimentos dos três produtos após a destilação fraccionada foram calculados pelas seguintes expressões:

- Primeira fracção com compostos “leves”, que destilaram desde a temperatura ambiente até 150°C, de acordo com a equação 4.3:

$$\%_{(m/m)} = \left(\frac{m_{\text{fracção leve}}}{m_{\text{líquidos}}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

- Segunda fracção com compostos “pesados”, que destilaram entre os 250°C até os 290°C, sob condições de vácuo, calculada através da equação 4.4:

$$\%_{(m/m)} = \left(\frac{m_{\text{fracção pesada}}}{m_{\text{líquidos}}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

- Terceira fracção, residual e bastante viscosa, não destilada até os 290°C, constituída por compostos mais longos e pesados, calculada pela equação 4.5:

$$\%_{(m/m)} = \left(1 - \frac{m_{\text{fracção leve}} + m_{\text{fracção pesada}}}{m_{\text{produto líquido}}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

O valor da gama de pontos de ebulição dos destilados, está relacionado com os valores para os principais combustíveis líquidos utilizados. A fracção “leve” tem uma gama de destilação semelhante à gasolina mineral (40-120°C) e a segunda fracção à do gasóleo mineral (180-360°C).

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

Para a análise em GC-FID, foram preparadas amostras do seguinte modo:

- Medição de 0,5 ml de pentano para um recipiente;
- Diluição de 0,30 µm (fracção “leve”) e 0,20 µm (fracção “pesada”) da amostra, no recipiente com pentano;

As fracções foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, num aparelho Thermo Trace GC 2000 equipado com injector de temperatura de vaporização programada e um detector de ionização de chama da marca Thermo Finnigan.

Na análise de cromatografia GC-FID foi usado o “software” Chrom-Card Trace-Focus GC da Thermo Electron. No cromatógrafo foi utilizado uma coluna capilar marca Restek, modelo RTX-5, com um diâmetro interno de 1,25 mm, uma espessura de filma de 1,32 µm e um comprimento de sete metros.

Mediante a análise de solventes conhecidos, foi determinado o tempo de retenção correspondente aos hidrocarbonetos entre o C7-C17, para comparação com os cromatogramas das amostras, no sentido de determinar a proporção dos diferentes hidrocarbonetos presentes nas amostras.

4.4.3. Produtos sólidos

Extracção dos sólidos

Foi utilizado um extractor automático de Soxtec System HT 1043, para extrair os líquidos adsorvidos nos produtos sólidos, utilizando os seguintes solventes:

- Diclorometano (DCM);
- Tetrahidrofurano (THF).

Foi determinada a perda de massa de 3 g de cada amostra sólida, após extração durante três horas com 50 ml de DCM, seguida de extração durante cinco horas com 50 ml de THF. Os valores apurados referentes aos compostos líquidos extraídos dos compostos sólidos, foram apurados, e adicionados ao rendimento de bio óleo.

5. Discussão

5.1. Condições de pirólise ou hidrogenação

Foram realizados sete ensaios experimentais de pirólise e um de hidrogenação, utilizando misturas de um tipo de plástico (PS, PE ou PP) e óleo de colza, ou misturas dos três plásticos (PS+PE+PP) e óleo de colza; variou-se a fracção mássica de óleo, a massa total de matérias-primas e a atmosfera de reacção (azoto ou hidrogénio), como apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Condições dos ensaios de pirólise e de hidrogenação realizados

Ensaio	Pirólise							Hidrogenação
	1	2	3	4	5	6	7	8
Pressão inicial (MPa)	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
Velocidade de aquecimento (°C/min)	4,7	4,8	4,2	4,5	4,6	5,2	5,2	5,7
Temperatura média (°C)	400	400	400	400	400	399	391	399
Pressão média (MPa)	2,92	3,12	2,39	2,39	2,48	2,73	2,30	2,95
Tempo de reacção (min)	30	30	30	30	30	30	30	30
Massa inicial de reagentes sólidos e líquidos (g)	EPDM	100	-	-	-	-	-	-
	PS	-	100	-	-	20	20	20
	PE	-	-	100	-	60	60	60
	PP	-	-	-	100	20	20	20
	Óleo	150	150	150	150	150	300	500
	TOTAL	250	250	250	250	250	400	600

O tempo de reacção para todos os ensaios realizados foi 30 minutos, nos quais a temperatura de reacção definida foi 400°C, ou seja, após o período inicial de aquecimento, cada ensaio foi mantido durante 30 minutos a uma temperatura média de 400°C. Os valores destas condições, bem como a pressão inicial (0,41 MPa), foram os considerados adequados a uma boa conversão em bio óleo, de acordo com o trabalho publicado por Costa [26], realizado na mesma instalação experimental, com o mesmo processo, e utilizando os mesmos plásticos separadamente e em mistura.

Durante um ensaio de pirólise ou hidrogenação o aquecimento do reactor acontece de forma progressiva, de acordo com a taxa de aquecimento da respectiva resistência. A medida que a temperatura aumenta ocorre vaporização de componentes voláteis das matérias-primas e a partir de

certas temperaturas formação rápida de produtos gasosos através da quebra de ligações covalentes e recombinação dos produtos resultantes. Assim, a passagem de uma fracção significativa das matérias-primas à fase gasosa, resulta num aumento acentuado da pressão dentro do reactor. Por outro lado, o volume molar do gás que foi introduzido para criar uma atmosfera inerte sofre um aumento pronunciado com o aumento de temperatura o que também contribui para a elevação de pressão. O perfil típico da variação da temperatura do forno de aquecimento do reactor, da temperatura no reactor e da pressão no reactor é apresentado na Figura 5.1. Pode observar-se um grande aumento na pressão após cerca de 75 minutos de ensaio, quando a temperatura no reactor atinge valores próximos de 400°C, indicando uma formação repentina de produtos gasosos, nestas condições.

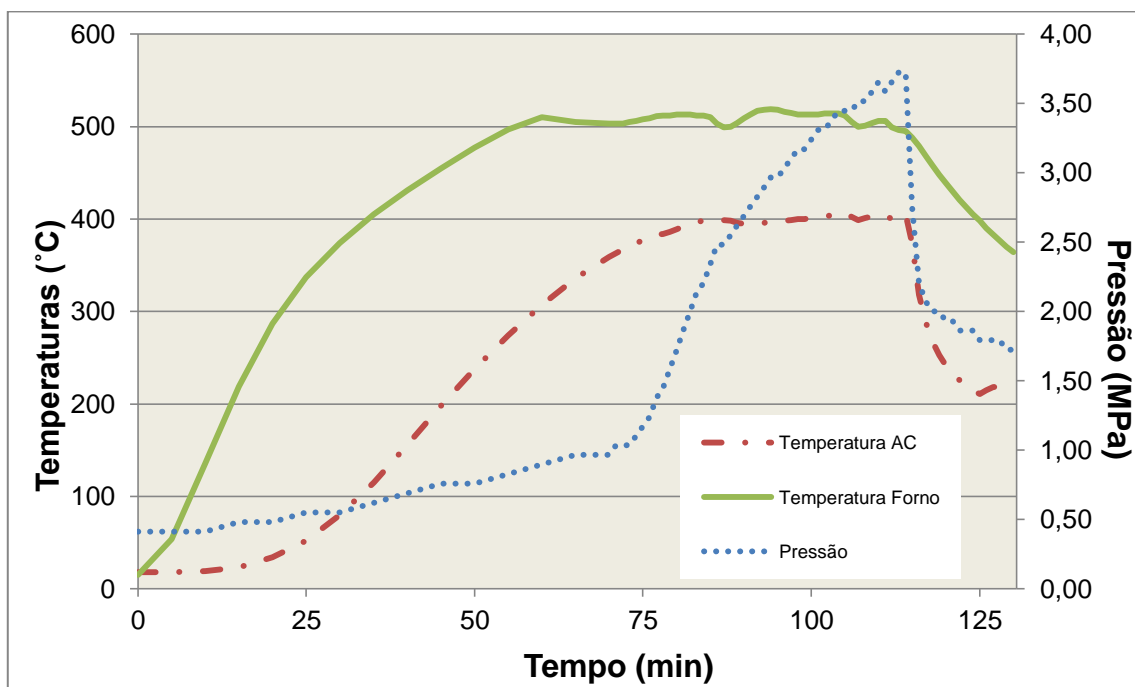


Fig 5.1: Ensaio com 100g de PS e 150g de Óleo, durante 30min, a 400°C e com uma pressão inicial de 0,41 MPa

5.2. Rendimento dos produtos da conversão termoquímica

Os rendimentos totais dos produtos obtidos nos diferentes ensaios de pirólise são apresentados na Figura 5.2, para as diferentes combinações de matérias-primas testadas.

5.2.1. Pirólise de misturas de óleo de colza com um único polímero

Nos ensaios de pirólise efectuados com misturas de óleo vegetal de colza e um polímero obtiveram-se rendimentos mássicos de bio óleo de 73%, 69%, 31% e 35%, quando se utilizaram os polímeros EPDM, PS, PE e PP, respectivamente.

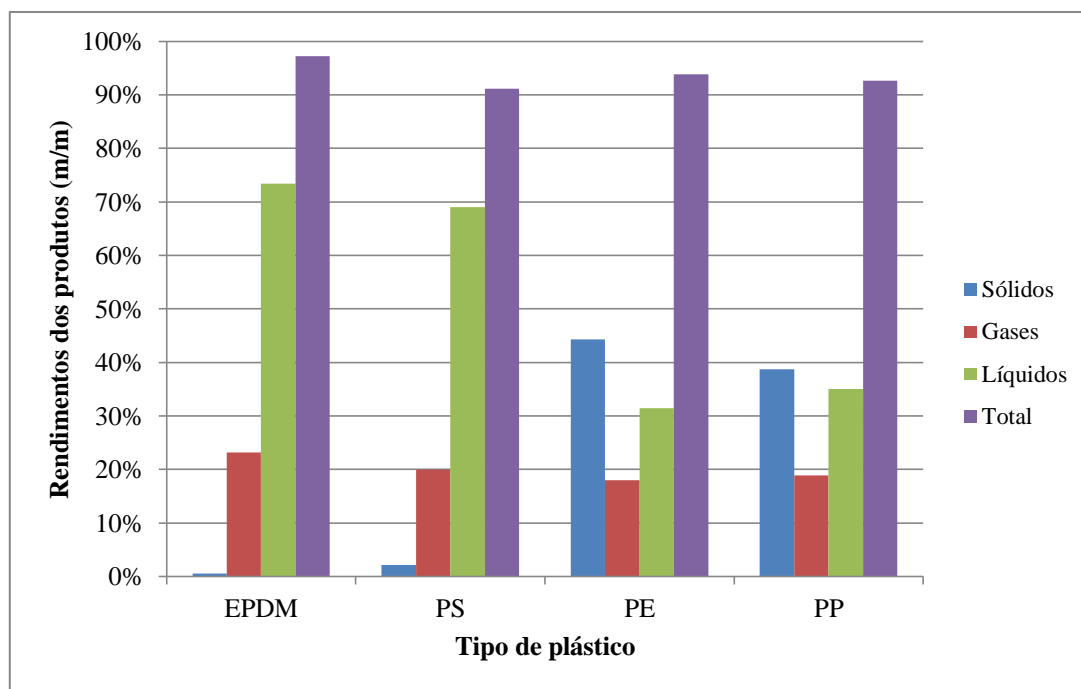


Fig 5.2: Rendimentos dos produtos dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS, PE e PP

De acordo com a Figura 5.2, é de registar a maior produtividade de bio óleo da mistura com o polímero EPDM que é um PP modificado com uma certa percentagem de borracha. A presença da fracção de borracha é suficiente para alterar as propriedades mecânicas deste polímero e parece também contribuir para uma modificação significativa do seu comportamento em pirólise, apresentando a correspondente mistura um rendimento de bio óleo muito superior ao apresentado pela mistura com PP puro.

Por outro lado a mistura com o óleo vegetal parece alterar significativamente a reactividade destes polímeros em condições de pirólise nomeadamente o rendimento global de bio óleo. Outros autores efectuaram a pirólise destes mesmos polímeros individualmente tendo obtido rendimentos de bio óleo entre 70% (m/m) e 90% (m/m): Chauhan et al. [59], pirolisaram resíduos de EPS num reactor de leito fluidizado e em condições de vácuo, a 400°C, tendo obtido um rendimento líquido de 83,6% (m/m). Costa [26], em idênticas condições, pirolisou os polímeros PS, PE e PP, e obteve os rendimentos de 70%, 85% e 90%, respectivamente. Martins [52] hidrogenou óleo de colza, a 400°C, durante 25 minutos e obteve um rendimento de cerca de 70% (m/m) de bio óleo.

Os ensaios efectuados neste trabalho com misturas de 60% (m/m) de óleo de colza e 40% (m/m) de cada um dos diferentes tipos de polímeros, apresentaram rendimentos de fase líquida, na gama de 30% a 75%, ou seja inferiores aos obtidos em condições idênticas na conversão termoquímica destes polímeros puros ou de óleo de colza puro (Chauhan et al. [59], Costa [26] e Martins [52]).

Estas observações parecem indicar que a presença do óleo de colza altera significativamente a química do processo de pirólise, pois o rendimento global de fase líquida parece ser inferior ao obtido na pirólise dos produtos puros.

Os rendimentos de bio óleo obtidos, neste trabalho, para a misturas com PS e EPDM são entre duas a três vezes superiores aos obtidos com as misturas de óleo com PE e PP, enquanto Costa [26] obteve maior rendimento de fase líquida na pirólise de PE e PP relativamente à pirólise de PS ou EPDM.

Os óleos vegetais apresentam um reduzido grau de insaturação mas contêm átomos de oxigénio nas suas moléculas, numa razão de cerca de 2:18; por outro lado os polímeros utilizados neste trabalho não contêm oxigénio mas o polímero PS e o co-polímero EPDM apresentam algum grau de insaturação, e a presença regular de estruturas cíclicas nas suas moléculas.

Ao efectuar a pirólise conjunta destes dois tipos de material podem formar-se produtos intermediários cuja natureza química favorece as reacções de recondensação durante a etapa de arrefecimento da mistura reaccional resultando assim num maior rendimento de produtos sólidos. Este efeito observou-se em maior proporção no caso das misturas de óleo com PE e PP, provavelmente porque estes polímeros formam produtos primários de pirólise com um peso molecular elevado. A presença de estruturas cíclicas com alguma tensão, no polímero PS ou no co-polímero EPDM favorece a sua decomposição térmica em produtos de menor peso molecular resultando numa maior produtividade de fase líquida.

Os produtos primários da pirólise isolada de PP e de PE quando não dispõem de outros componentes mais reactivos com os quais se possam recombinar acabam por reagir entre si dando origem a mais reacções de quebra de ligações carbono-carbono e portanto aumentando a quantidade de produtos líquidos formados nessas condições.

Também o rendimento de fase gasosa foi ligeiramente menor para as misturas com PE e PP do que para as misturas com EPDM ou PS, o que pode confirmar que a formação de moléculas mais voláteis e de menor peso molecular (gases ou líquidos), foi mais favorecida nas misturas de óleo de colza com estes dois últimos polímeros.

De referir, que o bio óleo decorrente do ensaio do óleo de colza e do polímero EPDM foi totalmente obtido como produto da pirólise, já os ensaios do óleo com PS, PE e PP, parte do bio óleo foi

proveniente da extracção dos respectivos produtos sólidos com solventes, tal como descrito no capítulo 4.4.3.

5.2.2. Pirólise de misturas de óleo de colza com vários polímeros

Quando se efectuou a pirólise de uma mistura de óleo de colza com os três polímeros simultaneamente (PS+PE+PP) obtiveram-se os seguintes rendimentos de produtos de pirólise: 50% (m/m) de produtos sólidos, 26% (m/m) de bio óleo e 18% (m/m) de produtos gasosos (Figura 5.3). Estes resultados são análogos aos obtidos com as misturas de óleo com os polímeros PE e PP individualmente, não se observando um efeito significativo do contributo do PS. O rendimento de produtos sólidos é mesmo superior ao obtido na pirólise das misturas de óleo com os polímeros individuais mas não se observam diferenças da mesma ordem no rendimento de líquidos ou de gases.

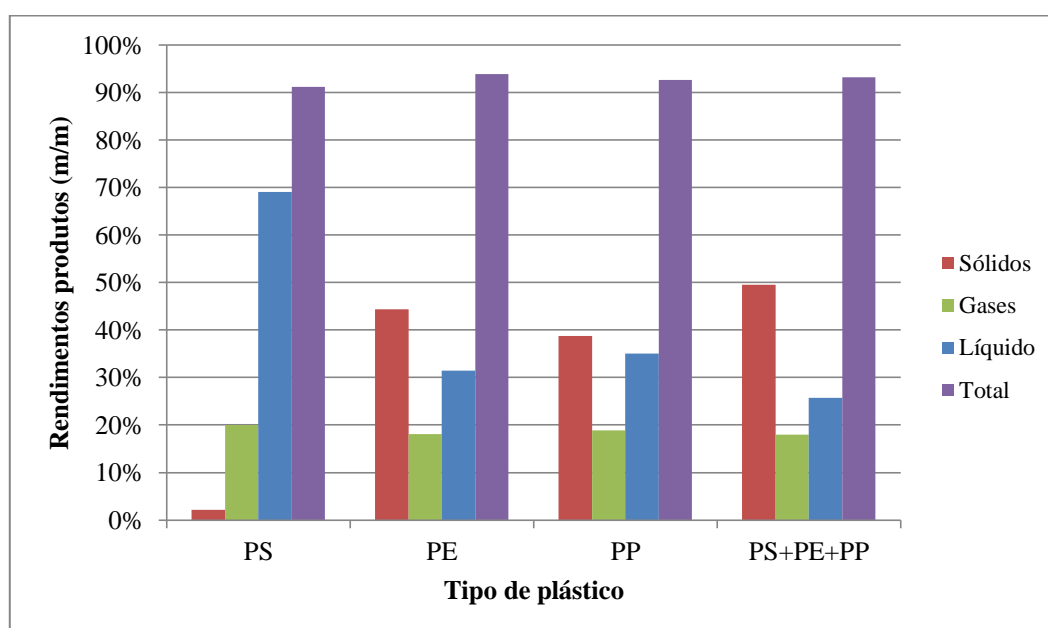


Fig 5.3: Rendimento dos produtos da pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP, e com uma mistura PS+PE+PP

Outros autores testaram a pirólise de misturas destes polímeros em condições experimentais semelhantes tendo obtido rendimentos de bio óleo significativamente superiores e rendimentos de produtos sólidos significativamente inferiores aos obtidos neste trabalho (Marco et al. [66], Costa [26]). Marco et al. [66] efectuaram a pirólise de uma mistura de polímeros com 60% de LDPE, 23% de PP e 17% de PS de alto impacto, tendo obtido 43,2% de rendimento líquido e 56,8% de rendimento gasoso. Costa [26] utilizou uma mistura só de polímeros com 60% de PE, 20% de PS e 20% de PP e obteve um valor de rendimento de bio óleo superior a 70% (m/m), e inferiores a 10% (m/m) para os compostos gasosos e sólidos.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho (Figura 5.3) com os rendimentos de produtos de pirólise obtidos por Marco et al. [66] e Costa [26], para misturas de polímeros ou com os resultados obtidos por Martins [53] na hidrogenação de óleo de colza puro reforça a ideia de que a elevação do rendimento de produtos sólidos está associada a reacções específicas envolvendo componentes do óleo vegetal (tipicamente triglicéridos) e estruturas com peso molecular elevado e derivadas dos polímeros PE e PP.

Se calcularmos o rendimento de produtos sólidos, líquidos e gasosos resultantes da pirólise da mistura de óleo de colza com os três polímeros (PS+PE+PP), como uma média ponderada dos correspondentes rendimentos obtidos nas pirólises das misturas de óleo de colza com cada um dos polímeros individuais, ponderada com a respectiva fracção mássica na mistura reaccional observa-se que o rendimento calculado é superior ao medido no caso dos produtos líquidos e inferior ao medido no caso dos produtos sólidos (Figura 5.4). O rendimento calculado de produtos gasosos é também ligeiramente superior ao rendimento medido.

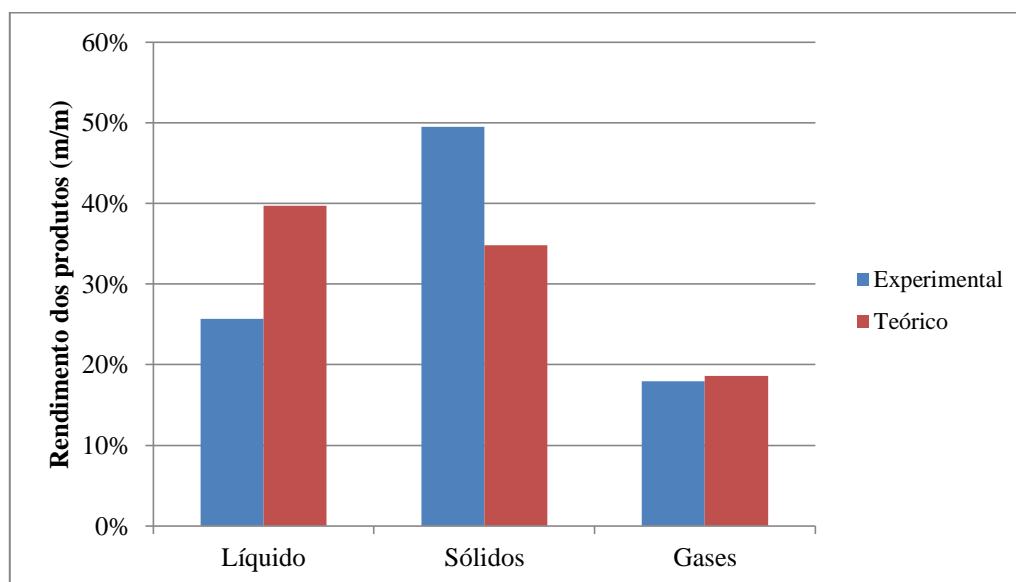


Fig 5.4: Comparação do rendimento dos ensaios de pirólise do óleo de colza com a mistura de PS+PE+PP, com uma média ponderada teórica

As diferenças registadas nos rendimentos estimados e medidos parecem indicar que a ocorrência de elevadas percentagens de produtos sólidos que foi principalmente observada nas misturas que continham polietileno ou polipropileno foi potenciada na mistura dos vários polímeros excedendo a contribuição de cada polímero individual.

5.2.3. Efeito do aumento da razão mássica óleo/mistura de polímeros

Para avaliar o efeito da razão mássica óleo/mistura de plásticos estudou-se a pirólise de misturas de óleo de colza e dos três plásticos seleccionados utilizando razões mássicas óleo/plásticos de 1,5, 3 e 5. Pela análise da Figura 5.5, verifica-se que o aumento da quantidade de óleo na mistura total de 1,5 para 3 inibiu por completo a formação de produtos sólidos (o rendimento passou de mais de 50% para 0%) e favoreceu o aumento do rendimento de bio óleo; observou-se também uma diminuição do rendimento dos produtos gasosos. A utilização de uma razão mássica óleo/plásticos de 5 reforçou ainda mais as tendências reaccionais observadas com a razão mássica de 3, ou seja aumentou ainda mais o rendimento de produtos líquidos e diminuiu também um pouco mais o rendimento de produtos gasosos.

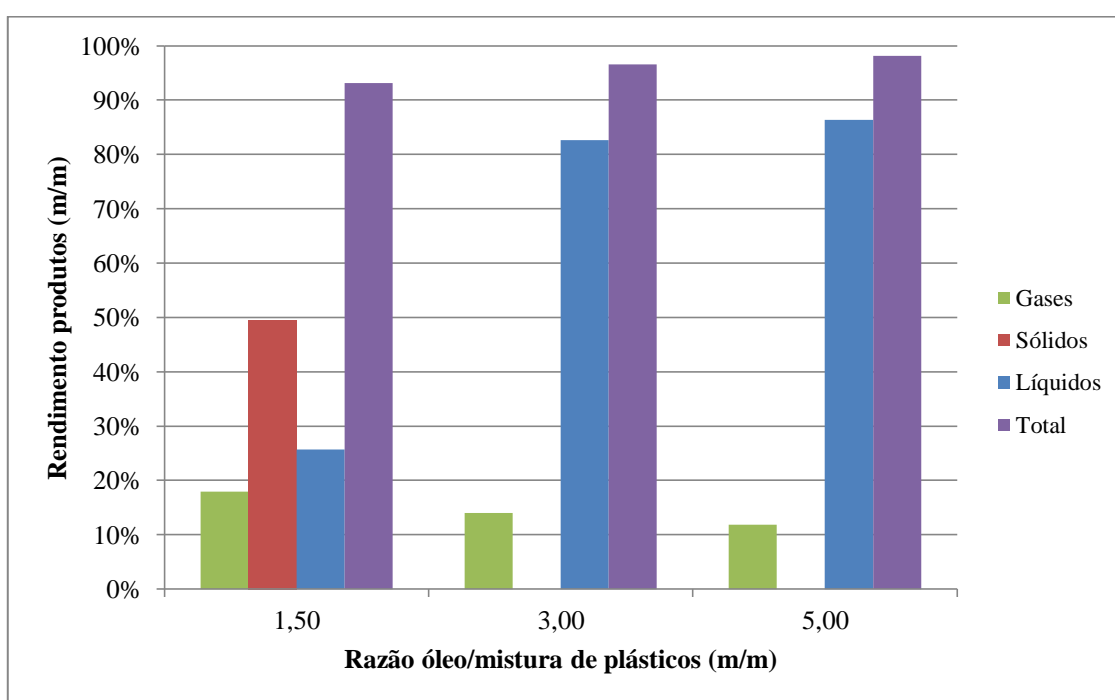


Fig 5.5: Rendimento dos produtos dos ensaios de óleo de colza e mistura PS+PE+PP, por razão mássica óleo de colza/mistura de polímeros

Estes resultados indicam que existe um valor limite de razão óleo/plásticos a partir do qual se observa uma formação predominante de bio óleo e uma ausência total de formação de sólidos. Este valor deverá situar-se entre 1,5 e 3 pois observou-se que este aumento da fracção mássica de óleo de colza triplicou a quantidade de bio óleo produzida; acima deste valor as variações na fracção mássica de óleo já não têm um efeito tão pronunciado nos rendimentos dos produtos de pirólise pois quando a quantidade de óleo foi aumentada de 300 g para 500 g (passagem de uma fracção mássica de 3 para 5) observou-se um acréscimo de apenas 3% no rendimento líquido.

5.2.4. Efeito da atmosfera de reacção

O efeito da natureza do gás utilizado para assegurar uma atmosfera não oxidante na autoclave foi estudado por comparação da pirólise da mistura de óleo de colza e dos três polímeros em idênticas condições experimentais, e pressurizando a autoclave com azoto ou com hidrogénio.

Enquanto o azoto é verdadeiramente considerado como um gás inerte sendo o seu efeito geralmente limitado à solvatação dos produtos de pirólise já o hidrogénio é um elemento reactivo nas condições reaccionais desempenhando um papel decisivo na composição final dos produtos. Assim, a pirólise na presença de uma atmosfera de hidrogénio (hidrogenação), pode resultar num maior rendimento de produtos líquidos e gasosos e sobretudo num menor grau de insaturação dos produtos formados.

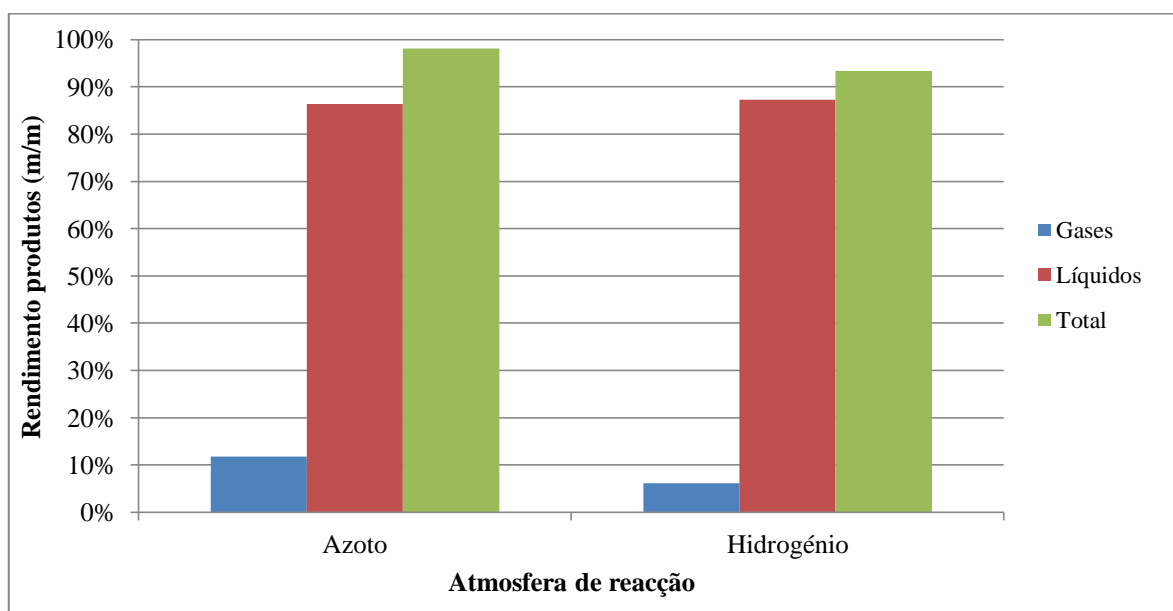


Fig 5.6: Comparação dos rendimentos dos produtos do óleo de colza e mistura de PS+PE+PP, em condições de pirólise e hidrogenação

Como se pode observar na Figura 5.6 a utilização de hidrogénio traduziu-se num aumento de 1% no rendimento de bio óleo e numa diminuição de 6% no rendimento dos produtos gasosos por comparação com o ensaio análogo realizado com uma atmosfera de azoto. O rendimento total dos produtos foi superior em 5% no meio reaccional de azoto.

Abbas-Abadi et al. [63] obtiveram resultados semelhantes quando compararam o efeito de H₂ e de N₂ nos rendimentos líquidos da conversão termoquímica de PEAD, utilizando no entanto condições experimentais diferentes das utilizadas no presente trabalho. Estes autores verificaram um aumento do rendimento de conversão na ordem dos 3,9%, na pirólise com atmosfera de azoto relativamente ao rendimento da hidrogenação.

5.3. Análise dos produtos gasosos

A composição das fases gasosas obtidas nos diferentes ensaios de pirólise foi determinada por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama e condutividade térmica, sendo expressa em concentração relativa (v/v).

5.3.1. Efeito do tipo de polímeros

Nos ensaios de pirólise de misturas de óleo de colza com um único polímero obtiveram-se produtos gasosos com predominância de monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono. De entre os gases hidrocarbonetos predominaram o metano, o etano, o propano e o propeno.

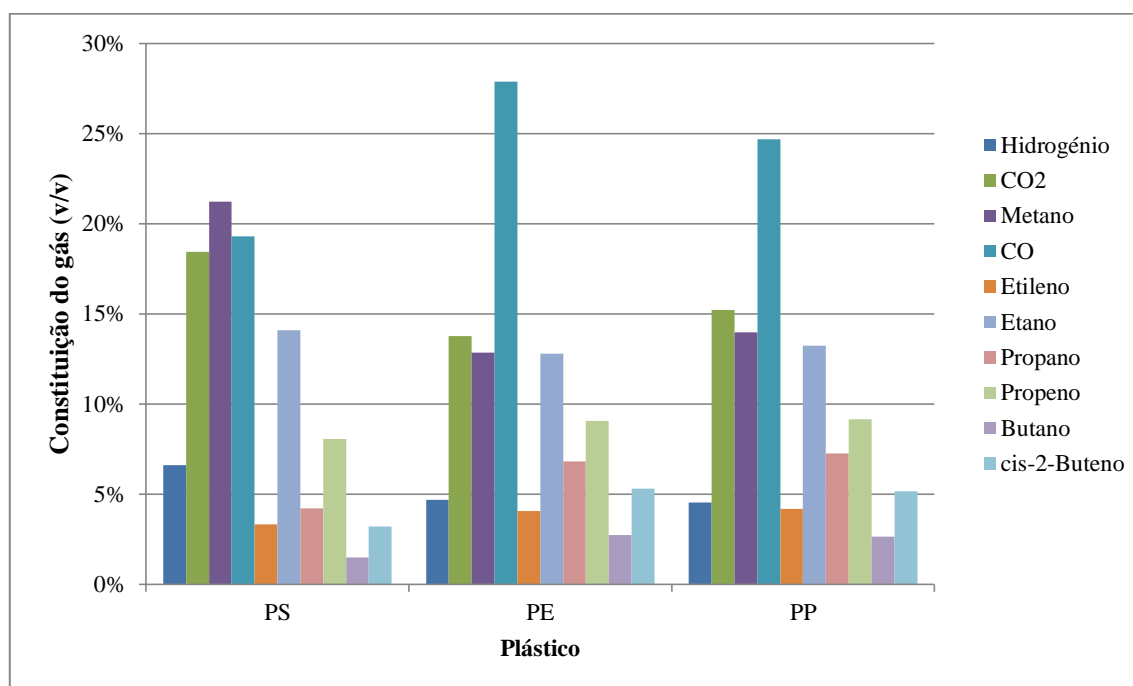


Fig 5.7: Constituição da fracção gasosa dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP

Estas concentrações foram calculadas numa base isenta de azoto, pois considerou-se que este componente provinha essencialmente da atmosfera modificada sendo o contributo da biomassa negligenciável. Os produtos gasosos referentes ao ensaio do polímero EPDM e do óleo de colza não foram analisados em virtude de um problema no aparelho de análise de gases.

Pode observar-se uma menor formação de monóxido de carbono e dióxido de carbono nos ensaios que envolveram o PE e o PP, indicando uma menor percentagem de descarbonização e descarboxilação do óleo de colza.

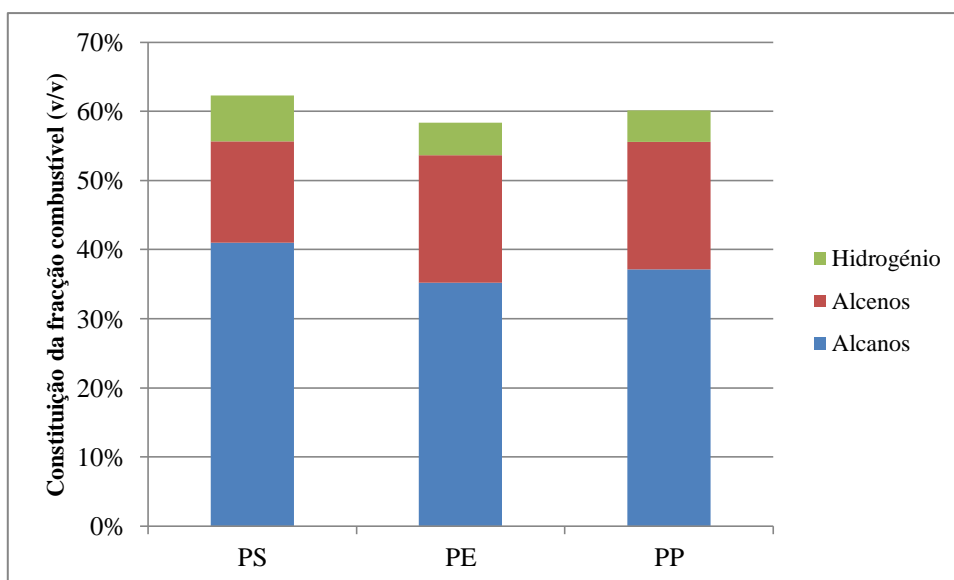


Fig 5.8: Constituição da fracção gasosa combustível dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP

Analisando a Figura 5.8, verifica-se que a percentagem da fracção combustível foi muito similar para os três polímeros em estudo. O PS foi o polímero com maior percentagem de alcanos com 41% (v/v), seguindo-se do PP com o valor de 37% (v/v) e por último o PE com 35% (v/v), valores respeitantes ao total dos compostos da fracção gasosa.

Considerando só a fracção combustível, no ensaio do óleo de colza e do PS, foram apurados 66% (v/v) de alcanos e 23% (v/v) de alcenos, No do PE e óleo de colza, o valor de alcanos foi de 60% (v/v) e alcenos de 32 (v/v) e no respeitante ao PP com óleo de colza, o valor de alcanos foi de 62% (v/v) e de alcenos 31% (v/v).

Costa [26], apenas com os polímeros obteve com o PS o valor de 90% de alcanos e 10% de alcenos, com o PE cerca de 80% (v/v) de alcanos e 20% (v/v) de alcenos, e com o PP o valor de 58% (v/v) de alcanos e 48 (v/v) de alcenos. Bielansky et all [75], em condições diferentes e só com óleo de colza, obteram 16% (m/m) de alcanos e 84% (m/m) de alcenos.

Comparando os resultados obtidos, com os de Paula Costa [26] e Bialansky et all [75], é nítida a influência do óleo de colza em todos os ensaios, com a diminuição da quantidade de alcanos e aumento da quantidade de alcenos.

5.3.2. Efeitos da mistura de polímeros

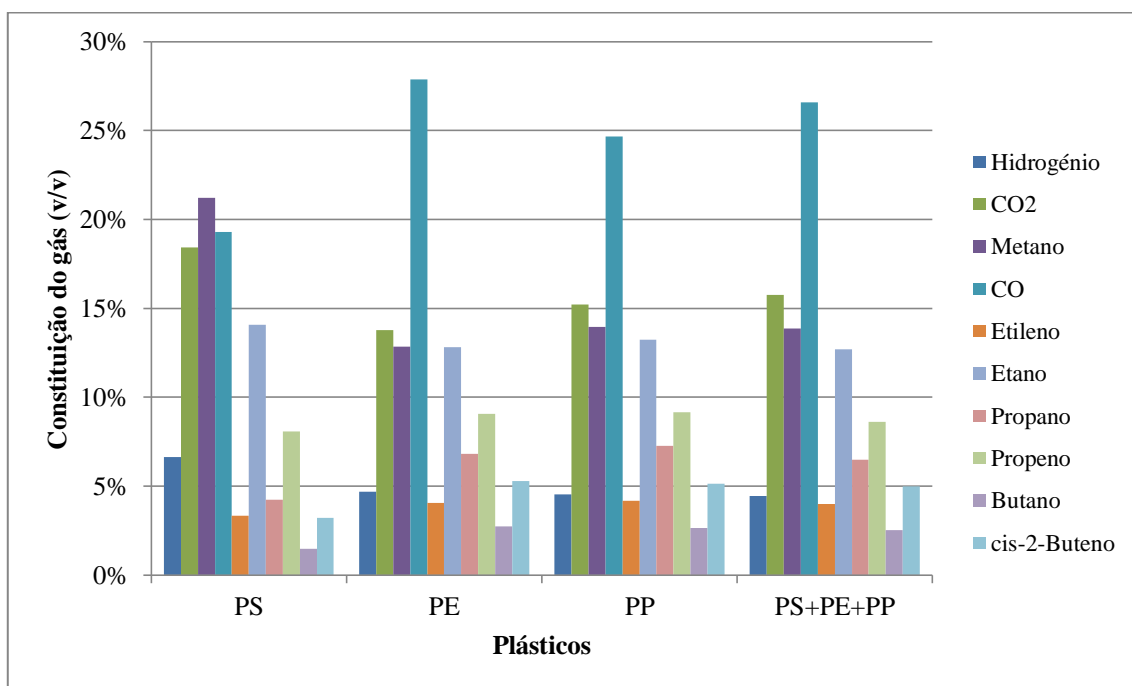


Fig 5.9: Constituição da fracção gasosa da pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente, e em mistura

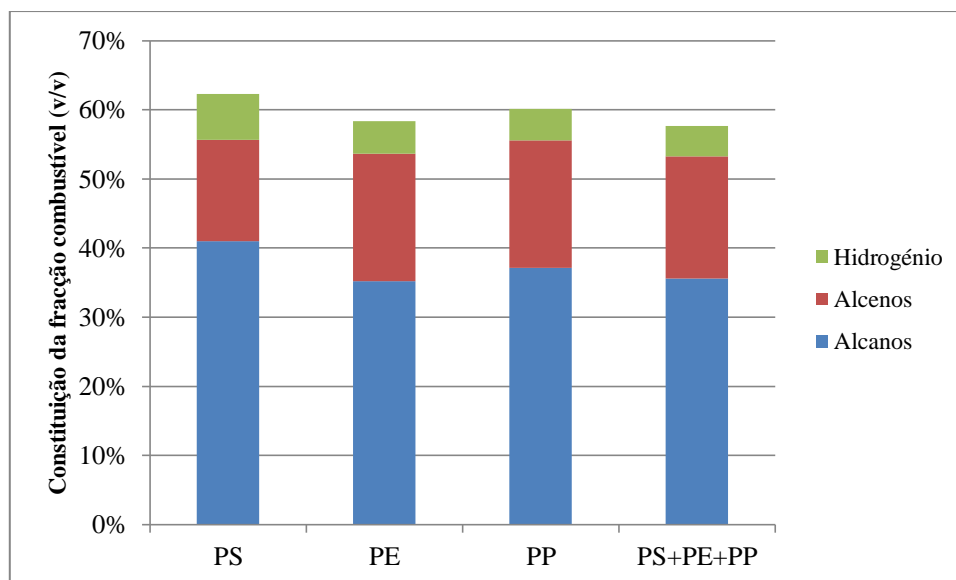


Fig 5.10: Constituição da fracção gasosa combustível da pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente, e em mistura

Analisando as Figuras 5.9 e 5.10, verifica-se que a fracção combustível referente aos produtos gasosos da mistura de polímeros foi de 58% (v/v), muito semelhante aos valores obtidos nos ensaios dos polímeros individualmente, tal como os valores de alcanos e alcenos, respectivamente 36% e 18% (m/m), referente ao total dos produtos gasosos. No respeitante apenas à fracção combustível, o valor de alcanos foi de 62% (v/v) e de alcenos 31% (v/v).

Paula Costa [26] ao utilizar a mesma proporção de polímeros que o presente trabalho, obteve um rendimento superior a 80% (v/v) de alcanos e inferior a 20% (v/v) de alcenos, observando os resultados de Bialansky et al. [75], é notória a influência do óleo de colza, com uma quantidade inferior de alcanos e superior de alcenos.

5.3.3. Efeito do aumento da razão óleo/mistura de polímeros

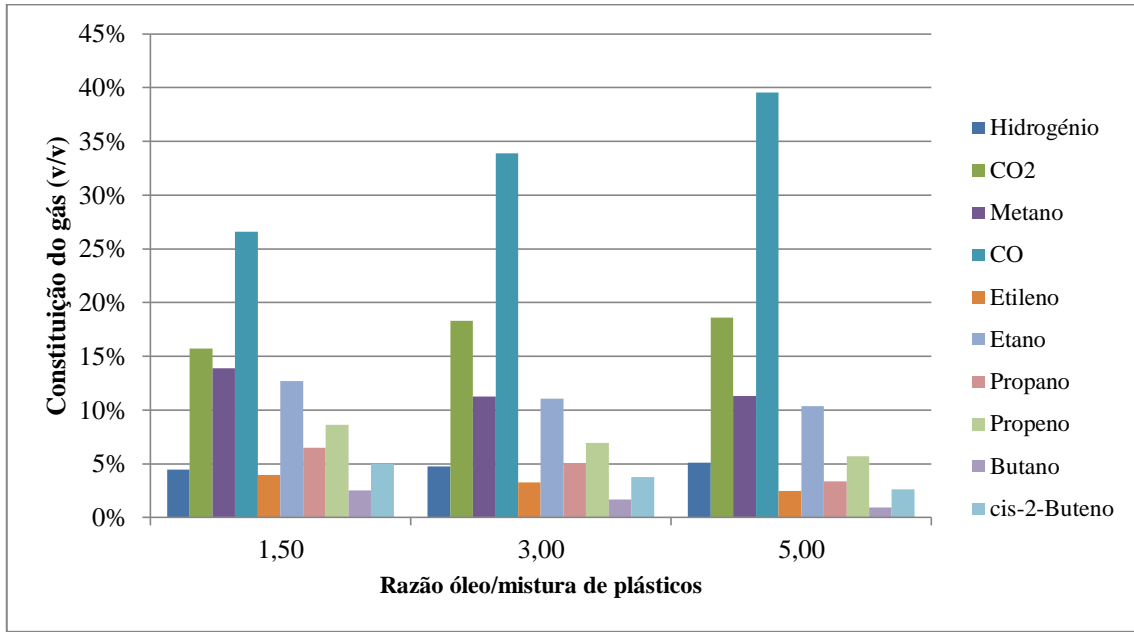


Fig 5.11: Constituição da fracção gasosa da pirólise do óleo de colza com a mistura dos polímeros PS+PE+PP, em diferentes razões mássicas óleo/misturas de polímeros

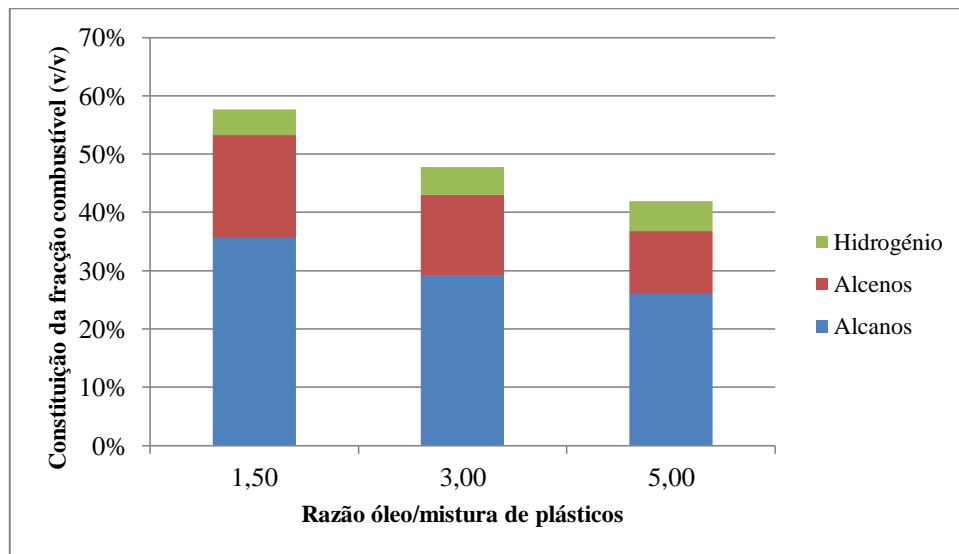


Fig 5.12: Constituição da fracção gasosa combustível da pirólise do óleo de colza com a mistura dos polímeros PS+PE+PP, em diferentes razões mássicas óleo/misturas de polímeros

As Figuras 5.11 e 5.12 permitem observar que com o aumento da quantidade mássica de óleo para o dobro, a fracção combustível diminui 10% (v/v), e com o aumento da quantidade de óleo de 300 g para 500 g, a diminuição foi de 6% (v/v). Relativamente à quantidade de alcanos e alcenos, com o aumento da quantidade de óleo, houve uma diminuição dos seus teores na fracção.

A maior quantidade de monóxido de carbono relativamente à quantidade de dióxido de carbono na fase gasosa indica que a eliminação do oxigénio presente no óleo ocorre predominantemente por mecanismos de desidratação seguida de descarbonilação e menos por mecanismos de desprotonação seguida de descarboxilação.

5.3.4. Efeito da atmosfera de reacção

Os valores são apresentados em percentagem volumétrica, sendo que os referentes ao N₂ na pirólise foram removidos, havendo um erro associado devido à não consideração da formação de N₂ nos produtos gasosos. Em relação ao H₂ na hidrogenação, o seu valor foi considerado após a remoção do volume referente à AC, através da recta de calibração da mesma.

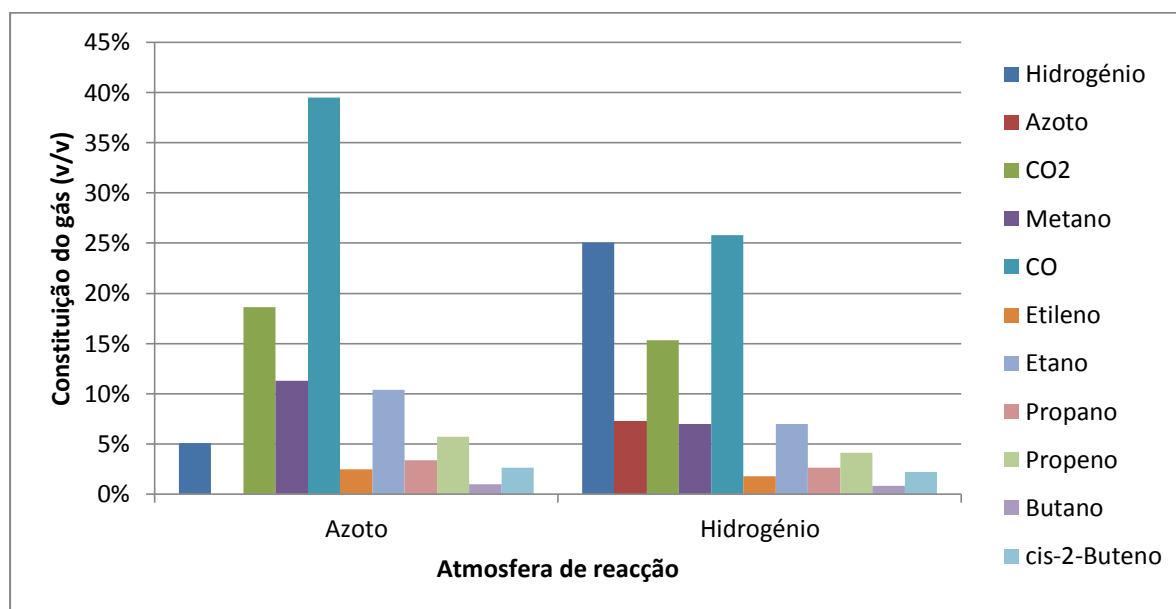


Fig 5.13: Constituição da fracção gasosa da pirólise do óleo de colza com uma mistura dos polímeros PS+PE+PP, em condições de pirólise e hidrogenação

Através da análise da Figura 5.13, verifica-se que os principais compostos na fracção gasosa decorrentes da pirólise e hidrogenação são o CO e o CO₂, à excepção da expectável presença do H₂ na hidrogenação, onde a presença de N₂ será provavelmente devido a factores não relacionados com a formação de produtos gasosos, como a existência do gás nas tubagens do sistema.

5.4. Rendimento de destilação

A fase líquida foi destilada para separação de duas fracções líquidas: uma fracção mais volátil com pontos de ebulição entre a temperatura ambiente e 150 °C e uma fracção mais pesada, isolada na mesma gama de temperaturas, mas a pressão reduzida. A primeira fracção corresponde a uma mistura de compostos com pontos de ebulição na gama da gasolina enquanto a 2ª fracção inclui compostos menos voláteis, com número de carbonos e pontos de ebulição análogos aos componentes do querosene ou do gasóleo.

5.4.1. Efeito do tipo de polímero

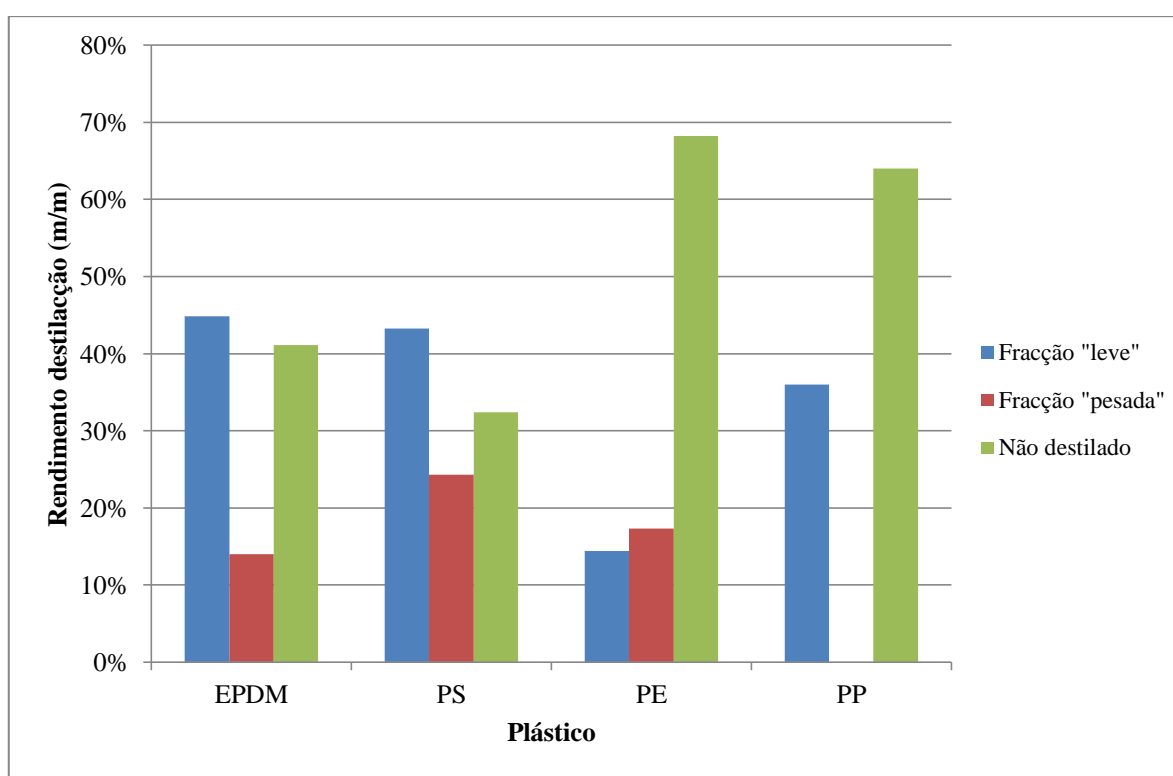


Fig 5.14: Rendimento mássico de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS, PE e PP individualmente

O rendimento de destilação da fase líquida é apresentado na Figura 5.14 para as duas fracções isoladas; verifica-se que os ensaios com o EPDM e o PS apresentaram maior fracção destilável, sendo sempre maioritária a fracção mais leve, particularmente no caso do EPDM. Os ensaios efectuados com PP e PE apresentaram rendimentos de líquidos destiláveis inferiores a 40% o que é coerente com o facto de nestes mesmos ensaios se terem obtido maiores fracções de produtos sólidos, particularmente no ensaio com PE. Os líquidos destiláveis obtidos no ensaio com PE apresentam quantidades comparáveis de fracção leve e fracção pesada enquanto o ensaio com PP apresenta apenas fracção leve.

Em condições idênticas Costa [26], obteve cerca de 30% (v/v) para o PE, 50% (v/v) para o PP e um valor ligeiramente inferior a 60% (v/v) para o PS e Brás [61] para o EPDM obteve um valor de cerca de 40% (v/v). Martins [52] obteve 17% (v/v) de compostos voláteis no bio óleo resultante da hidrogenação de óleo de colza. De acordo com Costa, Martins e Brás ([26], [52], [61]), conclui-se que a pirólise conjunta de óleo de colza com os polímeros nas percentagens estudadas, obtêm um menor rendimento de destilação da fracção “leve”, do que os mesmos compostos individualmente.

5.4.2. Efeito da mistura de polímeros

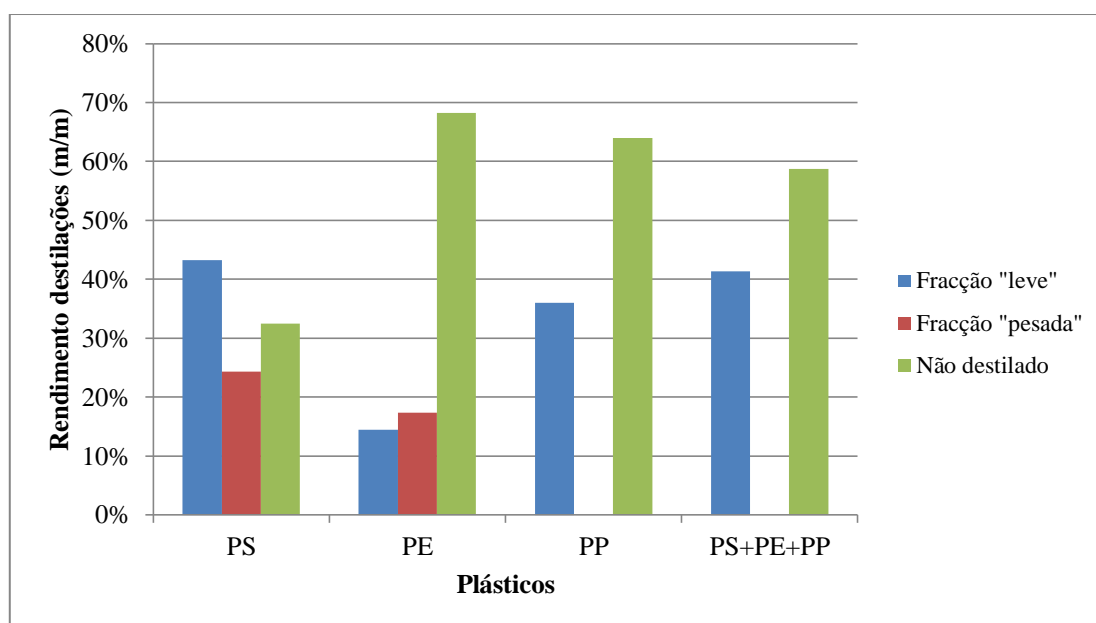


Fig 5.15: Rendimento mássico de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente e em mistura

De acordo com a Figura 5.15, o ensaio relativo à mistura com PS apresentou a maior conversão total, e a maior quantidade relativa de compostos voláteis (1ª fracção); a mistura com PE apresentou uma taxa de conversão diminuta, com uma percentagem de 68% (m/m) de compostos não destilados, por último o PP não demonstrou elementos correspondentes à fracção “pesada”. A mistura de polímeros demonstrou um comportamento análogo ao da mistura com PP.

Costa [26] utilizando a mesma mistura de polímeros, em condições semelhantes, mas sem adição de óleo vegetal, obteve um rendimento de compostos líquidos voláteis da ordem de 50% (v/v); esta observação é coerente com a hipótese de que a presença do óleo vegetal diminui a fracção de produtos líquidos formados e em particular a fracção de produtos líquidos de baixo peso molecular, por favorecer a formação de produtos de condensação mistos, com peso molecular mais elevado.

5.4.3. Efeito do aumento da razão óleo/mistura de polímeros

O aumento da quantidade relativa de óleo vegetal presente na mistura traduziu-se num aumento regular da fracção de compostos mais voláteis, sobretudo quando se utilizou uma razão de 5:1. Em nenhum destes ensaios se obteve um destilado correspondente à fracção mais pesada pelo que o rendimento da fracção mais volátil é também o rendimento global de destilação.

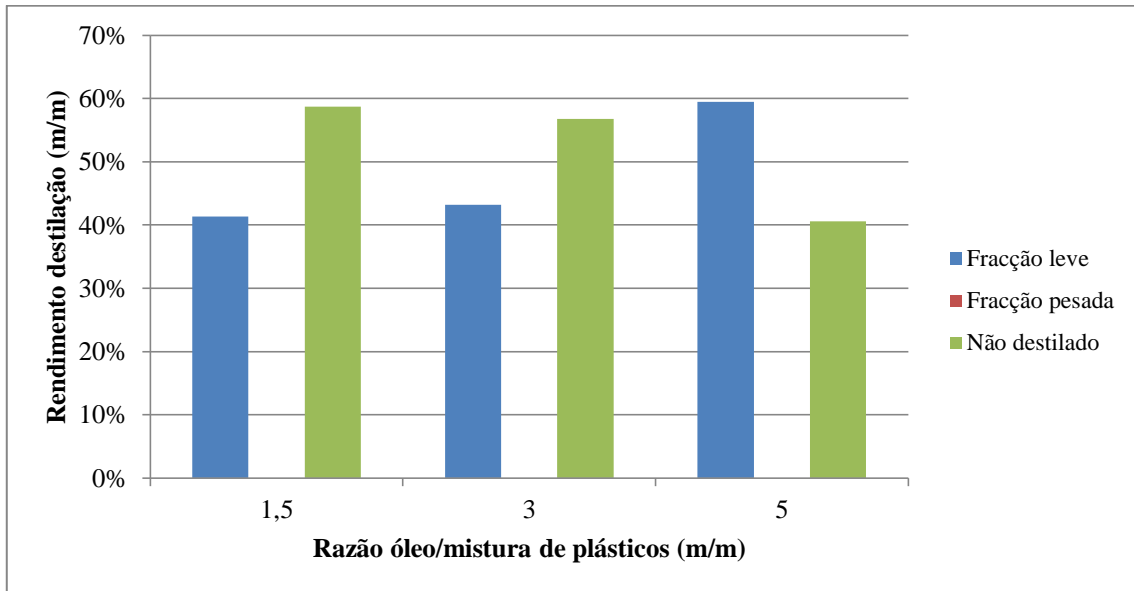


Fig 5.16: Rendimento de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com uma mistura de polímeros PS+PE+PP, em diferentes razões mássicas óleo/mistura de polímeros

Observando a Figura 5.16, verifica-se que o aumento da razão óleo/mistura de polímeros de 3 para 5, produz um maior aumento do rendimento de destilação do que o observado quando a razão óleo/polímeros aumenta de 1,5 para 3. Assim, enquanto o rendimento de produtos líquidos totais aumenta bruscamente quando a razão óleo/polímeros passa de 1,5 para 3, o rendimento de produtos líquidos voláteis aumenta acentuadamente quando a razão óleo/polímeros passa de 3 para 5, ou seja, quanto maior o excesso de óleo maior a fracção de reagentes que é convertida em compostos de menor peso molecular.

5.4.4. Efeito da atmosfera de reacção

Na presença de hidrogénio formaram-se menos compostos voláteis e portanto mais componentes da fase líquida com temperatura de ebulição elevada (> 60%) enquanto no caso do ensaio de pirólise da mesma mistura se obteve menor quantidade relativa de líquidos não destiláveis e portanto maior rendimento de componentes voláteis (Figura 5.17).

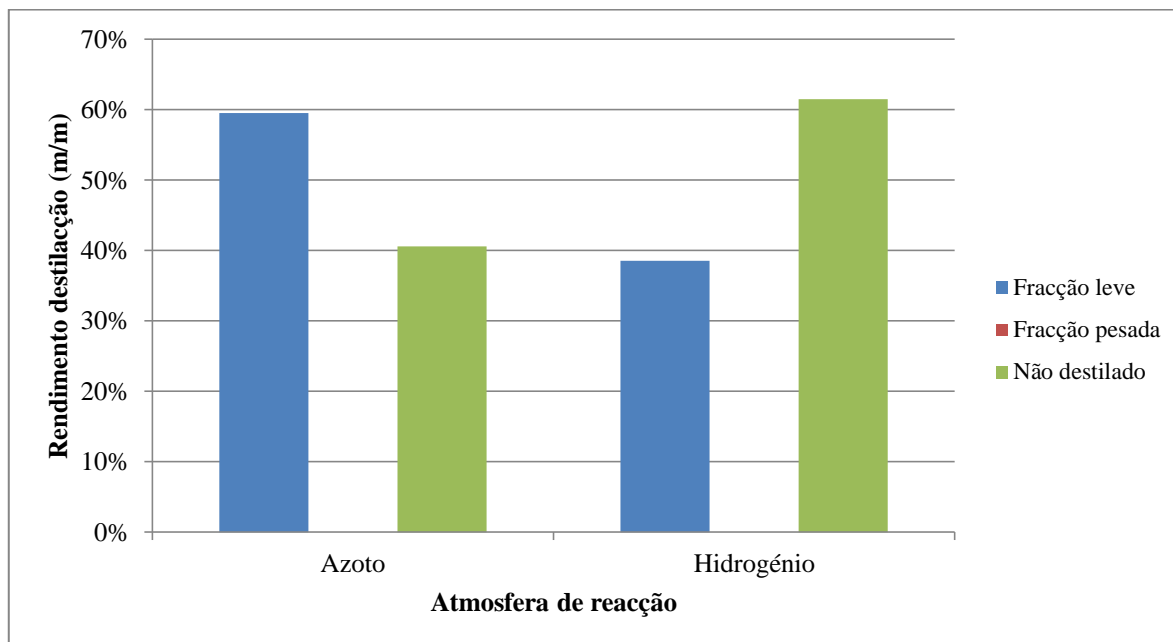


Fig 5.17: Endimento de destilação dos ensaios do óleo de colza com uma mistura dos polímeros PS+PE+PP, em condições de pirólise e hidrogenação

Este comportamento pode dever-se à estabilização de produtos primários da degradação térmica dos reagentes por reacção com o hidrogénio para dar origem a moléculas neutras estáveis; na presença de uma atmosfera inerte de azoto não ocorrem estas reacções secundárias pelo que a degradação térmica dos reagentes prossegue até se formarem produtos de menor peso molecular.

5.5. Caracterização dos produtos líquidos

Os produtos líquidos foram caracterizados por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama de forma a determinar a distribuição de número de carbonos e portanto o peso molecular dos seus componentes. Esta distribuição foi estimada por comparação dos tempos de retenção dos componentes individuais dos produtos líquidos com os tempos de retenção de uma série de padrões de hidrocarbonetos analisados nas mesmas condições cromatográficas.

5.5.1. Efeito do tipo de polímero

O efeito do tipo de polímero traduziu-se numa predominância de compostos com número de carbonos até ao C11 (maioritariamente), no caso da 1ª fracção de destilação, e superior a C9 para os elementos decorrentes da destilação da fracção “pesada”.

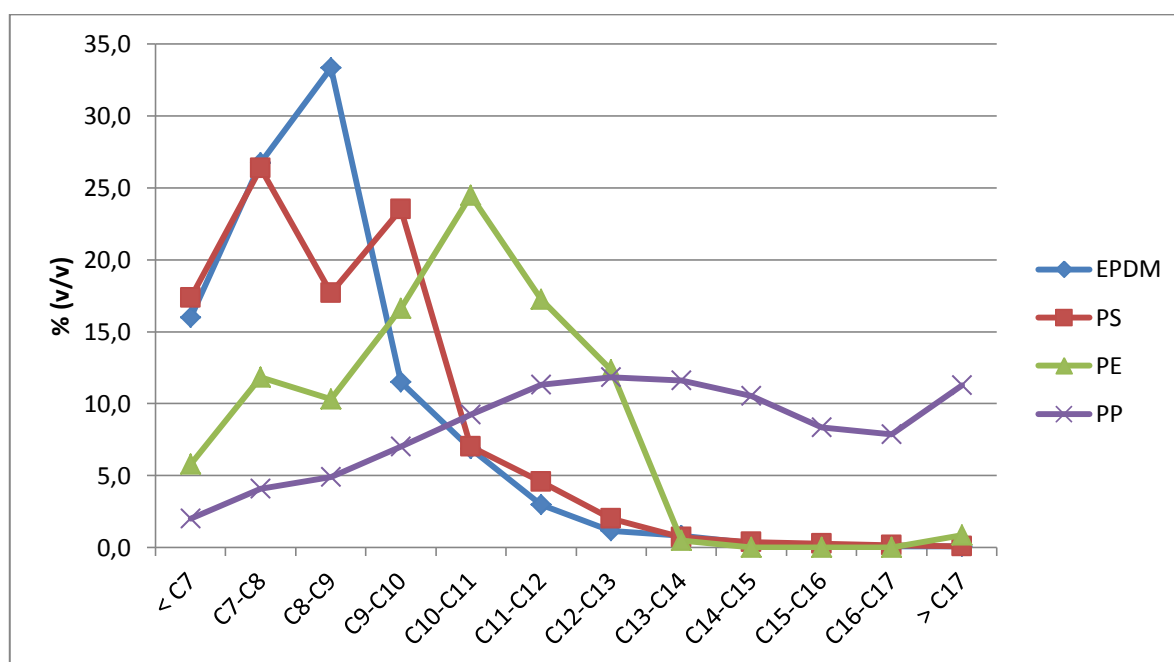


Fig 5.18: Análise de fracção “leve” de destilação por GC-FID, dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS, PE e PP individualmente

De acordo com a Figura 5.18, referente à primeira fracção de destilado (fracção “leve”), verificou-se uma maior formação de componentes de menor número de carbonos nos ensaios que envolveram misturas com EPDM (C8-C9) e PS (C8-C10). Já no caso da pirólise de misturas com PE predominaram componentes entre C10 e C12. A mistura com PP apresentou os menores rendimentos de produção de componentes líquidos com número de carbonos inferior a 11 mas ocorreu a formação de produtos com números de carbono entre 11 e 17, em percentagens da ordem dos 10%.

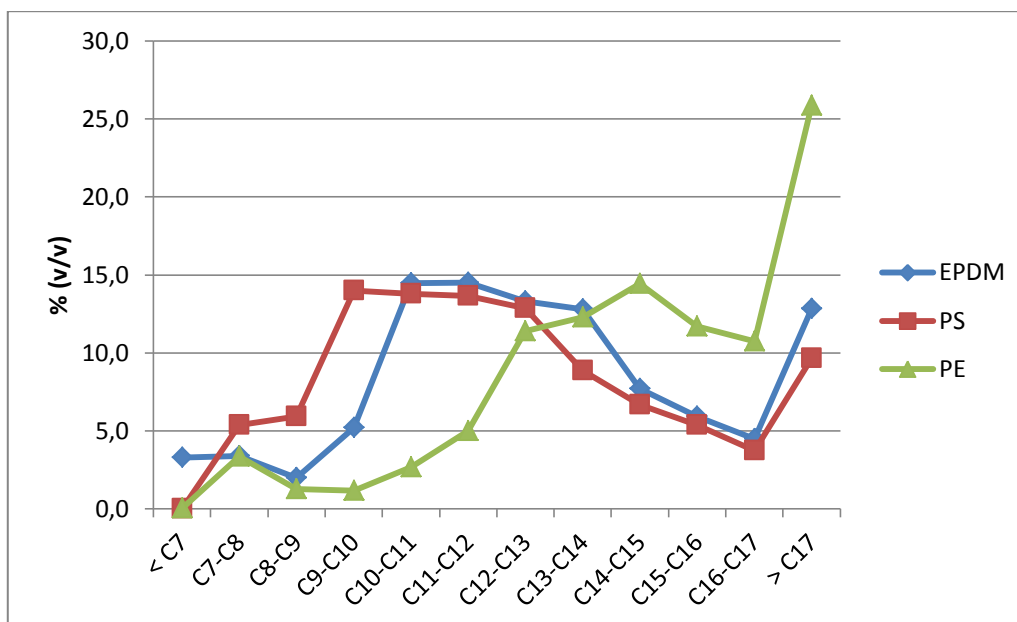


Fig 5.19: Análise da fração "pesada" de destilação por GC-FID dos ensaio do óleo de colza com os polímeros EPDM, PS e PE individualmente

A fracção "pesada" (Figura 5.19) apresenta como seria de esperar, uma maior percentagem de compostos com números de carbono superiores a 9, para qualquer das misturas testadas. As misturas com EPDM e com PS apresentam distribuições de números de carbono muito semelhantes na 2ª fracção o que confirma as observações anteriores de que os produtos da pirólise destas duas misturas diferem essencialmente na percentagem relativa de componentes voláteis. No caso do PE predominam os elementos com cadeias de carbono superiores a C13, com uma elevada quantidade de elementos com um número de carbonos superior a 17.

5.5.2. Efeito da mistura de polímeros

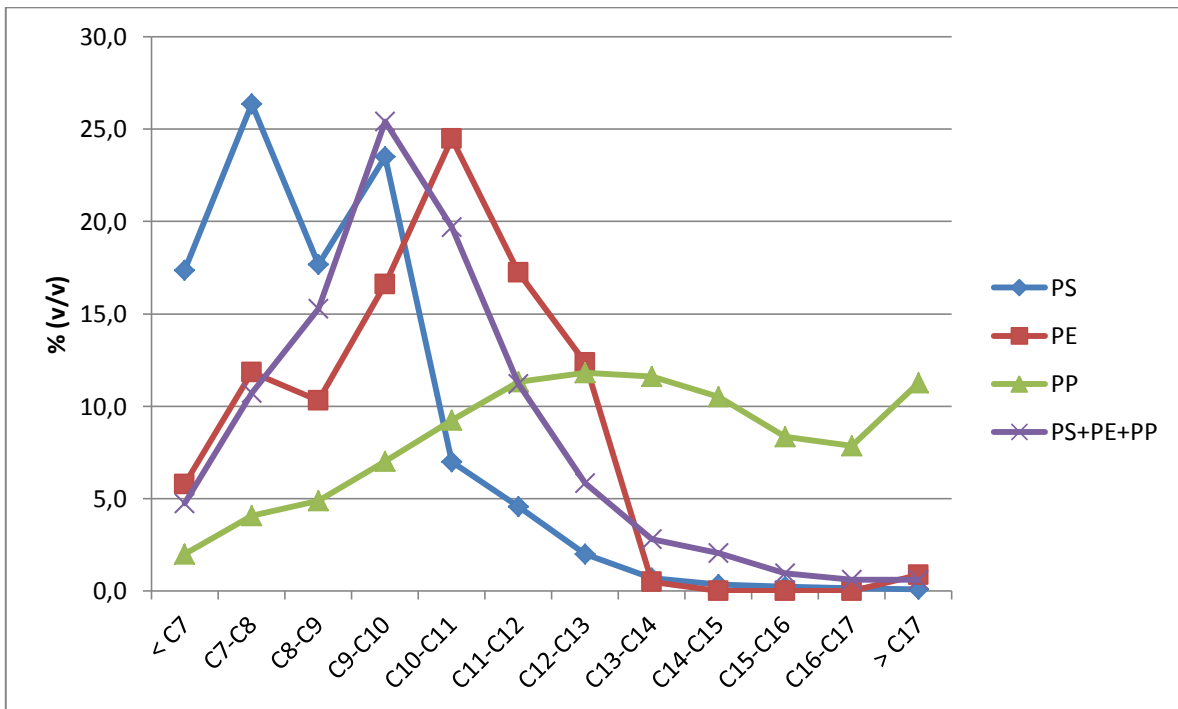


Fig 5.20: Análise da fração “leve” de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com os polímeros PS, PE e PP individualmente e em mistura

Os líquidos produzidos por pirólise da mistura de óleo de colza e os três polímeros (PS+PE+PP) apresentaram uma composição intermédia da composição dos líquidos obtidos a partir das misturas de óleo+PS e óleo+PE (Figura 5.13); este comportamento reflecte a maior fracção de PE presente na mistura de polímeros e a maior facilidade de conversão do poliestireno em produtos líquidos.

Os líquidos produzidos por pirólise da mistura de óleo de colza e os três polímeros (PS+PE+PP) apresentam concentrações superiores a 15 % (m/m) de componentes com volatilidade intermédia entre o octano (C8) e o undecano (C11), e concentrações inferiores a 5% (m/m) de componentes com volatilidade inferior ao heptano (C7) ou superior ao tridecano (C13).

Costa [26] em iguais condições e com uma mistura nas mesmas percentagens de polímeros, obteve 5% (v/v) de n-pentano, 4% (v/v) de n-hexano, 3% (v/v) de n-heptano e n-octano, 2% (v/v) de n-nonano e n-decano, 1% (v/v) de n-undecano e n-dodecano. Assim a presença do óleo de colza contribuiu para a formação de componentes líquidos maioritários com 9 a 10 carbonos em vez dos componentes com 5 a 6 carbonos que predominaram nos líquidos obtidos na pirólise da mistura de polímeros realizada por Costa [26]. Por outro lado, os produtos líquidos obtidos a partir dessa mistura de polímeros apresentam concentrações relativas de 1% para componentes com 11 a 12 carbonos enquanto os líquidos obtidos a partir da mistura de óleo e polímeros apresentam concentrações relativas superiores a 5% para os componentes com mais de 13 carbonos ou com volatilidade equivalente.

5.5.3. Efeito do aumento da razão óleo/mistura de polímeros

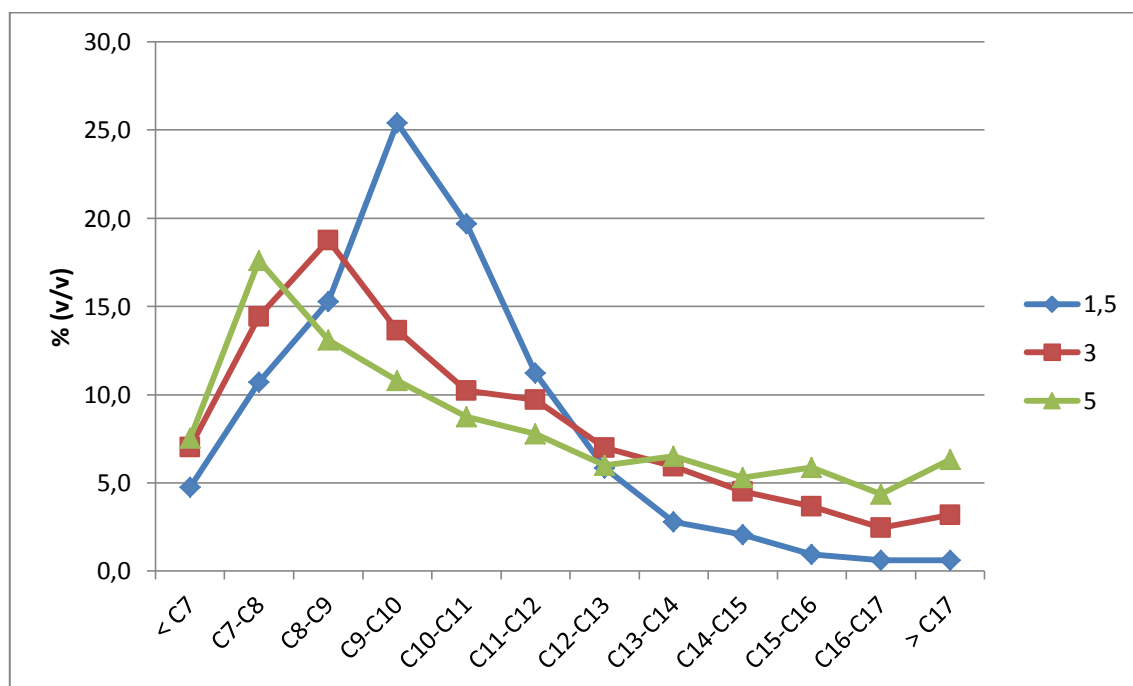


Fig 5.21: Análise da fração “leve” de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com uma mistura de polímeros PS+PE+PP, por razão mássica óleo/mistura de polímeros

Ao aumentar a razão de óleo/polímeros de 1,5 para 3 e para 5 observou-se uma deslocação dos componentes maioritários da fase líquida de números de carbono de C9-C10 para C8-C9 e C7-C8, respectivamente. Estes resultados são coerentes com os anteriores que indicam o efeito de aumento no número de carbonos e peso molecular dos produtos da pirólise destes polímeros quando na presença de óleo de colza, sobretudo numa fracção mássica equivalente.

Por outro lado o aumento da quantidade de óleo de colza (Figura 5.21), apesar de promover a formação de produtos líquidos mais voláteis conduz também a um aumento da concentração de produtos líquidos com cadeias mais longas, entre 13 a 17 carbonos. Estes resultados parecem indicar que na presença de uma maior quantidade de óleo ocorrem simultaneamente reacções entre produtos derivados dos polímeros, produtos derivados do óleo e reacções mistas entre estes produtos primários, obtendo-se assim uma mistura de produtos líquidos mais heterogénea.

5.5.4. Efeito da atmosfera de reacção

Quando se efectuou a pirólise da mistura de óleo/polímeros numa atmosfera de azoto obteve-se uma maior quantidade relativa de componentes com baixo peso molecular do que quando a mesma mistura foi submetida a pirólise numa atmosfera de hidrogénio, ou seja, quando foi submetida a hidrogenação.

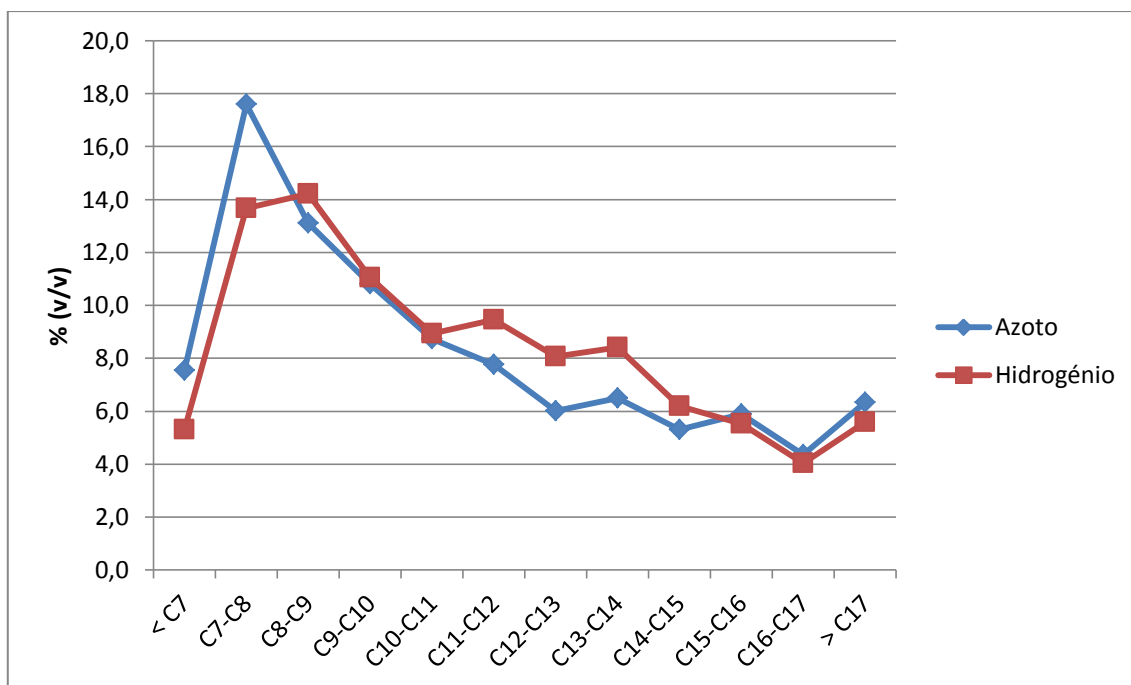


Fig 5.22: Análise da fracção “leve” de destilação dos ensaios de pirólise do óleo de colza com uma mistura de polímeros PS+PE+PP, em contexto de pirólise e de hidrogenação

Em particular nos produtos líquidos da pirólise em atmosfera de azoto predominaram componentes com números de carbono entre 7 e 8 enquanto os produtos líquidos da hidrogenação apresentaram maiores concentrações relativas de componentes com números de carbono entre 7 e 9; também na gama de componentes com números de carbono entre 11 e 14 ou equivalentes, se observaram maiores concentrações relativas em condições de hidrogenação do que em condições de pirólise. A reactividade do hidrogénio pode explicar estes resultados pois pode ocorrer a estabilização de espécies reactivas com maior peso molecular (Figura 5.22).

Abbas-Abadi et al. [63] num estudo comparativo em que foi variada a atmosfera de reacção, obtiveram resultados muito semelhantes na constituição dos produtos condensados, relativamente à pirólise e hidrogenação.

6. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam como a composição inicial da mistura reaccional afecta os produtos das reacções de pirólise ou de hidrogenação, tanto a nível do rendimento como da composição desses produtos.

Em particular o estudo dos efeitos do tipo de polímero na mistura com óleo de colza, da mistura de diferentes polímeros, do aumento da razão mássica óleo/mistura de polímeros e a comparação de hidrogenação com pirólise, permitiram algumas conclusões:

- A mistura de óleo de colza com um tipo de polímero, traduz-se na obtenção de menores rendimentos de bio óleo, em comparação com a utilização das matérias-primas individualmente, especialmente no caso do PE e do PP.
- A presença de óleo de colza na mistura, induz um aumento de alcenos e uma diminuição de alcanos nos compostos gasosos, por comparação com a pirólise dos polímeros individuais.
- A pirólise de uma mistura de polímeros conjuntamente com o óleo de colza, apresentou um comportamento intermédio das misturas de cada polímero com o óleo, com maior influência do polímero presente em maior quantidade (PE) e do polímero com maior produtividade de bio óleo (PS).
- O aumento da razão óleo/mistura de polímeros promoveu um aumento do rendimento mássico de bio óleo com uma diminuição da formação de produtos sólidos, diminuiu a quantidade de alcanos na fracção gasosa e produziu misturas de compostos líquidos com uma gama mais ampla de pontos de ebulição e número de carbonos nas suas cadeias.
- Comparando a atmosfera de reacção, não se documentaram diferenças significativas nos rendimentos dos produtos e na composição da fracção gasosa.
- A composição da fase líquida obtida com uma atmosfera de H₂ evidenciou uma maior abundância de compostos mais pesados do que a fase líquida obtida por pirólise; este resultado parece indicar que o hidrogénio poderá reagir com produtos de clivagem térmica formando espécies químicas estáveis que não sofrem quebras adicionais.

Num trabalho futuro seria interessante incluir a análise por GS-MS das amostras de bio óleo e também análises elementares e outros estudos mais complexos aos produtos sólidos obtidos, no sentido de identificar utilizações viáveis e interessantes para esses compostos.

7. Bibliografia

- [1]. UN – United Nations (1999) *The world at six billion*. Department of Economic and Social Affairs. 12 October, USA.
- [2]. IEA – International Energy Agency (2010) *World Energy Outlook*. Paris, France.
- [3]. U. S. Energy Information Administration (2011) *International energy outlook*. USA.
- [4]. Disponível em: <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm> (acesso a 01 Abril de 2012)
- [5]. IEA – International Energy Agency (2011) *Key world energy statistics*. Paris, France.
- [6]. DGEG – Direcção-Geral de Energia e Geologia (2011) *Balanço Energético sintético 2011*. Divisão de Planeamento e Estatística. Portugal.
- [7]. DGEG – Direcção-Geral de Energia e Geologia (2012) *Renováveis, estatísticas rápidas*. Junho, Portugal.
- [8]. República Portuguesa (2009) *Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis ao abrigo da Directiva 2009/28/CE*. Versão Final. Portugal.
- [9]. ENE 2020 (2010) *Estratégia Nacional para a Energia*. Diário da República, 1.^a série N.º 73 - Resolução do Conselho de Ministros n.º29 páginas 1289-1296.
- [10]. IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) *Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change*. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report. Cambridge University Press, England.
- [11]. IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (2012) *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*. Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, England.
- [12]. Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (2007) *Mudança do Clima 2007: A Base das Ciências Físicas*. Contribuição do Grupo de Trabalho I ao Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima. Edição da Universidade de Cambridge, Inglaterra.
- [13]. Disponível em: <http://www.publico.pt/ciencia/noticia/antarctica-e-gronelandia-estao-a-derreter-mais-rapido-1575595> (acesso em: 05 Agosto 2012)
- [14]. BP – British Petroleum (2012) *BP Statistical Review of World Energy*. June, London, UK.
- [15]. Institut Français du Pétrole (2005) *Prospective analysis of the potential non conventional world oil supply: tar sands, oil shales, and non conventional liquid fuels from coal and gas*. European Commission, Technical Report EUR 22168 EN. December, EU.
- [16]. Revista Visão (2012) *O Futuro do petróleo*. N.º997. Abril, páginas 48-54.
- [17]. UN – United Nations (1992) *United Nations Framework Convention on Climate Change*. Article 2, página 4, pp.
- [18]. Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 8 de Maio de 2003 relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, Jornal Oficial da União Europeia, Maio 2003, página 44
- [19]. Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente

revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE, Jornal Oficial da União Europeia, Abril de 2009, página 17.

[20]. Badger, P. C., Clark, R. N., Esper, A., Hashimoto, Y., Hernanz, J. L., Jenkins, B. M., Jungbluth, T., Karaki, I., Kitani, O., Legge, R. L., Maekawa, T., Magdoff, F. R., Michelozzi, M., Muehlbauer, W., Nishina, H., Ortiz-Canavate, J., Peart, R. M., Roy, K., Riva, G., Saiki, T., Schnitzer, V., Schumm, G., Scott, D., Sissot, F., Vidrich, V. (1999). *CIGR Handbook of Agricultural Engineering: Volume V Energy and Biomass Engineering*. American Society of Agricultural Engineers. USA.

[21]. APA – Agência Portuguesa do Ambiente (2011) *Resíduos Urbanos em 2010*. Outubro, Portugal.

[22]. Disponível em: <http://sniamb.apambiente.pt/docs/REA/rea2012.pdf> (acesso 10 Agosto de 2012)

[23]. Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, relativo à gestão de resíduos, Diário da República, 1.ª Série, N.º. 116, 17 de Junho de 2011.

[24]. Decreto-Lei n.º 73/2011 relativo à alteração do regime da gestão de resíduos e transpõe a Diretiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro, relativa a resíduos. Diário da República, 1.ª série N.º 116, 17 de Junho de 2011. Página 3253.

[25]. Araújo, D. (2008) *Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Bioenergia.

[26]. Costa, P. (2006) *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, Especialidade de Engenharia da Reacção Química pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

[27]. CMS – Câmara Municipal do Seixal (2003) *Projeto de compostagem no Seixal*. Programa “Life” da Comunidade Europeia.

[28]. Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H. (1999) *Energy from Biomass. A Review of Combustion and Gasification Technologies*. World Bank Technical Paper no. 422. The World Bank. Washington D.C., USA.

[29]. CYTED Ciencia y tecnologia para el desarrollo *Depuración de efluentes e incineradoras de residuos*. Red V. C. – catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental.

[30]. Conde, L. (2011) *Polímeros naturais para aplicações biomédicas*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Química, Especialidade de Química Medicinal pela Universidade do Minho, Escola de Ciências.

[31]. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/how-plastic-is-made.aspx> (Acesso 14 de Agosto de 2012)

[32]. Sharobem, T. T. (2010). *Tertiary Recycling of Waste Plastics: An Assessment of Pyrolysis by Microwave Radiation*. In partial fulfillment of requirements for Master of Science Degree In Earth Resources Engineering, Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation of Engineering and Applied Science Columbia University.

[33]. Plastics Europe (2012) *Plastics – the Facts 2012, An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011*. Association of Plastics Manufactures

[34]. AEA Energy & Environment (2011) *Plastic waste in the environment*. Revised final report. European Commission DG ENV, April, EU.

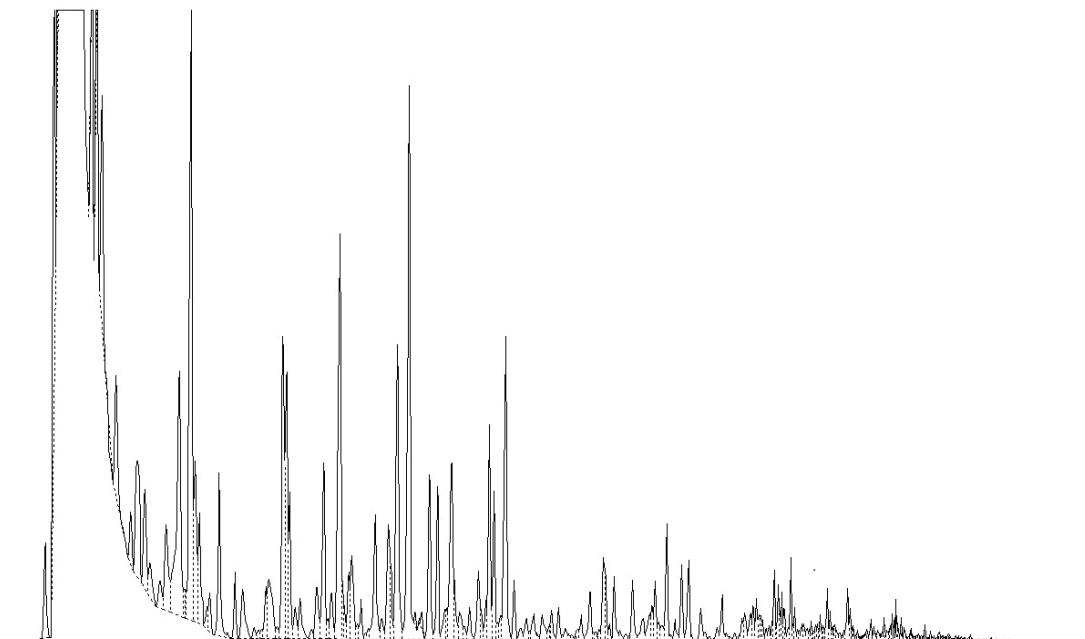
- [35]. Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/generation-and-recycling-of-packaging-waste/generation-and-recycling-of-packaging-4> (Acesso 16 Julho de 2012)
- [36]. Martinho, M. G., Rodrigues, S. A. (2007). *História da produção e reciclagem das embalagens em Portugal*. Edição conjunta da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e da Sociedade Ponto Verde. pp.
- [37]. Disponível em: <http://www.pordata.pt/Municipios/Residuos+urbanos+recolhidos+por+habitante-438> (Acesso 15 Julho de 2012)
- [38]. Disponível em: http://195.23.97.227/1_5_pontoverde_portugal.php (Acesso 17 Julho de 2012)
- [39]. Lavita, M. T. (2008) *Circuitos de recolha selectiva multi-material porta-a-porta*. Publicação com base na dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa.
- [40]. Disponível em: <http://www.plastval.pt/> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [41]. MAOTDR – Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional (2007) *PERSU II, Plano estratégico para os resíduos sólidos urbanos 2007-2016*. Portugal.
- [42]. Disponível em: <http://sniamb.apambiente.pt/portals/Indicadores/FichaIndicador.aspx?IndID=44> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [43]. Disponível em: <http://195.23.97.227/numeros.php> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [44]. Disponível em: http://195.23.97.227/1_5_pontoverde_portugal.php (Acesso 17 Julho de 2012)
- [45]. Disponível em: <http://expresso.sapo.pt/gestao-de-residuos-de-embalagens-da-contributo-positivo-para-ambiente-e-economia-estudo=f773389> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [46]. Disponível em: <http://www.thefarmsite.com/reports/contents/euoilapril12.pdf> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [47]. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdreport.aspx?hidReportRetrievalName=BVS&hidReportRetrievalID=533&hidReportRetrievalTemplateID=5> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [48]. Disponível em: <http://usda01.library.cornell.edu/usda/current/oilseed-trade/oilseed-trade-12-11-2012.pdf> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [49]. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdreport.aspx?hidReportRetrievalName=BVS&hidReportRetrievalID=705&hidReportRetrievalTemplateID=8> (Acesso 17 Julho de 2012)
- [50]. APA – Agência Portuguesa do Ambiente (2010) *Óleos Alimentares Usados*. Pp
- [51]. Disponível em: http://www.igaot.pt/wp-content/uploads/2009/05/12_IGAOT_oleos-usados.pdf (Acesso 17 Julho de 2012)
- [52]. Martins, S. (2010) *Hidrogenação de óleo vegetal de colza para a produção de biocombustível líquido*. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia para a obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia.
- [53]. Prehaz, J. (2009) *Análise ambiental do processo de hidrogenação e isomerização de óleos vegetais para a produção de 'green diesel'*. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia para a obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia.

- [54]. Martins, M. F. N., Pereira, C. F. P. (2007) *Métodos para determinação das propriedades do Biodiesel e das suas matérias-primas*. Instituto Politécnico de Viseu.
- [55]. Paradela, F. *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 a obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, FCT-UNL.
- [56]. Song, H., Lee, J. S., Hyun, J. C. (2002) *A kinetic model for polystyrene (PS) pyrolysis reaction*. Korean Journal Chemistry Engineering, 19(6), 949-953
- [57]. Lee, C., Cho, Y., Song, P., Kang, Y., Kim, J. Choi, M. (2003) *Effects of temperature distribution on the catalytic pyrolysis of polystyrene waste in a swirling fluidized-bed reactor*. Catalysis Today 453-464.
- [58]. Liu, Y., Qian, J., Wang, J. (1999) *Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction*. Fuel Processing Technology 63 45-55.
- [59]. Chauhan, R. S., Gopinath, S., Razdan, P., Delattre, C., Nirmala, G. S., Natarajan, R. (2007) *Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction yield temperatures*. Waste Management 28 2140-2145.
- [60]. Disponível em: <http://www.iisrp.com/webpolymers/10epdmsep11.pdf> (Acesso a 15 de Agosto de 2012)
- [61]. Brás, D. (2011) *Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos provenientes do Abate de Automóveis*. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- [62]. Aguado, J., Serrano, D. P., San Miguel, G., (2007) *Analysys of products generated from the thermal and catalytic degradation of pure and waste polyolefins using Py-GC/MS*. Journal Polym Environ 15:107-118
- [63]. Abbas-Abadi, M. S., Haghghi, M. N., Yeganeh, H. (2012) *Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor*. Fuel Processing Technology
- [64]. Tekin, K., Akalin, M. K., Kadi, Ç., Karagöz, S. (2012) *Catalytic degradation of waste polypropylene by pyrolysis*. Journal of the Energy Institute vol. 85 n°3 150-155.
- [65]. De Marco, I., Caballero, B. M., López, A., Laresgoiti, M. F., Torres, A., Chomón, M. J. (2008) *Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 384-391.
- [66]. De Marco, I., Caballero, B., Torres, A., Laresgoiti, M. F., Chomon, M. J., Cabrero, M. A. (2002) *Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis*. Journal Chem Technol Biotechnol 0268-2575/2002
- [67]. López, A., Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A. (2009) *Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition*. Waste Management 30 620-627.
- [68]. Miranda, M. (2009) *Reciclagem termoquímica de resíduos de plásticos e de pneus por pirólise*. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.
- [69]. Onwudili, J. A., Insura, N., Williams, P. T. (2009) *Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 86 293-303.

- [70]. Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., Antonakou, E. V. (2007) *Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PE)*. Journal of Hazardous Materials 149 536-542
- [71]. Lourenço, M., E., V., Januário, M., I., N. (2008) *Culturas Energéticas e Desenvolvimento Rural*. Universidade de Évora, pp 301-321.
- [72]. Graça, Cristina. (2010) *Determinação do índice de iodo a partir da composição dos óleos*. Dissertação apresentada à universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Química.
- [73]. Welch, Holme & Clark CO., INC., *Typical Fatty Acid Composition of Various Vegetable Oils*.
- [74]. United States Department of Agriculture. Foreign Agriculture Service (2011) *Oilseeds: World Market and Trade*. Circular Series. USA.
- [75]. Bielansky, P., Reichhold, A., Schönberger, C. (2010) *Catalytic cracking of rapessed oil to high octane gasoline and olefins*. Chemical Engineering and Processing 49 873-880.
- [76]. Lima, D.G., Soares, V. C. D., Ribeiro, E. B., Carvalho, D. A., Cardoso, E. C. V., Rassi, F. C., Mundim, K. C., Rubim, J. C., Suarez, P. A. Z. (2003) *Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 987-996.
- [77]. Junming, X., Jianchun, J., Yanju, L., Jie, C. (2009) *Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils*. Bioresource Technology 100 4867-4870.
- [78]. Wiggers, V. R., Meier, H. F. Wisniewski, A., Chivanga Barros, A. A., Wolf Maciel, M. R. (2009) *Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study*. Bioresource Technology 100 6570-6577.
- [79]. Lappi, H., Alén, R. (2010) *Pyrolysis of vegetable oil soaps – Palm, Olive, rapeseed and castor oil*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 91 154-158.
- [80]. Biswas, S., Mohanty, P., Sharma, D. K. (2012) *Studies on synergism in the cracking and co-cracking of jatropa oil, vacuum residue and high density polyethylene: Kinetic analysis*. Fuel Processing Technology 106 673-683.
- [81]. Aboulkas, A., El Harfi, K., El Bouadili, A., Ben Chanâa M., Mokhlisse, A. (2007) *Pyrolysis kinetics of polypropylene, Morocco oil shale and their mixture*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89, 203-209.
- [82]. Aboulkas, A., Makayssi, T., Bilali, L., El harfi, K., Nasifiyine, M., Benchanaa, M. (2012) *Co-pyrolysis of oil shale and plastics: Influence of pyrolysis parameters on the product yields*. Fuel Processing Technology 96 209-213.
- [83]. Seung-Soo, K., Jinsoo, K., Jong-Ki, J., Young-Kwon, P., Chan-Jin, P. (2012) *Non-isothermal pyrolysis of the mixtures of waste automobile lubricating oil and polystyrene in a stirred batch reactor*. Renewable energy 1-7.
- [84]. Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A. M., Gulyertlu, I., Cabrita, I. (2008) *Study of thr slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 392-398.
- [85]. Pinto, F., Martins, S., Gonçalves, M., Costa, P., Gulyurtlu, I., Alves, A., Mendes, B. (2012). *Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals*. Applied Energy 102 272-282.
- [86]. Wiley, J. (1989). *IP59 Density and relative density, IP standards for petroleum and its products*. Volume 1, The Institute of Petroleum, London.

8. Anexos

8.1. Cromatograma da fração “leve” do ensaio de óleo de colza e EPDM



8.2. Cromatograma da fração “pesada” do ensaio de óleo de colza e EPDM

